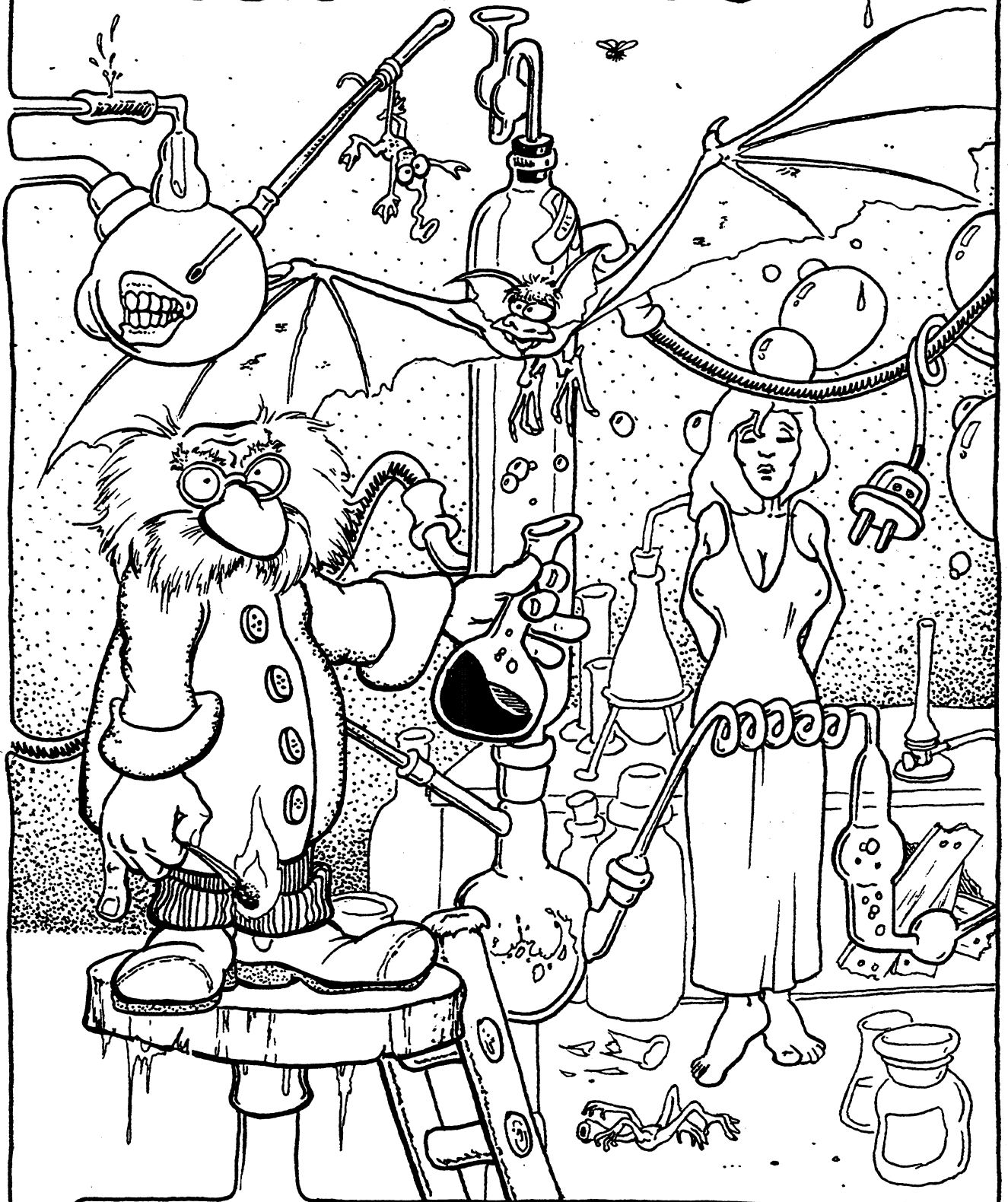


SKRIPTUM



ZUR ÖSTERR. CHEMIE - OLYMPIADE

Schöppmann 5

ÖSTERREICHISCHE CHEMIEOLYMPIADE

A L L G E M E I N E C H E M I E

VERFASSER:

Dr. Heiner Zechmann - Kärnten

Dr. Edith Jarisch (Kapitel 4.) - Wien

Dr. Richard Lang (Kapitel 7. und 10.) - Steiermark

A Allgemeine Chemie

=====

1. Grundlagen der Stöchiometrie

1. 1. Atommasse, Mol, Formel-Berechnungen
1. 2. Grundgesetze - Reaktionsgleichungen - Umsatzberechnungen

2. Gasgesetze

2. 1. Allgemeines Gasgesetz
2. 2. Dalton-Gesetz der Partialdrucke
2. 3. Grundlagen der Kinetik

3. Lösungen

3. 1. Ein- und zweiphasige Lösungen
3. 2. Konzentrationsangaben von Lösungen
3. 3. Kolligative Eigenschaften von Lösungen

4. Atome - Ionen - Moleküle

4. 1. Bausteine der Atome
4. 2. Spektrum des H-Atoms - Seriengesetz
4. 3. Elektronenkonfiguration und Periodensystem
4. 4. Ionisierungsenergie - Elektronenaffinität - Elektronegativität
4. 5. Ionenbindung - kovalente Bindung - metallische Bindung
4. 6. VSEPR-Modell - Molekülgeometrie
4. 7. Dipolmoleküle - H-Brücken - London-Kräfte

5. Reaktionstypen

5. 1. Spaltung von Bindungen - ionische und radikalische Reaktionen
5. 2. Redox-Reaktionen
5. 3. Säure-Base-Reaktionen
5. 4. Komplex-Reaktionen

6. Energieumsatz bei chemischen Reaktionen

6. 1. Die Enthalpie H
6. 2. Die Entropie S
6. 3. Die Gleichung von Gibbs-Helmholtz

7. Chemisches Gleichgewicht

7. 1. Definition - MWG - Prinzip von Le Chatelier
7. 2. Gasgleichgewichte - homogene und mit fester Phase
7. 3. Protolyse-Gleichgewichte und pH-Wert
7. 4. Löslichkeitsprodukt

8. Elektrochemie

8. 1. Elektrische Einheiten - Ohmsches Gesetz
8. 2. Elektrolyse - Faraday-Gesetze
8. 3. Galvanische Zellen - Spannungsreihe
8. 4. Die Konzentrationsabhängigkeit des Potentials

9. Kernchemie

9. 1. Zerfallsreihen
9. 2. Die Geschwindigkeit des radioaktiven Zerfalls
9. 3. Kernreaktionen

10. Reaktionskinetik

10. 1. Reaktionsgeschwindigkeit und Geschwindigkeitskonstanten
10. 2. Reaktionsordnung
10. 3. Aktivierungsenergie - Katalyse - Beziehung von Arrhenius
10. 4. Enzymkinetik (Grundlagen)

Einige Vorbemerkungen:

Mit diesem Skriptum soll dem Schüler ein knapp gefaßter Abriß der Allgemeinen Chemie als erste Grundlage für die theoretischen Aufgaben der Kurs- und Landeswettbewerbe in die Hand gegeben werden.

Es wurde dabei vorausgesetzt, daß der Schüler die Kenntnisse aus der Chemie-Unterstufe mitbringt und darüber hinaus so viel Interesse für Chemie aufbringt, daß er eine Abrundung seiner Stoffkenntnisse in den Lehrbüchern sucht.

Die Hilfe des Lehrers wird selbstverständlich immer wieder vonnöten sein.

Grundlegende Kapitel wurden sehr knapp gefaßt, in den AHS-Büchern weniger vertretene Kapitel wurden z. T. etwas ausführlicher behandelt.

Dabei wurde manchmal bewußt vereinfacht und auch Ableitungen wurden meist vermieden, um den Rahmen des Skriptums nicht zu sprengen; es wird auf die Literaturliste am Ende des Skriptums verwiesen. Das mathematische Niveau wurde nicht allzu hoch angesetzt, um auch jüngeren Schülern den Einstieg zu ermöglichen; mathematisch schwierige Abhandlungen mögen der individuellen Einstellung und Betreuung sowie dem Vorbereitungskurs des Bundeswettbewerbes vorbehalten bleiben.

Um Verbesserungsvorschläge und Fehler-Mitteilungen im Hinblick auf eine Neuauflage bittet das Autorenteam.

1. Grundlagen der Stöchiometrie
=====

(Stöchiometrie = Mengenberechnungen)

1. 1. Atommasse, Mol, Formel-Berechnungen

Atome sind chemisch nicht mehr weiter zerlegbare Teilchen. Gleichartige Atome (grob gesagt) bilden ein Element (Kurzbezeichnung: "Symbol"). In Molekülen (kleine, chemisch zerlegbare Teilchen) oder Gitterstrukturen miteinander verbundene verschiedene Atome ergeben eine chemische Verbindung (Kurzbezeichnung durch die "Formel").

Wegen der geringen Masse einzelner Atome verwendet man eine eigene Atommasseneinheit "u". Die Größe dieser Einheit ist wie folgt definiert: $1 \text{ u} = \frac{1}{12}$ der Masse eines bestimmten Kohlenstoff-Atoms

(des Kohlenstoff-Atoms $^{12}_6\text{C}$)

Atommassen können dem Periodensystem (PSE) entnommen werden.

Den Umrechnungsfaktor zwischen der Atommasseneinheit und Gramm bildet die Avogadro-Zahl (= Loschmidt-Zahl)

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$$

$$1 \text{ g} = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ u}$$

Daraus ergibt sich, daß x Gramme eines Stoffes, dessen Einzelteilchen die Masse x u hat, stets $6,022 \cdot 10^{23}$ solcher Einzelteilchen enthält. Eine solche Stoffmenge aus $6,022 \cdot 10^{23}$ Stoff-Einheiten nennt man "1 mol", egal ob es sich um einen aus Molekülen aufgebauten (meist leicht flüchtigen) Stoff oder um eine Gitter-Substanz (z. B. ein Salz) handelt: Ein Mol eines Stoffes enthält N_A chemische Einheiten (das sind Atome oder Moleküle oder charakteristische Gitterausschnitte) des betreffenden Stoffes. Ein Mol eines reinen Stoffes ist soviele Gramm des Stoffes, wie seine Formelmasse (z. B. Molekülmasse) in u angibt.

Am Beispiel des Gases Kohlendioxid:

Formel: CO_2 ; d. h. das Molekül besteht aus einem Kohlenstoff- und zwei Sauerstoff-Atomen.

Molekülmasse (ergibt sich aus der Summe der üblicherweise gerundeten Atommassen): $12 + 2 \cdot 16 = 44 \text{ u}$

oder in Gramm umgerechnet $= \frac{44}{6,022 \cdot 10^{23}} = 7,3 \cdot 10^{-23} \text{ g}$

"1 mol Kohlendioxid" ist dementsprechend 44 g CO_2 (bestehend aus 1 mol C-Atome = 12 g und 2 mol O-Atome = 32 g) oder man sagt, die molare Masse von Kohlendioxid ist $44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Aufzupassen ist beispielsweise bei Sauerstoff:

"1 mol Sauerstoff" bezeichnet üblicherweise nicht 1 mol O-Atome sondern 1 mol zweiatomige Moleküle O_2 (die Form, in der elementarer Sauerstoff in der Natur anzutreffen ist) = $2 \cdot 16 = 32 \text{ g}$.

Am Beispiel von Aluminiumoxid (Korund):

Formel: Al_2O_3 (keine Molekülformel, sondern man spricht von einer Formeleinheit); d. h. das Gitter eines Korundkristalles wird von Aluminium und Sauerstoff im Atomverhältnis $2 : 3$ aufgebaut.

Molare Masse: $2 \cdot 27 + 3 \cdot 16 = 102 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Zusatzfrage: Wieviel Prozent (Massenprozent) Aluminium enthält reiner Korund?

1 mol Al_2O_3 enthält 54 g Al , das sind $\frac{54 \cdot 100}{102} = 52,94 \% \text{ Al}$.

Umgekehrt kann aus den Prozentsätzen der Elemente in einer Verbindung eine Formel erstellt werden.

Beispiel: Die quantitative Analyse einer Verbindung ergibt die Werte $40,0 \% \text{ C}$, $6,67 \% \text{ H}$, der Rest ist Sauerstoff (d. h. 100 g der Verbindung bestehen aus 40 g C , $6,67 \text{ g H}$ und $53,33 \text{ g O}$). Dieses Verhältnis kann man in "g" oder auch in "u" (d. h. für Einzelatome) auffassen. Durch Division dieses Massenverhältnisses durch die Einzelmassen der Atome erhält man das Atomverhältnis:

$$\frac{40,00}{12} : \frac{6,67}{1} : \frac{53,33}{16} = 3,33 : 6,67 : 3,33 = 1 : 2 : 1$$

(ganze Zahlen erhält man meist durch Division durch die kleinste Zahl)

Die Formel könnte also CH_2O (das wäre Methanal) lauten, kann aber ebenso ein Vielfaches davon sein:

$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ (Essigsäure), $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ (z. B. Milchsäure), $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (z.B. Traubenzucker).

Zur Festlegung der Formel ist daher noch ein weiteres Experiment, nämlich eine Molekülmassenbestimmung notwendig: Wenn die Molekülmasse beispielsweise 90 u beträgt, so errechnet sich die Formel $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$. (In der organischen Chemie spielt aber auch noch die räumliche Anordnung der Atome = Struktur eine große Rolle!) Bei Gittersubstanzen sind derartige Vielfache natürlich sinnlos!

1. 2. Grundgesetze - Reaktionsgleichungen - Umsatzberechnungen

Von den 3 chemischen Grundgesetzen seien die beiden ersten genannt.

1. Gesetz = Satz von der Erhaltung der Masse:

Bei einer chemischen Reaktion ändert sich die Gesamtmasse der beteiligten Stoffe nicht.

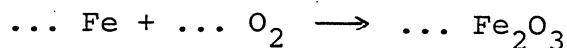
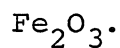
2. Gesetz = Gesetz der konstanten Massenverhältnisse:

Die Mengen der miteinander reagierenden Stoffe stehen in einem für die betreffende Reaktion charakteristischen und konstanten Verhältnis.

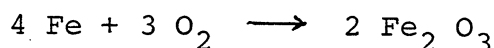
Aufstellen einer Reaktionsgleichung:

Die chemische Gleichung gibt Ausgangsstoffe (Reaktanden) und Endstoffe (Produkte) an; sie hat aber auch eine quantitative Aussage und bildet daher die Grundlage für Mengenberechnungen.

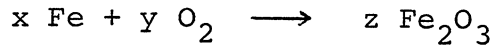
Beispiel: Beim "Rosten" von Eisen entsteht das Eisenoxid



Links bzw. rechts des Pfeiles sollen gleiche Massen sein (1. Gesetz). Zur Ermittlung der Koeffizienten (Zahlen vor der Formel) hilft es oft, bei der kompliziertesten Formel (beim Element mit dem höchsten Index = tiefgestellte Zahl) das kleinste gemeinsame Vielfache festzustellen: im Beispiel $3 \cdot 2$ bzw. $2 \cdot 3$ 0.



Man stellt also eine Gleichung mit etwas Fingerspitzengefühl auf, kann sich aber auch der Faktorenrechnung bedienen, die hier nur kurz angedeutet werden soll:



Für Fe gilt: $1x = 2z$

Für O gilt: $2y = 3z$

Wenn man $x = 1$ setzt, folgt daraus

$$z = \frac{1}{2}$$

$$\text{und } y = \frac{3}{4}$$

Durch Multiplikation mit 4 erhält man die ganzen Zahlen $x = 4$, $z = 2$ und $y = 3$.

Diese Methode wird meist erst bei komplizierten Gleichungen verwendet.

Durch die vollständige Gleichung sind die Verhältnisse, in denen die Stoffe miteinander reagieren festgelegt (2. Gesetz). Für die quantitative Betrachtung kann die Gleichung "atomar" ("4 Atome Eisen reagieren mit 3 Molekülen Sauerstoff.....") oder in beliebigen Vielfachen davon (mol, kmol u. a.) aufgefaßt werden. Für die praktische Arbeit im Labor ist die Berechnung von molaren Ansätzen am gängigsten. Obige Gleichung bedeutet daher auch:

4 mol Fe (= 4 · 56 = 224 g Fe) reagieren mit 3 mol O₂
(= 3 · 32 g) zu 2 mol Fe₂O₃ (= 2 · 160 g).

Das direkt aus der Gleichung ablesbare Teilchenverhältnis kann man also mit Hilfe des PSE in das Massenverhältnis der beteiligten Stoffe umwandeln.

Mittels Schlußrechnung oder Aufstellung einer Proportion läßt sich aus dem obigen Verhältnis jede beliebige Massenberechnung durchführen.

z.B.: Wieviel Fe₂O₃ entsteht bei der vollständigen Oxidation von 100 g Fe ?

$$224 : 320 = 100 : x$$

$$x = 143 \text{ g Fe}_2\text{O}_3$$

Übungsaufgaben:

1. Wieviel ml ($\approx \text{cm}^3$) 96 %ige Schwefelsäure H_2SO_4 (Dichte $\rho = 1,84 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) sind notwendig, um 1 Liter einer verdünnten Schwefelsäure herzustellen, die 1 mol H_2SO_4 pro Liter enthalten soll?
Lösung: 55, 5 ml H_2SO_4
2. Geben Sie die Masse eines Sauerstoff-Moleküls in kg an.
3. Welches Eisenerz ist hochwertiger: Magnetit Fe_3O_4 oder Hämatit Fe_2O_3 ?
Lösung: Magnetit mit 72,4 % Fe (Hämatit: 70,0 % Fe)
4. Eine Verbindung (Gittersubstanz) enthält 68,4 % Cr und 31,6 % O. Erstellen Sie die Formel.
5. Die quantitative Analyse einer Flüssigkeit ergab die Werte 92,3 % C und 7,7 % H. Eine Molekülmassenbestimmung lieferte den Wert 78 u. Wie lautet die Formel?
Lösung: C_6H_6 (Benzol)
6. Wie lautet die Reaktionsgleichung für das Verbrennen von Octan C_8H_{18} (es entstehen CO_2 und H_2O)?
7. Erstellen Sie die Gleichung für die Redox-Reaktion von Aluminium mit Fe_3O_4 (Produkte sind Fe und Al_2O_3).
Wieviel Aluminium wird für die Reduktion von 100 g Fe_3O_4 benötigt?
Lösung: 31 g Al
8. Wieviel Tonnen SO_2 entstehen beim Rösten von 10 t Pyrit? (FeS_2 wird mit Luft-Sauerstoff erhitzt und zu Fe_2O_3 und Schwefeldioxid SO_2 umgesetzt).
Lösung: 10,7 t SO_2

2. Gasgesetze
=====

2. 1. Allgemeines Gasgesetz

Zustandsgrößen für gasförmige Substanzen (inkl. Einheit):

Volumen V m^3

Druck p Newton pro Quadratmeter ($\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$) =
Pascal (Pa)

1 bar = 10^5 Pa

Alt: 1 atm (= 760 mm Hg oder Torr) =
1,01325 bar

(Für Näherungsrechnungen gilt: 1 atm =
1 bar)

Temperatur t °C (0°C = 273,15 K)
Temperatur T K (T = 273,15 + t)

Bei genügend niedrigem Druck und bei hohen Temperaturen (die vom Siedepunkt des Gases deutlich entfernt sind) kann von einem idealen Gas gesprochen werden: Eigenvolumen der Gasteilchen und Anziehungskräfte zwischen ihnen können vernachlässigt werden. p, T und V zeigen dabei untereinander Beziehungen, die für alle idealen Gase gleich sind.

1. Gesetz von Boyle-Mariotte:

Für isotherme Vorgänge (= bei konst. Temperatur) gilt
 $p \cdot V = \text{konst.}$ oder $p_1 \cdot V_1 = p_2 \cdot V_2$

2. Gesetz von Gay-Lussac:

Für isobare Vorgänge (= bei konst. Druck) gilt

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

bzw. wenn man von $T_1 = 0^\circ\text{C}$ ausgeht: $V_2 = \frac{V_1 \cdot T_2}{273}$

(d.h. eine Temperaturänderung von 1°C bewirkt eine Volumsänderung um $\frac{1}{273}$)

3. Analog gilt für isochore Vorgänge (= bei konst. Volumen)

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}$$

Aus obigen Gasgesetzen leitet sich die "Allgemeine Zustandsgleichung für ideale Gase" ab:

$$\underline{\underline{p \cdot V = nRT}}$$

n = Anzahl der Mole

R = Gaskonstante (Wert bei Verwendung der SI-Einheiten m^3 , Pa und K : $8,3144 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Damit in direktem Zusammenhang steht der Satz von Avogadro: Gleiche Volumina verschiedener Gase enthalten (bei gleichem Druck und gleicher Temperatur) gleich viel Moleküle.

Von praktischem Interesse ist dabei das Molvolumen ($= N_A$ Moleküle eines beliebigen Gases) bei 0°C und Luftdruck $1,013 \text{ bar}$ (= "Normalbedingungen"): $22,4 \text{ Liter}$ (Wert aus der obigen Gasgleichung ermittelt; experimentelle Werte der realen Gase liegen meist etwas niedriger).

Beispiel 1:

Eine bestimmte Menge des Edelgases Neon nimmt bei 100°C ein Volumen von 200 ml ein. Ermitteln Sie das Volumen bei gleichem Druck und 0°C .

Lösung: Isobare Volumsverminderung

$$V_2 = \frac{V_1 \cdot T_2}{T_1} = \frac{200 \cdot 273}{373} = 146 \text{ ml}$$

Beispiel 2:

Bei einer Reaktion entsteht Chlorgas (Cl_2). Bei einer Temperatur von 24°C und einem Druck von $1,7 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ wurden 45 l Cl_2 gemessen. Wieviel Gramm Chlor sind entstanden?

Lösung: $p \cdot V = nRT$ Volumen in m^3 einsetzen!

$$\begin{aligned} \text{Anzahl der Mole } n &= \frac{\text{Masse } m}{\text{molare Masse } M} \\ pV &= \frac{m}{M} RT \\ m &= \frac{pV \cdot M}{RT} = \frac{1,7 \cdot 10^5 \cdot 0,045 \cdot 71}{8,3144 \cdot 297,15} = 220 \text{ g Cl}_2 \end{aligned}$$

2. 2. Dalton-Gesetz der Partialdrucke

Der Gesamtdruck einer Gasmischung ist gleich der Summe aus den Partialdrucken der Komponenten. (Als Partialdruck einer Komponente der Gasmischung bezeichnet man den Druck, den diese Komponente ausüben würde, wenn sie allein den Raum einnähme, den das gesamte Gasgemisch einnimmt.)

Beispiel: Ein 200 ml Gefäß enthielt Sauerstoff bei einem Druck von 200 mbar und ein zweites Gefäß von 300 ml Volumen war mit Stickstoff mit einem Druck von 100 mbar gefüllt. Beide Gefäße wurden so verbunden, daß jedes der beiden Gase das Gesamtvolumen ausfüllen konnte. Welchen Partialdruck besaß nun jedes der beiden Gase und welcher Gesamtdruck resultierte?

Lösung: Gesamtvolumen = 500 ml

$$p_{\text{Partial}} = p_{\text{Anfang}} \cdot \frac{V_{\text{Anfang}}}{V_{\text{Gesamt}}}$$

$$p_{\text{O}_2} = 200 \cdot \frac{200}{500} = 80 \text{ mbar}$$

$$p_{\text{N}_2} = 100 \cdot \frac{300}{500} = 60 \text{ mbar}$$

Gesamtdruck = 140 mbar

2. 3. Grundlagen der Kinetik

Der vorangehende Abschnitt wurde nach den Gesetzen der Thermodynamik behandelt ("Die Thermodynamik befaßt sich mit den Gesetzen, welche die makroskopisch feststellbaren Größen der stofflichen Zustände miteinander verbinden."). Weitere Grundlagen der Thermodynamik werden in diesem Skriptum noch abzuhandeln sein.

Die Erklärung für diese Gasgesetze wird durch die statistische Überlegungen einbeziehende kinetische Gastheorie geliefert. Diese Theorie macht folgende Annahmen: Gase setzen sich aus Einzelatomen oder Molekülen zusammen, die als Punktobjekte angesehen werden können. Ihre Abstände untereinander sind sehr groß. Die Teilchen befinden sich im Zustand ständiger ungeordneter Bewegung. Sie stoßen gegen die Wände des Behälters und auch untereinander zusammen, wobei diese Stöße elastisch sind, d. h. daß dabei keine Energie verloren geht.

Erklärung des Druckes durch die kinetische Gastheorie: Der Druck ergibt sich aus der Impulsänderung der auf die Gefäßwand stoßenden und zurückprallenden Gasteilchen. Die Definition für den Druck lautet bekanntlich "Kraft pro Flächeneinheit", wobei die Kraft ja die Änderung des Impulses mit der Zeit ist; wenn man sowohl die Kraft als auch die Fläche mit der Größe "Länge" multipliziert, ergibt sich die Druck-Definition "Energie pro Volumen".

Aus der Anzahl der Stöße und der Impulsänderung läßt sich (was hier nicht im Detail gezeigt werden soll) ableiten, daß eine unmittelbare Beziehung zwischen der Temperatur eines Gases und der Translationsenergie (kinet. Energie) E der Gasteilchen besteht. Es gilt dann für ein Mol eines

Gases:

$$E = \frac{m v^2}{2} = \frac{3}{2} RT$$

Bezieht man sich nun auf ein Teilchen (indem man durch N_A dividiert) und führt für den Quotienten R/N_A die Boltzmann'sche Konstante k ein, so erhält man

$E = \frac{3}{2} kT$, woraus erkennbar wird, daß Wärme eine Art von Bewegung ist bzw. die Temperatur ein Maß für die Bewegung der Moleküle ist.

Die Wärmemenge, die zur Erwärmung eines Stoffes um 1°C erforderlich ist, nennt man Wärmekapazität. Wenn man sich dabei auf 1 mol des Stoffes bezieht, so spricht man von der "molaren Wärmekapazität". Molare Wärmekapazitäten werden meist für konstanten Druck angegeben (Größenzeichen: C_p) und können Tabellenwerken entnommen werden. Die zugeführte Wärme erhöht die Geschwindigkeit der Teilchen, also die Translationsenergie; bei mehratomigen Gasmolekülen wird auch die Rotations- und Schwingungsenergie erhöht.

Beispiel:

Wie hoch muß die Temperatur von Argon sein, wenn die mittlere Geschwindigkeit der Atome gleich groß sein soll wie die von Helium bei 300 K?

Lösung: $\frac{mv^2}{2} = \frac{3}{2} RT \quad T = \frac{v^2 \cdot m}{3R}$

v soll bei beiden Gasen gleich sein, $3R$ ist konstant. Da Ar-Atome (40 u) eine um das Zehnfache größere Masse haben als He-Atome (4u), muß die Temperatur zehnmal so hoch sein: 3000 K.

Übungsaufgaben:

1. Berechnen Sie die Dichte (in g/l) von Kohlenmonoxid bei 20°C und Luftdruck (1,013 bar).

Lösung: 1,16 g/l

2. Um das Wievielfache ist die Dichte von SO_2 größer als die von CH_4 ?

Lösung: 4-fach

3. In einem Behälter befinden sich gleichzeitig H_2 -, N_2 - und O_2 -Moleküle. In welchem Verhältnis zueinander stehen die mittleren Geschwindigkeiten der Moleküle? (Wie groß ist die mittlere Geschwindigkeit der H_2 -Moleküle, wenn die Geschwindigkeit der O_2 -Moleküle $500 \text{ m} \cdot \text{sec}^{-1}$ beträgt ?)

Lösung: $1 : 0,27 : 0,25$ ($2000 \text{ m} \cdot \text{sec}^{-1}$)

4. Die quantitative Analyse eines Gases ergab die Werte $80,0 \% C$ und $20,0 \% H$. Bei Normalbedingungen wurde außerdem die Masse von 100 ml des Gases mit $0,134 \text{ g}$ ermittelt. Gesucht ist die Formel des Gases.

Lösung: C_2H_6

5. Im Gaswerk soll der Heizwert des erzeugten Gases bestimmt werden. Bei $18^\circ C$ und einem Druck von $0,9 \text{ bar}$ werden $4,2 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-3}$ gemessen. Wie hoch ist der Heizwert bei $0^\circ C$ und $1,01 \text{ bar}$?

Lösung: $5,02 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-3}$

6. Bei einer Bromierung mit Br_2 wird vor der Reaktion eine Temperatur von $90^\circ C$, ein Druck von $0,97 \text{ bar}$ und ein Volumen von $4,8 \text{ l}$ gemessen. Nach der Reaktion wird bei $104^\circ C$ und gleichgebliebenem Druck ein Volumen von $2,1 \text{ l}$ gemessen. Wieviel g Brom wurden bei der Reaktion umgesetzt?

Lösung: $14,3 \text{ g } Br_2$

7. Die Analyse einer Aluminium-Zink-Legierung erfolgt durch Versetzen einer gewogenen Probe mit überschüssiger Salzsäure und Auffangen des entwickelten Wasserstoffs über Wasser. Berechnen Sie, wieviel Prozent Al eine Legierungsprobe enthält, von der $0,220 \text{ g}$ ein Gasvolumen von 205 ml ergibt, gemessen über Wasser von 297 K bei einem Luftdruck von 984 mbar .

Beachte: Von Interesse ist natürlich die trockene H_2 -Menge, d. h. es muß der im Gasraum vorhandene Wasserdampf berücksichtigt werden. (Aus Tabellenwerken kann entommen werden: Dampfdruck von Wasser bei $297 \text{ K} = 30 \text{ mbar}$)

Lösung: $51,4 \% Al$

3. Lösungen
=====

3. 1. Ein- und zweiphasige Lösungen

Begriff "Phase": Eine Phase ist ein Teil eines Systems, der bis in molekulare Bereiche physikalisch homogen (auch noch mikroskopisch einheitlich aussehend) aufgebaut ist.

Beispiele: Eis in Form von Schnee stellt eine Phase dar.

— Eine Zuckerlösung ist ebenfalls einphasig (eine aus 2 Komponenten bestehende Mischphase). Gibt man zu einer Zuckerlösung mehr und mehr Zucker, so wird ab einer gewissen (von der Temperatur abhängigen) Konzentration die Lösung nicht mehr imstande sein, weiteren Zucker zu lösen: die Lösung ist gesättigt. Kühlt man eine heiß-gesättigte Zuckerlösung ab, so beginnt Zucker auszukristallisieren und es entstehen eine feste reine Zuckerphase sowie als wässrige Phase eine Zuckerlösung mit niedrigerem Zuckergehalt (in diesem Gleichgewicht ist die Konzentration der Lösung die "Löslichkeit" von Zucker bei der betreffenden Temperatur); das System besteht jetzt aus 2 Phasen, aber nach wie vor aus 2 Komponenten. — Eine Mischung von Iod, Ether und Wasser besteht aus 3 Komponenten bzw. 2 Phasen, weil Iod durch die Lösungsmittel gelöst wird und Ether mit Wasser praktisch nicht mischbar ist.

Verteilungsgesetz (von Nernst):

Zwischen 2 nicht mischbaren Flüssigkeiten verteilt sich ein gelöster Stoff so, daß das Verhältnis seiner Konzentration in beiden Lösungen konstant ist. Für die Verteilung von Iod zwischen Ether und Wasser hat diese Verteilungskonstante (Verteilungskoeffizient) bei Raumtemperatur den Wert 200, d. h.

$$K = \frac{\text{Konzentration von Iod in Ether}}{\text{Konzentration von Iod in Wasser}} = 200$$

3. 2. Konzentrationsangaben von Lösungen

Die wichtigsten SI-Gehaltsangaben für Mischphasen sind:

a) Die Massenkonzentration ρ^* :

Masse des gelösten Stoffes pro Volumen der Lösung.

Einheit: meist $\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$.

b) Die Volumenkonzentration σ (übliche Angabe bei homogenen Flüssigkeitsgemischen):

Volumen der Komponente pro Volumen der Lösung. Einheit
z. B.: $\text{ml} \cdot \text{l}^{-1}$.

Beispiel: $\sigma(\text{Ethanol, in Wasser}) = 200 \text{ ml} \cdot \text{l}^{-1}$ (oder: 20 %)

c) Die Stoffmengenkonzentration c (wichtigste Gehaltsangabe für den Chemiker):

Menge an gelöstem Stoff pro Volumen der Lösung. Einheit:
 $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$. (Gängige, wen auch nicht korrekte Bezeichnung:
"Molarität")

Beispiel: $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

Umrechnung in Massenkonzentration:

$$\rho^*(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,05 \cdot 98 = 4,9 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$$

d) die Molalität b :

Menge an gelöstem Stoff pro Masse des Lösungsmittels.
Einheit: $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Häufig auch anzutreffen ist die Gehaltsangabe "Massenprozent": Masse an gelöstem Stoff pro 100 Masseinheiten der Lösung.

Beispiel: 20 g NaCl in 80 ml (\approx g) H_2O gelöst ergibt eine 20 %ige Kochsalz-Lösung.

Man beachte, daß alle obigen Angaben, außer der Molalität, sich auf die fertige Lösung beziehen. Das bedeutet, daß bei Herstellung definierter Lösungen nicht eine bestimmte Lösungsmittelmenge zum aufzulösenden Stoff zugegeben wird, sondern daß nach dem Lösen in einem Teil des Lösungsmittels erst auf das bestimmte Volumen aufgefüllt werden kann.

Verdünnen von Lösungen:

Da dabei ja nichts "verloren" geht, gilt:

Volumen 1 \cdot Konzentration 1 = Volumen 2 \cdot Konzentration 2

Beispiel: In welchem Maß muß eine Lösung, die 40 g AgNO_3 pro Liter enthält, verdünnt werden, um eine Konzentration von 16 mg pro ml zu erhalten ?

Lösung: $16 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1} \equiv 16 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$. Man bezieht sich am zweckmäßigsten auf einen Liter:

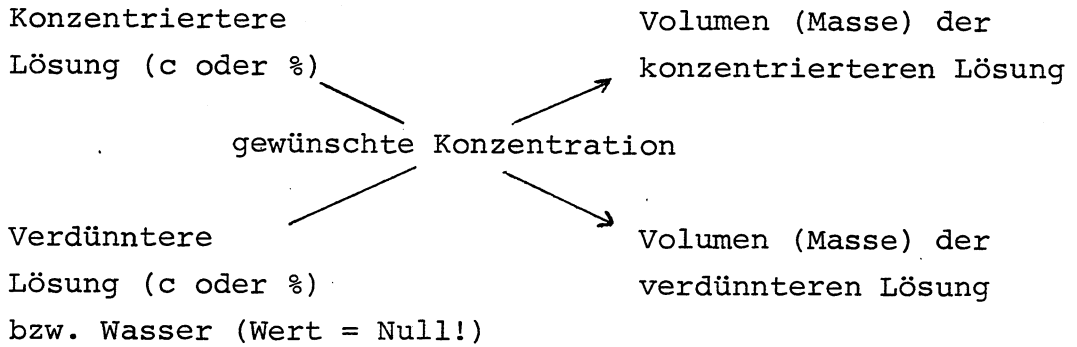
$$1 \cdot 40 = x \cdot 16$$

$x = 2,5$ d. h. jedes beliebige vorgelegte Volumen muß auf das Zweieinhalbfache (Endvolumen der Lösung) verdünnt

werden.

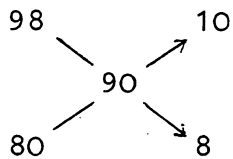
Beispiel für eine "Mischungskreuz":

Wieviel 98 %ige Schwefelsäure muß zu 2 kg 80 %iger Säure zugesetzt werden, um 90 %ige Schwefelsäure zu erhalten ?



Σ = Volumen (Masse) der fertigen Lösung

(Subtraktion in Pfeilrichtung)



Zu 10 Teilen 98 %ige Säure benötigt man 8 Teile 80 %iger Säure.

2 kg 80 %iger Säure erfordern also

$$\frac{10 \cdot 2}{8} = 2,5 \text{ kg der 98 \%igen Säure.}$$

3. 3. Kolligative Eigenschaften von Lösungen

Man versteht darunter Phänomene, die davon abhängen, wieviele Teilchen eines gelösten, nichtflüchtigen Stoffes in der Lösung vorhanden sind, wobei die resultierenden Eigenschaften der Lösung unabhängig von der Art der gelösten Teilchen sind.

a) Erniedrigung des Dampfdruckes:

Wenn ein nichtflüchtiger Stoff gelöst ist, werden seine Teilchen einen Teil der Flüssigkeitsoberfläche besetzen und damit die Verdampfungsneigung des Lösungsmittels vermindern. Dabei gilt das Gesetz von RAOULT

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{n}{n + n_{Lm}}$$

Darin bedeuten:

- p_0 Dampfdruck des reinen Lösungsmittels
 p Dampfdruck der Lösung bei gleicher Temperatur
 n Anzahl Mole des gelösten Stoffes
 n_{Lm} Anzahl Mole des Lösungsmittels

Das rechte Glied

$\frac{n}{n + n_{Lm}}$ wird als Stoffmengenanteil (Molenbruch) bezeichnet.

Durch diese Gleichung eröffnet sich die Möglichkeit einer Molekülmassenbestimmung nichtflüchtiger Stoffe. Da aber Dampfdrucke experimentell nicht bequem erhältlich sind, mißt man lieber Auswirkungen der Dampfdruckerniedrigung:

b) Siedepunktserhöhung ΔT_s :

Siedepunkt = Temperatur, bei der der Dampfdruck der Flüssigkeit den Wert des Außendruckes (z.B. Luftdruck 1,013 bar) erreicht. Eine Dampfdruckerniedrigung durch Auflösen eines festen Stoffes muß daher eine Erhöhung des Siedepunktes zur Folge haben. Diese Siedepunkterhöhung ist in verdünnten Lösungen also proportional der Zahl der gelösten Moleküle bzw. Mole in einer gegebenen Masse Lösungsmittel (man bedient sich der Molalität b als Konzentrationsangabe).

$$\Delta T_s = K_s \cdot b$$

K_s ebullioskopische Konstante (molale Siedepunktserhöhung)
 K_s ist eine Lösungsmittelkonstante und unabhängig von der Art des gelösten Stoffes, wenn man voraussetzt, daß dieser nicht flüchtig und nicht in Ionen dissoziiert ist. K_s von Wasser z. B. hat den Wert von $0,513 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$. Wenn man also 1 mol Rohrzucker (342 g) in 1000 g Wasser löst, siedet diese Lösung bei $100,513^\circ \text{ C}$ (bei Normaldruck; K_s gilt aber auch für abweichende Drucke).

c) Gefrierpunktserniedrigung ΔT_m :

Schmelzpunkt = Temperatur, bei der sich feste und flüssige Phase im Gleichgewicht befinden. Die Dampfdruckerniedrigung bewirkt indirekt die Gefrierpunktserniedrigung. Vereinfachte Erklärung: Wenn ein Lösungsmittel B mit festem B im Gleichgewicht steht und dann ein fester Stoff A in B gelöst wird, so kann nicht mehr jedes Molekül, das auf festes B auftrifft, auf ihm haften bleiben; dadurch wird die Tendenz von B auszu-

kristallisieren vermindert.

$$\Delta T_m = K_m \cdot b$$

K_m kryoskopische Konstante (molale Gefrierpunktserniedrigung)

ΔT_m ist größer als ΔT_s ; K_m von Wasser beispielsweise hat den Wert $1,86 \cdot K \cdot kg \cdot mol^{-1}$.

Beispiel: Eine Lösung enthält 1,500 g Glutaminsäure pro 100 g Wasser. Der Gefrierpunkt der Lösung wurde mit $-0,189^\circ C$ bestimmt.

Wie groß ist die molare Masse der Glutaminsäure ?

$$\text{Molalität } b = \frac{n \text{ (Menge gelöster Stoff in mol)}}{m_{Lm} \text{ (Masse des Lsgm. in kg)}}$$

$$n = \frac{m \text{ (Masse gelöster Stoff in g)}}{M \text{ (molare Masse in g} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}}$$

$$\text{Aus } \Delta T_m = K_m \cdot b \text{ folgt daher } M = \frac{K_m \cdot m}{m_{Lm} \cdot \Delta T_m} = \frac{1,86 \cdot 1,5}{0,1 \cdot 0,189} = 147,6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

d) Osmotischer Druck Π :

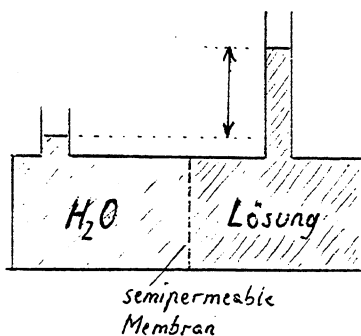
Osmose = Diffusion von Lösungsmittelmolekülen durch eine semipermeable (= halbdurchlässige) Membran, die Lösung und reines Lösungsmittel trennt. Die Diffusion (der Konzentrationsausgleich) wird so lange vor sich gehen, bis sich durch das Einströmen von Lösungsmittel (laufende Verdünnung!) in die Lösung der osmotische Druck aufgebaut hat. Die Osmose kommt durch diesen Gegendruck zum Stillstand: es hat sich ein Gleichgewicht eingestellt.

Für den osmotischen Druck gilt die Gleichung

$$\Pi \cdot V = nRT$$

Man beachte die Übereinstimmung von Gesetzen bei idealen Gasen und verdünnten Lösungen. Die Konstante R hat auch den gleichen Wert wie die Gaskonstante.

Beispiel: 200 mg Cytochrom c wird bei 298 K in genug Wasser aufgelöst, um 10 ml Lösung zu ergeben. Die molare Masse des



Cytochrom c beträgt $12400 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Wie hoch wird die den osmotischen Druck aufbauende Wassersäule in nebenstehend skizzierter Zelle sein?

Lösung:

$$200 \text{ mg} = 0,2 \text{ g} = 1,61 \cdot 10^{-5} \text{ mol Cytochrom c}$$

$$\pi = \frac{nRT}{V} = \frac{1,61 \cdot 10^{-5} \cdot 8,314 \cdot 298}{1 \cdot 10^{-5}} = 3939 \text{ Pa}$$

Aus der Physik ist bekannt, daß ein Druck von 1 bar eine Wassersäule von 10,2 m Höhe trägt. Die errechneten 0,0399 bar entsprechen daher einer Wassersäule mit der Höhe von $0,0399 \cdot 10,2 = 0,41 \text{ m}$ oder 41 cm.

Übungsaufgaben:

1. Ein Liter Wasser, der 2 g Iod enthält, wird mit Kohlenstoffdisulfid (Schwefelkohlenstoff) CS_2 geschüttelt, bis sich das Gleichgewicht zwischen den 2 Phasen eingestellt hat. Wieviel Iod enthält die wässrige Phase nach einmaligem Ausschütteln mit 100 ml CS_2 bzw. wieviel nach dreimaligem Ausschütteln mit je 20 ml CS_2 ? (Der Verteilungskoeffizient K von Iod in $\text{CS}_2/\text{H}_2\text{O}$ beträgt 588.)
Lösung: 0,033 g bzw. 0,00096 g (!) I_2 .
2. Sie mischen 100 ml Salzsäure HCl ($c = 0,01 \text{ mol.l}^{-1}$) und 200 ml Ethansäure CH_3COOH ($c = 0,01 \text{ mol.l}^{-1}$). Wie hoch sind die Konzentrationen der Stoffe in der Mischung?
Lösung: $c(\text{HCl}) = 0,0033 \text{ mol.l}^{-1}$
 $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,0067 \text{ mol.l}^{-1}$
3. Es steht Ihnen eine KCl -Lösung ($c = 0,5 \text{ mol.l}^{-1}$) zur Verfügung. Wieviel Milliliter davon entnehmen Sie, wenn Sie für eine Reaktion 0,035 mol benötigen?
Lösung: 70 ml
4. Sie stellen aus Schwefelsäure H_2SO_4 ($c = 5 \text{ mol.l}^{-1}$) 100 ml Schwefelsäure der Konzentration $c = 0,4 \text{ mol.l}^{-1}$ her, indem Sie die Säure in Wasser einfließen lassen. Wieviel ml Säure gießen Sie zu wieviel ml Wasser?
Lösung: 8 ml H_2SO_4 zu 92 ml H_2O .
5. Bei 28°C hat reines Wasser einen Dampfdruck von 37,80 mbar. Welchen Dampfdruck weist eine wässrige Lösung von Rohrzucker auf, die 68 g $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ in 1 Liter Wasser enthält?
Lösung: 37,66 mbar

6. Kampfer ist für Molekülmassenbestimmungen aufgrund seiner hohen kryoskopischen Konstante ($K_m = 39,7 \text{ K.kg.mol}^{-1}$) sehr gut geeignet. Gesucht ist die molare Masse einer Verbindung, von der 0,140 g gemischt mit 1,0 g Kampfer einen Schmelzpunkt von $147,3^\circ \text{ C}$ ergeben. Der Schmelzpunkt reinen Kampfers beträgt $178,5^\circ \text{ C}$. - Wie lautet die Formel dieser aus C und H bestehenden Verbindung, wenn die Verbrennungsanalyse folgende Werte liefert: 0,2 g der Probe verbrennen zu 0,1011 g H_2O und 0,6914 g CO_2 ?

Lösung: $178 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ (z.B. Anthracen)

(Hinweis: Atommassen exakt einsetzen, nicht runden.)

7. Der osmotische Druck der Lösung eines Polyisobutens in Benzol wurde bestimmt. Bei 298 K beträgt die Steighöhe 2,4 mm, wenn 0,20 g des Kunststoffes in 100 ml Lösung vorliegen. Die Dichte der Lösung beträgt $0,88 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Berechnen Sie die mittlere molare Masse des Polyisobutens.
Lösung: $2,4 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

8. In einer Lösung von 1,008 g Ethanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ in 115,0 ml Benzol liegt der Alkohol teilweise in Form von Doppelmolekülen vor, was auf eine Aneinanderlagerung (Assoziation) aufgrund von H-Brücken zurückzuführen ist. Bei einer Molekülmassenbestimmung ergeben sich hiemit zu hohe Werte: Reines Benzol hat den Schmelzpunkt $5,000^\circ \text{ C}$, die Lösung den Wert $4,125^\circ \text{ C}$. Die Dichte des Benzols ist $0,87 \text{ g.cm}^{-3}$, seine kryoskopische Konstante $K_m = 5,10 \text{ K.kg.mol}^{-1}$. Zu berechnen ist der Assoziationsgrad α für Ethanol in Benzol (bei obiger Temperatur), d. h. der Bruchteil der Gesamtanzahl ursprünglich einfacher Moleküle $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, die im Gleichgewicht als Doppelmoleküle vorliegen.

Lösung: Assoziationsgrad $\alpha = 0,433$ (d. h. 43,3 % sind assoziiert)

4. ATOME - IONEN - MOLEKÜLE

Jede Materie, gleichgültig ob wir sie in unserer Umwelt, den Pflanzen und Tieren und auch in unserem eigenen Organismus finden, oder ob sie im Weltall nachgewiesen wird, besteht aus den gleichen Bausteinen: den massereichen Protonen und Neutronen und den fast masselosen Elektronen. Diese drei "Elementarteilchen" können in vielen unterschiedlichen Anordnungen alle Materie aufbauen.

4.1. Bausteine der Atome

Atome sind die elektrisch neutralen Bausteine der Elemente. Die Atome der verschiedenen Elemente unterscheiden sich vor allem in ihrer Masse, die durch die Kernbausteine Proton und Neutron bedingt ist, und in ihren chemischen Eigenschaften, die von der Anordnung der den Kern umgebenden Elektronen abhängt.

Das Proton und das Neutron nennt man Nukleonen, da sie im Atomkern zu finden sind. Der Atomkern ist daher nicht nur Träger der Atommasse, sondern, da das Proton elektrisch positiv geladen ist, besitzt er auch selbst eine positive Ladung. Der Durchmesser eines Atomkerns ist außerordentlich klein und beträgt etwa 10^{-15} m.

Das Elektron ist der Baustein der Atomhülle, die den Kern wie eine lockere und leichte Wolke umgibt. Elektronen besitzen eine Masse, die etwa nur $1/1836$ stel der Protonenmasse beträgt. Das Elektron ist jedoch elektrisch negativ geladen, wobei die Ladungsgröße gleich der des Protons ist, aber das entgegengesetzte Vorzeichen hat. Deshalb sind Atome stets elektrisch neutral. Ihr Durchmesser beträgt etwa 10^{-10} m.

Teilchen	Nukleonen-Kernbausteine		Hüllenbaustein
	Neutron	Proton	Elektron
Ladung (in A s)	keine Ladung -----	eine positive Ladung $+1,6021 \cdot 10^{-19}$ A s	eine negative Ladung $-1,6021 \cdot 10^{-19}$ A s
Masse (kg)	$1,6749 \cdot 10^{-27}$	$1,6726 \cdot 10^{-27}$	$9,11 \cdot 10^{-31}$
Masse (u)	1,0086	1,0077	—

Die Zahl der Protonen, d.h. die Größe der positiven Kernladung, bestimmt die Art des Elementes. Da man die Elemente nach steigenden Atommassen reihen kann, damit aber auch diese Reihung mit der Zunahme der Protonenzahl im Kern übereinstimmt (es gibt einige Ausnahmen! vgl. Isotope), gibt die Protonenzahl die Stellung des Elementes in dieser Reihe an. Man nennt sie daher auch Ordnungszahl.

$$\text{Ordnungszahl} = \text{Protonenzahl } Z = \text{Kernladungszahl}$$

Die Zahl der Neutronen kann bei gegebener Protonenzahl in gewissen Grenzen unterschiedlich sein. Da die Neutronen fast die gleiche Masse wie die Protonen besitzen, tragen sie ebenfalls entscheidend zur Atommasse bei. Die Summe aus Protonen- und Neutronenzahl nennt man daher Massenzahl.

$$\text{Massenzahl } A = \text{Protonenzahl } Z + \text{Neutronenzahl } N$$

Isotope eines Elementes sind solche Atomsorten ein und desselben Elementes, die sich durch die Zahl der Neutronen unterscheiden. Daher haben Isotope eines Elementes stets die gleiche Ordnungszahl bzw. Protonenzahl, aber unterschiedliche Neutronenzahlen. Überwiegt die Zahl der Neutronen, so kann es bei solchen Elementen auch vorkommen, daß sie wegen der höheren Massenzahlen in der Reihung vertauscht zu finden sind, d.h. daß ein Atom höherer Massezahl und niedrigerer Ordnungszahl, vor einem Atom mit niedrigerer Massezahl aber eben höherer Ordnungszahl zu stehen kommt.

Jedes Atom ist daher durch zwei wichtige Zahlen gekennzeichnet:

Ordnungszahl Z und Massenzahl A.

Wir nennen ein bestimmtes Atom auch ein Nuklid. Um es von anderen Atomsorten zu unterscheiden wird folgende Schreibweise angewendet:

Massenzahl Ordnungszahl	Symbol	Beispiel: ${}^1_1\text{H}$ ${}^2_1\text{H}$ ${}^3_1\text{H}$ Isotope des Wasserstoffes drei Nuklide des Wasserstoffes
----------------------------	--------	--

Die meisten Elemente sind Mischungen verschiedener Nuklide des betreffenden Elementes. Man nennt sie deshalb "Mischelemente". Einige Elemente findet man auch in der Natur nur als "Reinelemente", d.h. sie werden nur aus einem einzigen Nuklid gebildet. Heute ist es aber auch möglich, von allen Elementen künstlich verschiedene Isotope zu erhalten.

Weil die meisten Elemente aus mehreren Isotopen gebildet werden, kann man für das Element keine Massenzahl angeben. Hier bewährt sich die Angabe einer durchschnittlichen Masse. Dazu wählt man (aus historischen Gründen) als Bezugselement den Kohlenstoff.

Kohlenstoffatome können folgende Nuklide sein: ${}^{12}_6\text{C}$, ${}^{13}_6\text{C}$ und ${}^{14}_6\text{C}$. Das weitaus häufigste Nuklid ist mit 98,892% das mit der Massenzahl 12. Dieses Nuklid wurde als Bezugatom gewählt und es wurde damit die "atomare Masseneinheit" u (=unit, engl. Einheit) definiert:

Atomare Masseneinheit:	1 u = 1/12 des ${}^{12}_6\text{C}$
	1 u = $1,6604 \cdot 10^{-27}$ kg

Da nun Kohlenstoff aus den drei Nukliden mit den Massenzahlen 12, 13 und 14 besteht, hat das "durchschnittliche" C-Atom eine Masse von 12,01115 u, während das C-Atom mit der Massenzahl A = 12, die Masse von 12,00000 u besitzt.

Üblicherweise rechnet man nur mit den atomaren Masseneinheiten u, wenn man Vergleiche oder Umsatzberechnungen durchführen muß. Diese Massenangaben sind bei verschiedenen Elementen auch nur mit unterschiedlicher Genauigkeit bekannt, so daß bei einigen Angaben über 5 Dezimalstellen gesichert sind, bei anderen aber nur zwei oder drei.

Bei den Massenangaben in u wird die Zahl der Elektronen nicht weiter berücksichtigt, da ihr Beitrag zur Atommasse verschwindend klein ist. Im Gegensatz zu den Massenzahlen A, die immer nur ganzzahlig sein können, sind die Atommassen bei verschiedenen Isotopen eines Elementes durchaus nicht ganzzahlig. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die "freien" Elementarteilchen Proton und Neutron sich unter Abgabe einer so großen Energiemenge zum Atomkern "verbinden", daß dieser Energiebetrag bereits sich durch einen Masseverlust gemäß der Formel von Einstein $E = m c^2$ (E = Energie in J, m = Masse in kg, c = Lichtgeschwindigkeit in m/s) bemerkbar macht:

Beispiel: Helium besitzt einen Atomkern aus 2 Protonen und 2 Neutronen und deshalb hat der Heliumkern eine geringere Masse als zwei freie Protonen und Neutronen!

Freie Elementarteilchen	Gebundene Elementarteilchen
2 Protonen: 2,01456 u	${}^4_2\text{He}$: 4,000260 u
2 Neutronen: 2,01720 u	
4,03176 u	

Übungsbeispiele:

1. Bestimmen sie Zahl der Neutronen bei folgenden Nukliden: ${}^{24}_{12}\text{Mg}$, ${}^{56}_{26}\text{Fe}$!
2. Schreiben Sie die Formeln für folgende Nuklidangaben: Calcium: A = 40, Z = 20; Uran: A = 235, Z = 92. Wieviele Neutronen besitzen diese Atome?
3. Natrium besteht aus einem Atomkern mit der Masse $3,8173 \cdot 10^{-26}$ kg und 11 Elektronen. Wie groß ist die Gesamtmasse des Natriumatoms? Wieviel Pro-

zent macht die Elektronenmasse aus? Welche Atommasse in u besitzt das Natriumatom?

- Suchen Sie im Periodensystem diejenigen Elemente heraus, bei denen die Reihung nach steigenden Atommassen durchbrochen ist! Können Sie formulieren, welche Angabe über ein Atom die Reihung der Elemente bestimmt?

4.2. Spektrum des H-Atoms - Seriengesetz

Die Aufklärung der Struktur der Atomhülle lieferte auch die ersten Hinweise dafür, daß die chemischen Eigenschaften der Atome mit der Hüllenstruktur zusammenhängen. Das Wasserstoffatom mit $Z = 1$ besitzt auch nur ein Elektron in seiner Atomhülle, daher war an diesem einfachsten Atom die Gesetzmäßigkeit der Hüllenstruktur auch am leichtesten zu untersuchen.

Die Tatsache, daß Licht, welches von Atomen ausgesendet wird, direkten Zugang zur Erforschung der Hüllenstruktur ermöglicht, wurde von Niels Bohr erkannt. Aufgrund seiner Erkenntnisse konnte er auch das erste Atommodell entwerfen. Dieses von den Atomen ausgesendete Licht verwendet man heute, um die Art der Atome in der "Spektralanalyse" zu bestimmen und im Labor geben ja Flammenfärbungen durchaus brauchbare analytische Ergebnisse. Wird dieses Licht durch ein Spektroskop betrachtet, so fällt auf, daß dieses bunte Licht der Flammenfärbung aus vielen einzelnen Linien unterschiedlicher Farbe besteht. Untersucht man genau die Abstände zwischen den Linien beim Spektrum des glühenden Wasserstoffgases (z.B. aus einer elektrischen Entladungsröhre), so läßt sich eine Gesetzmäßigkeit finden. Diese Gesetzmäßigkeit fand um etwa 1880 der Schweizer Balmer. Gedeutet wurde sie vom Dänen Niels Bohr. Später fand man beim Wasserstoff auch im nicht sichtbaren UV- und IR-Bereich (ultraviolett, infrarot) weitere Linien. Diese Liniengruppen werden als "Serien" bezeichnet und folgen dem Seriengesetz:

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

λ = Wellenlänge des Lichts in m
 R_H = Rydbergkonstante $1,0967759 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$
 n, m = ganze, positive Zahlen, wobei gilt $n < m$

Die einzelnen Serien werden durch die Zahl n charakterisiert:

- $n = 1$ Lyman-Serie, liegt im UV
- $n = 2$ Balmer-Serie, liegt mit 4 Linien im sichtbaren Bereich, sonst UV
- $n = 3$ Paschen-Serie, liegt bereits im IR

Seit 1900 weiß man, daß Energie nur "portionenweise" von einem System auf ein anderes übertragen werden kann (Max Planck, Quantentheorie). Dies wird auch aus den Spektrallinien erkennbar, denn einer bestimmten Wellenlänge bzw. Frequenz f des Lichts entspricht eine ganz bestimmte Energieportion, nämlich ein "Lichtquant" oder "Photon":

$$c = \lambda f \quad E = h f$$

c = Lichtgeschwindigkeit = $3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$
 h = Plancksches Wirkungsquantum = $6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
 λ = Wellenlänge, m
 f = Frequenz, s^{-1}
 E = Energie des Lichtquants, J

Da es nur ganz bestimmte Linien gibt, können diese Linien nur durch den Übergang eines Elektrons in der Atomhülle von einem höheren in einen niedrigeren Energiezustand abgegeben werden. Daraus wurde der Schluß gezogen, daß Elektronen innerhalb der Elektronenhülle nicht beliebig verteilt sein können, sondern bestimmte ("diskrete") Energiezustände besetzen. Wird einem Atom in Form von Licht Energie angeboten, so wählt es nur diejenigen Wellenlängen bzw. Frequenzen aus und absorbiert (=verschluckt) sie, die diesen Energiezuständen entsprechen. So erhält man ein "Absorptionsspektrum", welches zu dem "Emissionsspektrum" komplementär ist.

Übungsbeispiele

1. Zeigen Sie, daß die Energie einer blauen Spektrallinie ($f = 6,621 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$) größer ist, als die einer roten ($f = 4,2827 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$)!
2. Berechnen Sie die Energien der ersten 2 Linien der Balmer-Serie in eV ($1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$)!
3. Welche Beobachtung macht man, wenn man die Linien für hohe Zahlen von m für eine Serie berechnen will?

4.3. Elektronenkonfiguration und Periodensystem

Die Entdeckung der Energiezustände in der Atomhülle des Wasserstoffatoms veranlaßte Niels Bohr, das erste Atommodell zu entwerfen. Er nahm an, daß die Elektronen gruppenweise auf konzentrischen Kugelschalen um den Atomkern kreisen (1915). Da Atome mit höheren Ordnungszahlen auch mehr Elektronen besitzen, werden bei diesen Atomen sozusagen viele "Energiezustände" mit Elektronen besetzt, wobei bestimmte Regeln eingehalten werden. Eine theoretische Begründung für diese Regeln konnte zu Beginn der Zwanziger Jahre unseres Jahrhunderts vom Österreicher Wolfgang Pauli gegeben werden. Wir nennen diese Regeln das "Aufbauprinzip der Elektronenhülle". Zu seiner Kennzeichnung werden die Zahlen n (vergleiche Seriengesetz!) als "Hauptquantenzahlen" benötigt, die einen "Hauptenergiezustand" kennzeichnen. Zusätzlich benötigt man die "Nebenquantenzahl" l , die die Zahl der "Unterniveaus" des Hauptenergieniveaus angibt, die "magnetische Quantenzahl" m , die magnetische Eigenschaften charakterisiert und die "Spinquantenzahl" s , die die Eigenrotation des Elektrons kennzeichnet. Alle diese Quantenzahlen stehen miteinander in Zusammenhang, was sich am besten durch ein Strichschema erkennen läßt:

Es gilt allgemein: bei gegebenem n ist $l = n-1, n-2, n-3, \dots, n-3$ bis $n-n$
 bei gegebenem l ist $m = \text{ganzzahlig von } +l \text{ bis } -l$

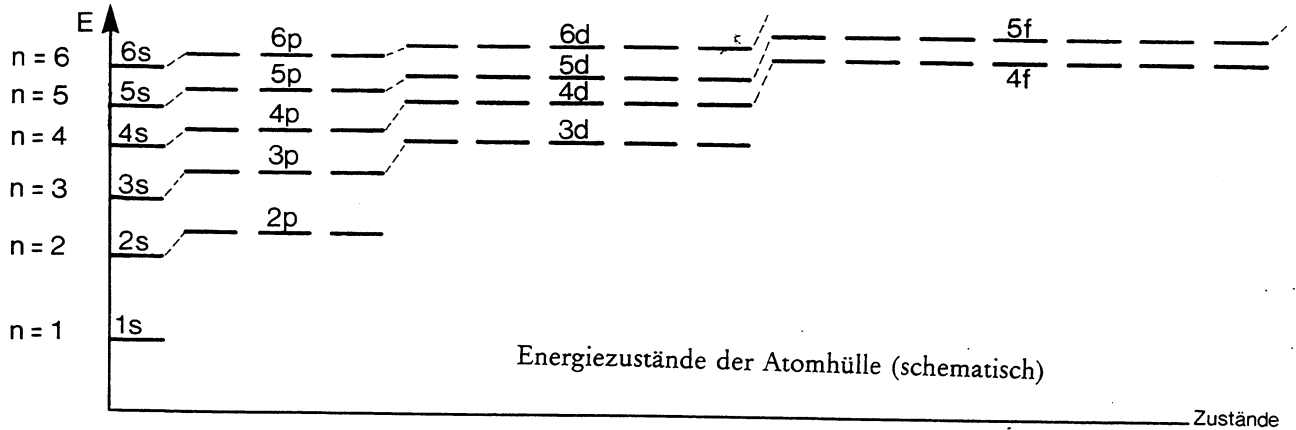
Beispiel:	n	l	m	s	Zahl der Elektronen		
	1	0	0	+1/2 -1/2	2	2	2
	2	1	+1	+1/2 -1/2	2	6	8
			0	+1/2 -1/2	2		
			-1	+1/2 -1/2	2		
		0	0	+1/2 -1/2	2	2	
	3	2	+2	+1/2 -1/2	2	10	18
			+1	+1/2 -1/2	2		
			0	+1/2 -1/2	2		
			-1	+1/2 -1/2	2		
			-2	+1/2 -1/2	2		
		1	+1	+1/2 -1/2	2	6	
			0	+1/2 -1/2	2		
		0	0	+1/2 -1/2	2	2	

Diese Zahlenverteilung ist darauf zurückzuführen, daß die Elektronen sozusagen sich um ihre eigene Achse nur in zwei "Drehrichtungen" (Spineinstellungen) drehen können. Dadurch wird die Zahl der Elektronen für einen Energiezustand, der durch n, l und m gekennzeichnet ist, auf zwei beschränkt. Daraus folgt das "Pauli-Prinzip": In einem Atom gibt es nur solche Elektronen, die sich durch mindestens eine Quantenzahl unterscheiden. Dies erklärt auch die Besetzungsregeln der Atomhülle:

1. Pauli-Prinzip: Ein Energiezustand kann nur mit zwei Elektronen besetzt sein, deren Spin antiparallel (=gegensinnig $1/2$ und $-1/2$) ist.
2. Prinzip vom Minimum der Energie: Im Grundzustand (= energieärmster Zustand) sind auch nur die niedrigsten Energieniveaus besetzt!

3. Regel von Hund: Gibt es in der Atomhülle mehrere gleichartige Energieniveaus (Z.B. die drei m-Zustände zu $l = 1$), so werden solche Niveaus zunächst nur durch Elektronen mit parallelem Spin besetzt.

Gedanklich kann der Aufbau der Elektronenhülle so durchgeführt werden, daß man der Reihe nach die einzelnen Energieniveaus nach den oben genannten Regeln auffüllt. Die Zahl der Elektronen wird durch die Kernladungszahl = Protonenzahl = Ordnungszahl Z bestimmt.



Die Bezeichnung der Energiezustände wird meist durch die aus der Spektroskopie stammenden Linienbezeichnung gewählt:

- s-Zustand sharp (= scharfe Linie)
- p-Zustand principal (= besonders wichtige Liniengruppe)
- d-Zustand diffuse (= unscharfe Linien)

Dabei entsprechen einer Hauptquantenzahl n je nach Größe:

- $n = 1$ ein s-Zustand; $n = 2$ ein s-, drei p-Zustände; $n = 3$ ein s-, drei p-, fünf d-Zustände

Bereits bei der Bestimmung der Zahl der Elektronen, die maximal einer Hauptquantenzahl n zugeordnet werden können, sind die Zahlen 2, 8, 18.... aufgefallen. Sie stimmen mit jener Zahl von Elementen überein, die in den Perioden des "Periodensystems der Elemente" gefunden werden. Deshalb ist die Anordnung der Elemente im Periodensystem eine Folge der Struktur der Atomhüllen. Tatsächlich wurde aber dieses Periodensystem schon etwa 50 Jahre vor der Aufklärung des Atombaus aufgefunden: Ordnet man die Elemente nach steigenden Atommassen, so kehren nach jeweils 8, 18 oder auch 25 Elementen solche wieder, die sich in ihren Eigenschaften an vorhergehende anschließen. Dadurch erhält man System aus Zeilen, den Perioden, und Spalten, den Gruppen. Dabei gilt (nehmen Sie das Periodensystem zur Hand und vergleichen Sie!):

1. Periode	2 Gruppen	zwei Elemente
2. Periode	8 Hauptgruppen	...	acht Elemente (Hauptgruppenelemente)
3. Periode	8 Hauptgruppen	acht Elemente (" " ")
4. Periode	8 Hauptgruppen	acht Elemente (" " ")
		10 Nebengruppen	zehn Elemente (Nebengruppenelemente)
5. Periode	so wie 4. Periode		
6. Periode	8 Hauptgruppen		
		10 Nebengruppen		
		14 Lanthaniden		
7. Periode	8 Hauptgruppen, unvollständig!		
		10 Nebengruppen unvollständig!		
		14 Actiniden		

Die jeweils untereinander stehenden Elemente zeigen große Ähnlichkeiten im chemischen Verhalten, da sie in ihren höheren Energiezuständen jeweils entsprechende Elektronenverteilungen besitzen. Diese Elektronenverteilungen nennt man Elektronenkonfiguration. Sie kann leicht mit Hilfe der Ordnungszahl (= Gesamtzahl der Elektronen!) der Besetzungsregeln der Atomhülle und dem Periodensystem gefunden werden. Dazu verwenden wir Zusammenhänge, die aus dem Strichschema von S. 22 abzuleiten sind:

Maximalzahl der Elektronen für die Hauptquantenzahl $n = 2n^2$:

$$2n^2 = 2 (1 + 3 + 5 + 7 + \dots)$$

s	p	d	f-Zustände
0	1	2	3Werte für die Nebenquantenzahl l
1	3	5	7Anzahl der magnetischen Zustände
2			Anzahl der Elektronen pro Zustand

Die Schreibweise für Elektronenkonfigurationen verwendet die folgende Symbolik:

1. die Hauptquantenzahl n wird mit großen Zahlen angegeben
2. danach folgt der durch die Nebenquantenzahl gekennzeichnete Zustand in der Schreibweise s,p,d,f usw.
3. die Anzahl der Elektronen, die sich in durch s,p,d,f... gekennzeichneten Zuständen befinden, wird als klein geschriebene Hochzahl zu s,p... angegeben.

Beispiel: Wasserstoff: $Z = 1$, nur ein Elektron
 Der niedrigste Energiezustand besitzt $n = 1$, $l = 0$, $m = 0$; daher nur ein s-Zustand mit einem Elektron besetzt.
 $H : 1s^1$

Sauerstoff : $Z = 8$, daher 8 Elektronen
 für $n = 1$ kann es nur 2 Elektronen geben
 für $n = 2$ kann es maximal 8 Elektronen geben, daher befinden sich in $n = 1$ zwei Elektronen, in $n = 2$ die restlichen sechs Elektronen, verteilt auf s- und p-Zustände
 $O : 1s^2 2s^2 2p^4$

Vergleicht man diese Elektronenkonfigurationen, so erkennt man, daß die **höchste** der Hauptquantenzahlen die Periodenzahl angibt, in der das Element steht und die **Anzahl** der Elektronen in den **höchsten s und p-Zuständen** die Hauptgruppennummer.

Vergleichen Sie: H steht in der ersten Periode, daher $1s^1$
 H steht in der ersten Hauptgruppe, daher $1s^{\textcircled{1}}$
 O steht in der zweiten Periode, daher $1s^2 2s^2 2p^4$
 O steht in der 6. Hauptgruppe, daher $1s^2 2s^{\textcircled{2}} 2p^{\textcircled{4}}$

Übungsbeispiele:

1. Suchen Sie im Periodensystem die Elemente, welche durch folgende Elektronenkonfigurationen gekennzeichnet sind:
 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$; $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$; $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$
2. Geben Sie die Elektronenkonfiguration für folgende Atome an: Ne, Ar, N, P, Na, K. Welchen Zusammenhang kann man erkennen?
3. Formulieren Sie die Elektronenkonfigurationen für alle Elemente der 3. Periode!

4.4. Ionisierungsenergie - Elektronenaffinität - Elektronegativität

Spaltet man aus einem Atom ein oder mehrere Elektronen ab, so erhält man ein elektrisch positiv geladenes Ion. Da bei jeder Abspaltung eines Elektrons aus dem elektrisch neutralen Atom Energie aufgewendet werden muß, ist die "Ionisierungsenergie" E_{Ion} stets größer als Null, d.h. sie bekommt ein positives Vorzeichen. Von allen Elektronen eines Atoms lassen sich diejenigen, die sich "weit außen" befinden, also zur höchsten Hauptquantenzahl gehören am leichtesten abspalten. Deshalb haben innerhalb einer Periode die Elemente der 1. Hauptgruppe, die nur s^1 -Elektronen zur höchsten Hauptquantenzahl besitzen, auch die niedrigsten Ionisierungsenergien, während die Elemente der 8. Hauptgruppe, mit den voll aufgefüllten $s^2 p^6$ -Elektronen die höchsten Ionisierungsenergien besitzen. Diese Elemente sind die Edelgase, deren Reaktionsträgheit sogar den Gruppennamen bedingte.

Elektronegativitätswerte der Elemente

(Fett gedruckte Werte wurden mittels der Allred-Rochow-Formel berechnet; kursiv gedruckte nach Pauling abgeschätzt und die restlichen nach Mulliken berechnet)

I	II	III	IV	II	II	II	II	II	II	II	II	III	IV	III	II	I	
H																He	
2,20																	
Li	Be											B	C	N	O	F	
0,97	1,47											2,01	2,50	3,07	3,50	4,10	
<i>0,98</i>	<i>1,57</i>											<i>2,04</i>	<i>2,55</i>	<i>3,04</i>	<i>3,44</i>	<i>3,98</i>	
0,94	1,46											2,01	2,63	2,33	3,17	3,91	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	
1,01	1,23											1,47	1,74	2,06	2,44	2,83	
<i>0,93</i>	<i>1,31</i>											<i>1,61</i>	<i>1,90</i>	<i>2,19</i>	<i>2,58</i>	<i>3,16</i>	
0,93	1,32											1,81	2,44	1,81	2,41	3,00	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	
0,91	1,04	1,20	1,32	1,45	1,56	1,60	1,64	1,70	1,75	1,75	1,66	1,82	2,02	2,20	2,48	2,74	
<i>0,82</i>	<i>1,00</i>	<i>1,36</i>	<i>1,54</i>	<i>1,63</i>	<i>1,66</i>	<i>1,55</i>	<i>1,83</i>	<i>1,88</i>	<i>1,91</i>	<i>1,90</i>	<i>1,65</i>	<i>1,81</i>	<i>2,01</i>	<i>2,18</i>	<i>2,55</i>	<i>2,96</i>	
0,80												1,36	1,49	1,95	1,75	2,23	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	
0,89	0,99	1,11	1,22	1,23	1,30	1,36	1,42	1,45	1,35	1,42	1,46	1,49	1,72	1,82	2,01	2,21	
<i>0,82</i>	<i>0,95</i>	<i>1,22</i>	<i>1,33</i>		<i>2,16</i>			<i>2,28</i>	<i>2,20</i>	<i>1,93</i>	<i>1,69</i>	<i>1,78</i>	<i>1,96</i>	<i>2,05</i>		<i>2,66</i>	
										1,36	1,4	1,80		1,65	2,10	2,56	
Cs	Ba	*	Hf ⁻	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	
0,86	0,97		1,23	1,33	1,40	1,46	1,52	1,55	1,44	1,42	1,44	1,44	1,55	1,67	1,76	1,96	
<i>0,79</i>	<i>0,89</i>				<i>2,36</i>			<i>2,20</i>	<i>2,28</i>	<i>2,54</i>	<i>2,00</i>	<i>2,04</i>	<i>2,33</i>	<i>2,02</i>			
Fr	Ra	**															
0,86	0,97																
		*La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
		1,08	1,06	1,07	1,07	1,07	1,07	1,01	1,11	1,10	1,10	1,10	1,11	1,11	1,06	1,14	
		<i>1,10</i>	<i>1,12</i>	<i>1,13</i>	<i>1,14</i>		<i>1,17</i>		<i>1,20</i>		<i>1,22</i>	<i>1,23</i>	<i>1,24</i>	<i>1,25</i>		<i>1,27</i>	
		**Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md			
		1,00	1,11	1,14	1,22	1,22	1,22										
					<i>1,38</i>	<i>1,36</i>	<i>1,28</i>	← ~1,2 (geschätzt) →									

Die römischen Zahlen der ersten Zeile geben die Oxidationsstufen an.

Ionisierungsenthalpien einiger Elemente

I, II, III, IV usw, sind die 1., 2., 3., 4., Ionisierungsenthalpie angegeben in MJ/mol bei 298 K.

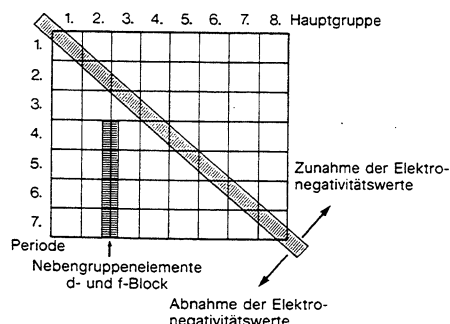
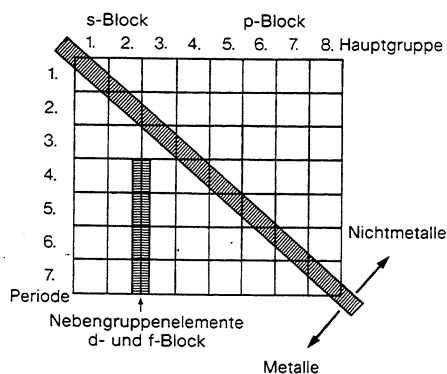
Element	I	II	III	IV	V	VI	VII
1 H	1,318						
2 He	2,379	5,257					
3 Li	0,526	7,305	11,822				
4 Be	0,906	1,763	14,855	21,013			
5 B	0,807	2,433	3,666	25,033	32,834		
6 C	1,093	2,359	4,627	6,229	37,838	47,285	
7 N	1,407	2,862	4,585	7,482	9,452	53,274	64,368
8 O	1,320	3,395	5,307	7,475	10,996	13,333	71,343
9 F	1,687	3,381	6,057	8,414	11,029	15,171	17,874
10 Ne	2,087	3,959	6,128	9,376	12,184	15,245	20,006
11 Na	0,502	4,569	6,919	9,9550	13,356	16,616	20,121
12 Mg	0,744	1,457	7,739	10,547	13,636	18,001	21,710
13 Al	0,584	1,823	2,751	11,584	14,837	18,384	23,302
14 Si	0,793	1,583	3,238	4,352	16,098	19,791	23,259

Atome können nicht nur Elektronen verlieren und so positive Ionen bilden, sie können auch zusätzliche Elektronen in ihre Hülle eingebaut erhalten. In diesem Falle ist die Hülle stärker negativ geladen als der Atomkern positiv, deshalb entsteht ein negatives Ion. Um Elektronen in die Hülle zusätzlich einzubauen ist meist ebenfalls Energie aufzuwenden, nur bei den Atomen der 7. Hauptgruppe ist der Einbau eines Elektrons unter Energieabgabe möglich. Die bei diesen Vorgängen umgesetzte Energie nennt man Elektronenaffinität. Sie wird als diejenige Energie definiert, die angibt wie fest ein oder mehrere Elektronen in einem negativen Ion gebunden sind. So besitzen die Elemente der 7. Hauptgruppe innerhalb einer Periode besonders große Elektronenaffinitäten. Die Edelgase (8. Hauptgruppe) nehmen keine zusätzlichen Elektronen in ihre Hülle auf, da diese Elektronen bereits Energiezustände der nächst höheren Quantenzahlen besetzen müßten. Der dazu notwendige Energieaufwand wird durch chemische Reaktionen nicht mehr zur Verfügung gestellt.

Bildung von positiven Ionen	Bildung von negativen Ionen
Abgabe von Elektronen	Aufnahme von Elektronen
$E_{\text{Ion}} > 0$	$E.A. \geq 0$
Niedrige E_{Ion} : vor allem Metalle	Niedrige E.A. 3.-6. Hauptgruppe
Hohe E_{Ion} : vor allem Nichtmetalle	Hohe E.A. 7. Hauptgruppe (Metalle bilden fast nie negative Ionen)

Wenn sich unterschiedliche Atome zu Verbindungen vereinigen, so bestimmt die Größe der Ionisierungsenergie und der Elektronenaffinität (E.A.), wie sich die Elektronen zwischen den beiden verteilen. Deshalb hat es sich als zweckmäßig erwiesen, diese beiden Größen zu einem Maß für die Fähigkeit, Elektronen innerhalb eines Atomverbandes ^{an sich zu ziehen} zu vereinigen. Auf diese Weise gibt die Elektronegativität eines Elementes Auskunft über die Bindungstypen zwischen zwei Atomen. Je höher der E.N.-Wert eines Elementes ist, desto fester bindet es Elektronen an sich, bzw. desto stärker werden die Elektronen angezogen. Deshalb haben die Elemente der 7. Hauptgruppe jeweils die höchsten, die Elemente der 1. Hauptgruppe jeweils die niedrigsten E.N.-Werte innerhalb einer Periode. Die E.N.-Werte spiegeln auch den Metall- bzw. Nichtmetallcharakter der Elemente im Periodensystem wieder: das Element mit dem ausgeprägtesten Nichtmetallcharakter ist Fluor (2. Periode, 7. Hauptgruppe) mit einem E.N.-Wert = 4,1; das Element mit dem ausgeprägtesten Metallcharakter ist Cäsium (6. Periode, 1. Hauptgruppe) mit einem E.N.-Wert = 0,86. Man kann feststellen, daß Elemente mit einem E.N.-Wert $> 2,2$ überwiegend Nichtmetalleigenschaften, mit einem E.N.-Wert $< 2,0$ überwiegend Metallcharakter besitzen. Liegen die E.N.-Werte dazwischen, so halten sich Metall- und Nichtmetalleigenschaften etwa die Waage.

Verteilung der E.N.-Werte innerhalb des Periodensystems:

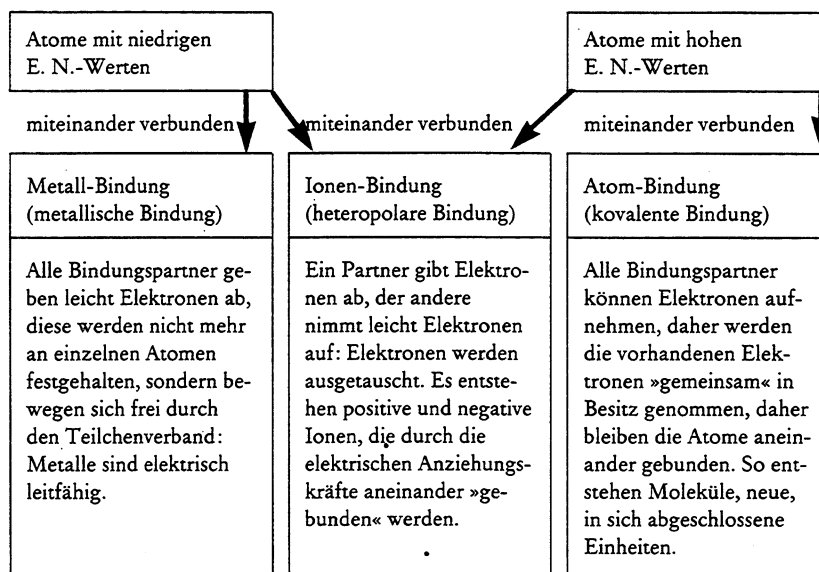


Übungsbeispiele:

1. Versuchen Sie Aussagen über Metall- bzw. Nichtmetalleigenschaften für folgende Elemente zu machen:
Sr, Ga, Te, Bi, Si, Ge, Rb
2. Versuchen Sie zu begründen: Leitet man in Wasser gasförmiges Fluor ein, so bildet sich Fluorwasserstoff (HF) und elementarer Sauerstoff.
3. Wird in einer Wasserstoffatmosphäre metallisches Lithium geschmolzen, so bildet sich Lithiumhydrid, LiH. Diese Verbindung ist aus Ionen aufgebaut. Welches Ion ist das positive, welches das negative?

4.5. Ionenbindung - kovalente Bindung - metallische Bindung

Eine einfache Überlegung zeigt, daß drei verschiedenartige Bindungstypen erwartet werden können, wenn Atome miteinander zu einem Atomverband kombiniert werden:



Diese Bindungstypen stellen jedoch nur die Grenztypen dar, da es ja Atomverbände gibt, bei denen die E.N.-Werte auch alle Übergangsformen erlauben. So gibt es Metall-Nichtmetall-Verbindungen, die neben einem gewissen ionischen Charakter auch Metallglanz zeigen, was auf einen Anteil an metallischer Bindung schließen läßt. Beispiele dafür sind: FeS, PbS.

1. Ionenbindung

Metallatome bilden die positiven Ionen, Nichtmetallatome die negativen Ionen. Im festen Zustand zeigen diese Stoffe ein Kristallgitter, dabei sind die einzelnen Gitterpunkte von Ionen besetzt, die nur um ihre Ruhelage schwingen können, jedoch die Gitterpunkte nicht verlassen. Deshalb sind Ionengitter nicht elektrisch leitfähig, obwohl elektrische Ladungsträger vorhanden sind. Löst man den Kristall auf, z.B. in Wasser, oder bringt ihn zum Schmelzen, so verlassen die Ionen die Gitterpunkte und können sich in der flüssigen Phase weitgehend unabhängig voneinander bewegen. Deshalb sind Lösungen und Schmelzen von Ionenverbindungen elektrisch leitfähig. Da die Anziehungskräfte zwischen den Ionen im festen Kristallverband sehr groß sind, haben Ionenverbindungen auch hohe Schmelzpunkte. Kennzeichen eines Ionengitters ist auch die Koordinationszahl, das ist die Anzahl der unmittelbar nächsten Nachbarn entgegengesetzter Ladung. Betrachtet man ein Kristallmodell von Kochsalz (Natriumchlorid), so erkennt man, daß jedes Na^+ -Ion von 6 Cl^- -Ionen, aber auch jedes Cl^- -Ion von jeweils 6 Na^+ -Ionen umgeben ist. Damit ist aber kein Einzelion einem bestimmten

Bindungspartner zugeordnet. Die Formel NaCl für Natriumchlorid gibt nur das Zahlenverhältnis zwischen diesen beiden Ionenarten an. Deshalb nennt man NaCl eine Formeleinheit. Für Formeleinheiten muß das Gesetz der Elektroneutralität gelten: Die Anzahl der positiven Ladungen muß gleich der Anzahl der negativen Ladungen sein. So gibt CaCl₂ an, daß auf ein doppelt positiv geladenes Ca²⁺-Ion eben zwei einfach negativ geladene Cl⁻-Ionen kommen.

Die Anzahl der positiven Ladungen kann aus dem Periodensystem nur bei den Metallen der Hauptgruppen abgelesen werden. Denn diese Atome geben bis maximal 4 Elektronen ab, die sich in den höchsten Energiezuständen befinden. Da diese Zahl mit der Hauptgruppennummer übereinstimmt, ist die höchste Ladungszahl gleich der Hauptgruppenzahl.

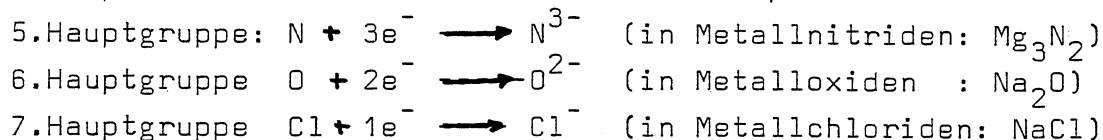
Beispiele:



Bei den Elementen der 1. und 2.Hauptgruppe findet man nur s-Elektronen. Diese können vollständig abgegeben werden. Bei den Elementen der 3.Hauptgruppe findet man zwei s-Elektronen und ein p-Elektron. Bei Aluminium werden diese drei Elektronen abgegeben, wobei das Al³⁺-Ion entsteht. Aber bei Gallium oder Thallium kann auch nur jeweils das p-Elektron abgespalten werden, daher gibt es hier auch Ga⁺- und Tl⁺-Ionen. Ganz analog verhalten sich Zinn und Blei. Diese Atome können die zwei p-Elektronen abgeben und dabei zweifach positiv geladene Ionen bilden, oder sowohl die zwei p- als auch die zwei s-Elektronen.

Bei den Metallen der Zwischengruppen liegen die Dinge etwas komplizierter, da sie wohl auch zwei s-Elektronen besitzen, aber auch anders geladene Ionen bilden können, weil die d-Elektronen der niedrigeren Hauptquantenzahl ebenfalls abgegeben werden können, wie z.B. Fe²⁺- und Fe³⁺-Ionen.

Die Anzahl der negativen Ladungen des Nichtmetallions kann ebenfalls aus dem Periodensystem entnommen werden: sie ist gleich der Zahl, die die Hauptgruppennummer auf 8 ergänzt. Dies ist die Folge der Aufnahme von zusätzlichen p-Elektronen bis zur Maximalzahl von p⁶:



Die Nichtmetallatome der 4.Hauptgruppe C und Si gehen keine Ionenverbindung dieses einfachen Typs ein.

Neben den einfachen Nichtmetallionen gibt es auch komplexe Ionen, wie sie z.B. in Sulfaten (SO₄²⁻) Carbonaten (CO₃²⁻) oder Nitraten (NO₃⁻) vorliegen. In diesen zusammengesetzten Ionen werden die Nichtmetallatome durch kovalente Bindung zusammengehalten. Die Anzahl der dabei zusätzlich aufzunehmenden Elektronen läßt sich ebenfalls bestimmen (vgl. kovalente Bindung, Molekülgeometrie)

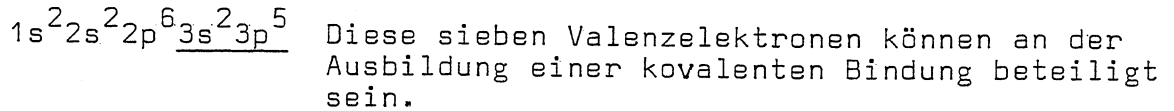
Übungsbeispiele:

1. Bestimme die Elektronenkonfiguration folgender Ionen: Ca²⁺, Al³⁺, K⁺, F⁻, S²⁻, P³⁻. Mit welchen Edelgasen stimmt die Elektronenkonfiguration dabei überein? Was unterscheidet diese Ionen von Edelgasatomen?
2. Kombiniere die folgenden Ionen zu einfachen Ionenverbindungen: Na⁺, Ba²⁺, Al³⁺, Cl⁻, O²⁻, Br⁻. Gib die Formeleinheiten der Verbindungen an!
3. Welche Ladungen können Ionen der folgenden Elemente tragen: In, Sb, Bi, Ra, Te, Br, S, Cs ?

2. Kovalente Bindung

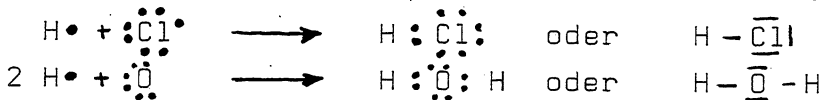
Besitzen die miteinander verbundenen Atome etwa gleich große E.N.-Werte, so kann es keine Ionenbindung geben. Sind die Atome Nichtmetalle, so haben sie beide die Tendenz, Elektronen festzuhalten. Dies kann nur mehr durch die Ausbildung gemeinsamer Elektronenhüllen erfolgen. Diese gemeinsamen Elektronenhüllen werden jedoch nur von den Elektronen, mit der höchsten Quantenzahl gebildet, den sog. "Valenzelektronen". Dies sind bei den Nichtmetallen die s- und die p-Elektronen, die denjenigen Energiezustand besetzen, der durch die Periodennummer angegeben wird.

Beispiel: Cl:

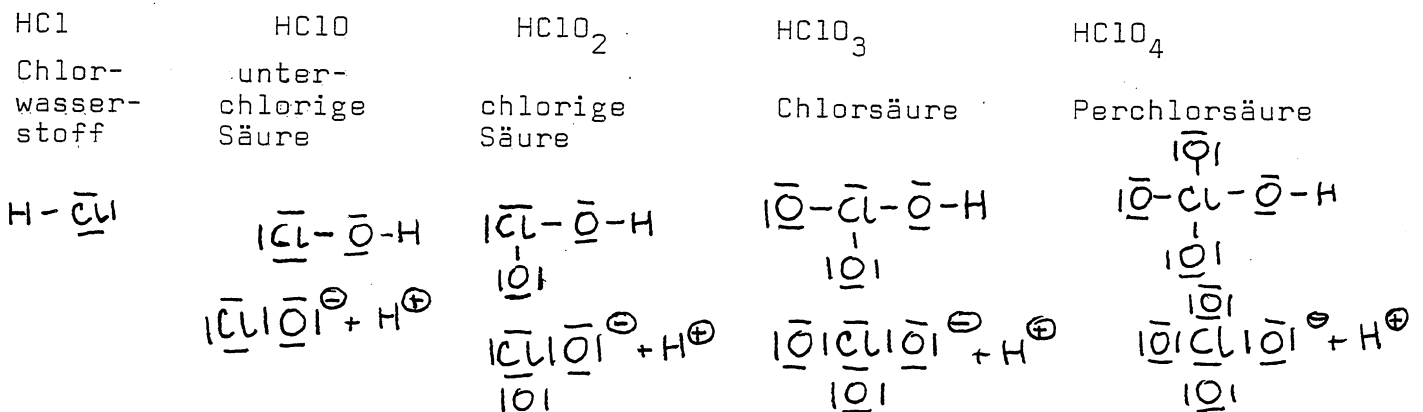


Dies läßt sofort erkennen, daß für die Nichtmetalle, die alle Hauptgruppenelemente sind, gerade so viele Valenzelektronen zur Verfügung stehen, wie die Hauptgruppennummer angibt.

Um die kovalente Bindung wirklich exakt zu beschreiben, sind sehr aufwendige mathematische Modelle notwendig. Daher begnügen wir uns hier zunächst mit einer einfachen Methode, die jedoch nur für die Wasserstoffverbindungen der Nichtmetalle richtig ist: das Lewis-Modell für die bindenden Elektronenpaare. Diese Modellvorstellung geht davon aus, daß offenbar eine sog. "Edelgaskonfiguration", d.h. die Elektronenanordnung $s^2 p^6$ sehr stabil und daher "bevorzugt" ist. Es werden daher die Elektronen zwischen zwei gebundenen Atomen so verteilt, daß diese Anordnung mit 8 Elektronen für das Nichtmetallatom erreicht wird. Da jedoch das Wasserstoffatom in der 1. Periode steht und daher maximal die Elektronenkonfiguration $1s^2$ erreichen kann, ist es nur mit zwei Elektronen am Bindungspartner "gebunden". Dies läßt sich durch "Elektronenformeln" veranschaulichen, die Moleküle darstellen:



Daraus erkennt man: jede kovalente Bindung ist durch ein gemeinsames Elektronenpaar darstellbar und jeder "Valenz-Strich" steht für dieses Elektronenpaar. Neben diesen "bindenden Elektronenpaaren" gibt es auch "nicht-bindende Elektronenpaare". Diese können für weitere Bindungen genutzt werden, wie das Beispiel der Chlorverbindungen zeigen soll:



Da bei den O-hältigen Verbindungen das O-Atom stärker elektronegativer als das Cl-Atom ist, nehmen sie die Elektronen des Cl-Atoms "in Anspruch". Das O-Atom, als Element der 6. Hauptgruppe "braucht" jeweils 2 Elektronen, um die "Edelgaskonfiguration" zu erreichen, und diese stellen das Cl- und das H-Atom zur Verfügung. So werden Moleküle gebildet.

Übungsbeispiele:

- Stellen Sie Elektronenformeln und Valenzstrichformeln für die folgenden Moleküle auf: H_2 , HBr , NH_3 , CH_4 , PH_3 , H_2S .
- Eine Verbindung hat die Zusammensetzung C_2H_6 . Wie kommt dies zustande?

3. Das C-Atom bildet im elementaren Zustand den Diamant. Hier sind alle C-Atome durch kovalente Bindung gebunden, wobei zwischen je zwei C-Atomen ein bindendes Elektronenpaar vorliegt. Wieviele C-Atome kann unter diesen Bedingungen jeweils ein C-Atom binden?

3. Metallische Bindung

Wegen ihrer geringen Ionisierungsenergien und niedrigen E.N.-Werte (ausgenommen die Edelmetalle!) können Metallatome ein Kristallgitter bilden, bei dem sich Elektronen über weite Bereiche fast ungehindert bewegen können. Diese Modellvorstellung über ein "Elektronengas" zwischen den positiv geladenen Metallionen, den "Atomrümpfen", kann die gute elektrische Leitfähigkeit der Metalle deuten. Auch der typische Metallglanz ist auf dieses Elektronengas zurückzuführen. Für Metalle ist auch ihre Verformbarkeit im festen Zustand (z.B. Tiefziehen von Stahlblechen für Autokarosserien und das Eintreten von Blechschäden bei Unfällen) charakteristisch. Dies kann dadurch gedeutet werden, daß auch im festen Zustand zwischen den Metallatomen keine gerichteten Bindungskräfte auftreten und die Gitterebenen übereinander hinweggleiten können. Dadurch werden Metallkristalle bei Einwirken äußerer Kräfte verformbar.

In den seltensten Fällen ist ein Metallstück ein größerer Kristall, sondern nur mikrokristallin. So können auch diese kleinsten Kristalle gegeneinander verschoben werden. Dabei können diese Veränderungen in der "Metalltextur" zum Brüchigwerden führen.

Metalle bilden untereinander ~~sehr~~ sehr selten "Verbindungen" bestimmter stöchiometrischer Zusammensetzung, aber sehr oft "Legierungen", die über weite Bereiche variabel in ihren Gehalten der Einzelbestandteile sind. Diese besondere Eigenschaft der Metalle hat zwei Legierungstypen zu Folge: 1. Sind die Metallatome etwa gleich groß, so können im Metallgitter die Atome einander ersetzen (=Substitutionslegierung); Beispiel: Silber und Gold. 2. Ist der Unterschied in den Atomdurchmessern groß und kann das eine Metall ein Gitter mit größeren Zwischenräumen ausbilden, so kann in diese Hohlräume (Zwischengitterplätze) das andere Metall eintreten. Dabei können sogar die Zwischengitterplätze aufgeweitet werden (=Interstitielle Legierung). Solche Legierungen sind oft hart und spröder als die reinen Metalle

Zusammenfassung

<u>Ionenbindung</u>	<u>Kovalente Bindung</u>	<u>Metallbindung</u>
positive und negative Ionen	Moleküle als abgeschlossene Einheiten	Elektronengas und positive Atomrümpfe
elektrisch leitfähig in der Schmelze und in Lösungen	keine elektrische Leitfähigkeit	elektrisch leitfähig im festen und geschmolzenen Zustand
Bindung durch elektrische Anziehung zwischen den Ionen deshalb hohe Schmelz- und Siedepunkte	Bindung durch Elektronenpaare, Flüchtigkeit hängt von der Molekülgröße und den meist geringen Anziehungskräften ab	Das Elektronengas hält die Atomrümpfe an den Gitterplätzen, sehr unterschiedliche Schmelzpunkte
Zusammensetzung durch Elektroneutralitätsprinzip festgelegt	Zusammensetzung durch Zahl der bindenden Elektronenpaare festgelegt	Legierungen, in weiter Grenzen variabel
Metall-Nichtmetall-Verbindungen	Nichtmetallverbindungen	selten Metall-Metall-Verbindungen

4.6. VSEPR-Modell für die kovalente Bindung - Molekülgeometrie

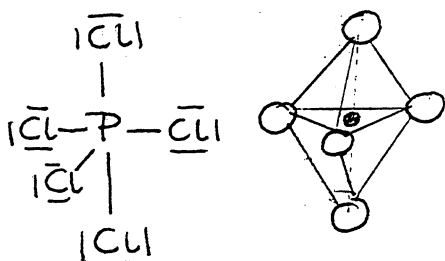
Bei Verbindungen der Zusammensetzung PCl_5 , SF_6 , ClO_2 oder gar den Edelgasverbindungen (z.B. XeF_4) versagt das Lewismodell, nach welchem alle Atome innerhalb eines Moleküls eine "Edelgasstruktur" erreichen. Deshalb gibt es sehr unterschiedliche und auch mathematisch anspruchsvolle Modellvorstellungen zur Deutung dieses Sachverhaltes.

Ein recht brauchbares Modell, das auch die räumliche Struktur von Molekülen ableiten läßt, geht von folgenden Vorstellungen aus:

1. Zwischen zwei Atomen gibt es ein bindendes Elektronenpaar, wenn eine Einfachbindung vorliegt, bei Doppelbindungen gibt es zwei bindende Elektronenpaare, bei Dreifachbindungen deren drei.
2. Jedes bindende, aber auch die nichtbindenden Elektronenpaare beanspruchen einen bestimmten Raum, das Orbital. Da bei bindenden Elektronenpaaren die positiven Atomkerne der Bindungspartner auf die Elektronen anziehend wirken, ist hier der Platzbedarf etwas geringer als bei den Orbitalen der nichtbindenden Elektronenpaare.
3. Alle Orbitale nehmen eine solche räumliche Anordnung an, daß sie möglichst weit voneinander entfernt sind. Nur die Orbitale der Mehrfachbindungen bleiben zwischen den betreffenden Atomen.
4. Die Raumstruktur, d.h. die Molekülgeometrie wird allein durch die abstoßenden Kräfte zwischen den Orbitalen bewirkt.
5. Ist die Zahl der Valenzelektronen innerhalb eines Moleküls ungerade, so wird ein Orbital nur von einem einzelnen Elektron besetzt, das jedoch nicht bindend ist.

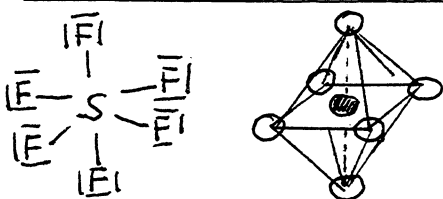
Dies Vorstellungen sollen an den folgenden Beispielen erläutert werden:

1. PCl_5 , Phosphorpentachlorid: hier bindet ein P-Atom fünf Cl-Atome.



Das P-Atom stellt 5 Valenzelektronen zur Bindung zur Verfügung; jedes Cl-Atom hat ein ungepaartes Elektron, das ebenfalls zur Bindung leicht herangezogen werden kann. Daher stehen insgesamt $5e^- + 5e^- = 10e^-$ Valenzelektronen zur Bindung zur Verfügung, d.h. sie bilden 5 Elektronenpaare die auch 5 Orbitale besetzen. Diese sollen sich so um das zentrale P-Atom verteilen, daß sie möglichst weit voneinander entfernt sind. Daher bilden sie eine trigonale Bipyramide (= eine Doppelpyramide über einem Dreieck).

2. SF_6 , Schwefelhexafluorid: hier bindet ein S-Atom sechs F-Atome.



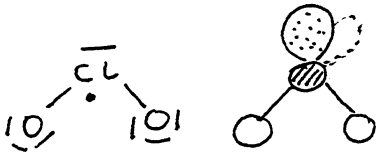
Das S-Atom stellt 6 Valenzelektronen zur Verfügung, die 6 F-Atome je ein Elektron (Vgl. Cl in PCl_5). Daher gibt es 12 Valenzelektronen, die 6 Elektronenpaare bilden. Ihre Orbitale bilden die Struktur eines Oktaeders aus (Doppelpyramide über einem Quadrat).

3. CO_2 , Kohlendioxid:



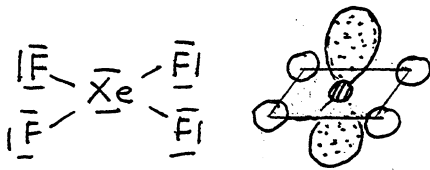
hier bindet ein C-Atom zwei O-Atome. das C-Atom stellt 4, jedes O-Atom besitzt nur 6 Valenzelektronen. Daher fehlen dem O-Atom 2 Valenzelektronen auf die Edelgasschale, diese kann das C-Atom liefern. Allerdings besäße das C-Atom nur mehr die $1s^2$ -Elektronen. Deshalb verteilen sich die Valenzelektronen des O-Atoms so, daß eine Doppelbindung zwischen den O-Atomen und dem C-Atom entsteht. Aber die Orbitale müssen möglichst weit voneinander entfernt sein, daher besitzt CO_2 eine lineare (=gestreckte) Molekülform.

4. ClO_2 , Chlordioxid :



hier bindet ein Cl-Atom zwei O-Atome. Das Cl-Atom besitzt 7 Valenzelektronen, die zwei O-Atome je 6 Valenzelektronen. Auf jeden Fall ist die Anzahl der Valenzelektronen ungerade, daher gibt es ein Valenzorbital, welches ein ungepaartes Elektron enthält und an keiner Bindung beteiligt ist. Die Elektronenverteilung am Cl-Atom führt dazu, daß an diesem Atom immer vier Orbitale vorliegen. Daher muß die Anordnung einen Tetraeder bilden. Das führt dazu, daß das ClO_2 -Molekül tatsächlich eine gewinkelte Struktur hat.

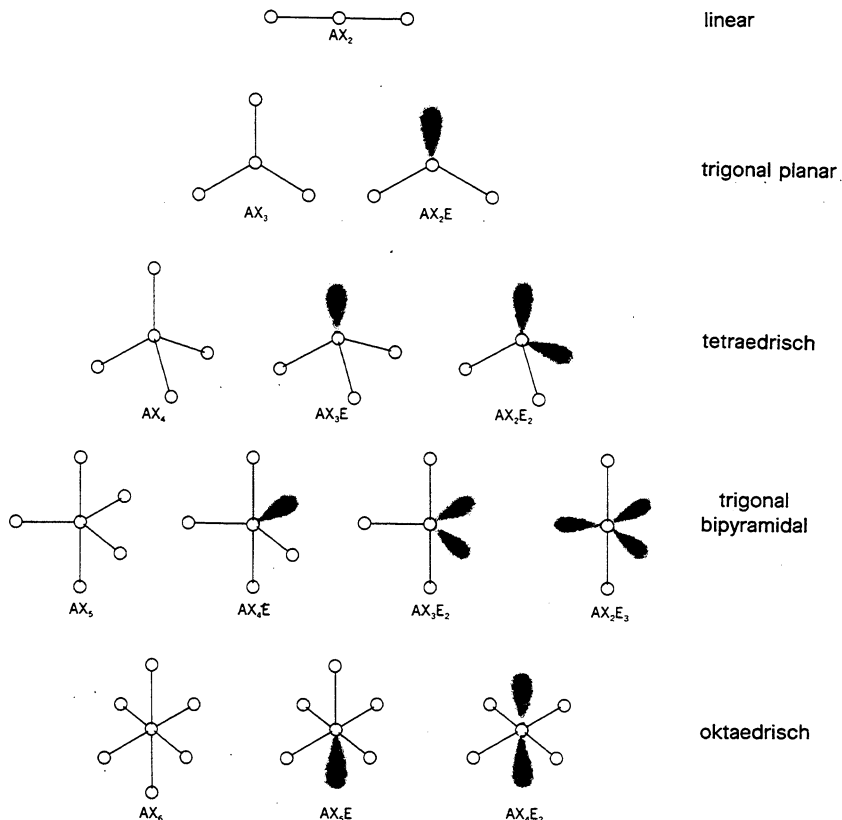
5. XeF_4 , Xenontetrafluorid:



hier bindet ein Xe-Atom 4 F-Atome. Das Xe-Atom besitzt 8 Valenzelektronen, die 4 F-Atome je 7 Valenzelektronen. Dies gibt insgesamt $8e^- + 28e^- = 36 e^-$. Von diesen 36 Valenzelektronen werden von 4 F-Atomen die Bindung an das Xe-Atom nur nur 4 Elektronen benötigt. Daher gibt es sicher 4 bindende Elektronenpaare, die 4 Orbitale besetzen. Weil die 4 F-Atome jedoch eine Edelgasschale mit insgesamt 8 Elektronen ausbilden, benötigt jedes F-Atom noch 3 nichtbindende Elektronenpaare. Damit ergibt sich:
 $36 e^- = 8e^- + 4 \cdot 6e^- + 4e^-$
 Diese 4 Elektronen bilden je zwei Elektronenpaare die nur vom Xe-Atom ausgehen können. Daher ist Xe im Zentrum eines Oktaeders gelegen. An den Ecken des Quadrates liegen die vier F-Atome, die zwei nichtbindenden Orbitale weisen in zwei gegenüberliegende Oktaederecken.

In der folgenden Zusammenstellung über mögliche Molekülstrukturen bedeutet A = Zentralatom, X = gebundenes Atom (=Ligand), E = nichtbindende Elektronenpaare (oder Einzelelektron), deren Aufenthaltsbereich als dunkle "Elektronenwolke" angedeutet ist.

Die Molekülgeometrie im VSEPR-Modell:

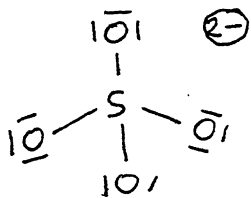


VSEPR = Valence-Shell-Electron-Pair-Repulsion

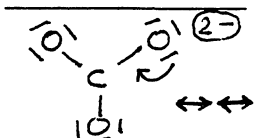
Nach den gleichen Vorstellungen lassen sich auch die Strukturen solcher Ionen angeben, die nicht aus geladenen Einzelatomen, sondern aus Atomgruppen gebildet werden. Die Ladung solcher Ionen wird auch hier wieder durch die Zahl der abgegebenen oder aufgenommenen Elektronen verursacht. Diese Zahl kann in einfachen Fällen aus der Annahme erklärt werden, daß eine Edelgasstruktur erreicht wird, aber sie versagt dort, wo es sich um ein Zentralatom aus den Zwischengruppen (d-Blockelemente) handelt.

Beispiele:

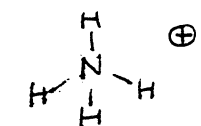
1. SO_4^{2-} -Ion: hier bindet das zentrale S-Atom 4 O-Atome, das Ion hat zusätzlich 2 Elektronen aufgenommen. Das S-Atom und die 4 O-Atome haben je 6 Valenzelektronen, d.h. es gibt insgesamt $5 \cdot 6e^- + 2e^- = 32e^-$. Zur Bindung von 4 O-Atomen werden je 2 Valenzelektronen benötigt, die 4 O-Atome haben aber noch je 3 nichtbindende Elektronenpaare: daraus folgt, daß $4 \cdot 2e^- + 3 \cdot 4e^- + 2e^- = 32e^-$ verbraucht werden. Also muß das S-Atom im Mittelpunkt eines Tetraeders sitzen, an dessen vier Eckpunkten die durch die bindenden Orbitale gehaltenen O-Atome sitzen.



2. CO_3^{2-} -Ion: hier bindet ein C-Atom drei O-Atome und es sind insgesamt $4e^- + 3 \cdot 6e^- + 2e^- = 24e^-$ vorhanden. Die drei O-Atome benötigen wieder $3 \cdot 8e^- = 24e^-$, davon werden drei Elektronenpaare für die Bindung benötigt. Daher hat das CO_3^{2-} -Ion eine ebene, trigonale (=dreieckige) Struktur.



3. NH_4^+ -Ion: hier bindet ein N-Atom 4 H-Atome und ein Elektron wurde abgegeben. Das N-Atom besitzt 5 Valenzelektronen, die vier H-Atome je eines. Daher gibt es insgesamt $5e^- + 4e^- - 1e^- = 8e^-$. Diese 8 Valenzelektronen besetzen vier Orbitale, die tetraedrisch angeordnet sind.



Übungsbeispiele:

4. Welche Molekülstruktur hat Wasser?
5. Ammoniak bildet Moleküle mit einer flachen Pyramidenstruktur. Wie kann dies erklärt werden?
6. Die Verbindung Ethin, C_2H_2 (Acetylen) bildet lineare Moleküle. Was für eine Bindungsart muß zwischen den beiden C-Atomen vorliegen?

4.7. Die zwischenmolekularen Wechselwirkungen

Molekülverbindungen besitzen sehr unterschiedliche Schmelzpunkte und Siedepunkte. Manche lassen sich überhaupt nicht unzersetzt verdampfen (z.B. Zucker, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$). Auch ist die Wärmezufuhr, die eine Phasenumwandlung bewirken soll, also das Schmelzen oder Verdampfen, für ein Mol einer solchen Substanz sehr unterschiedlich. Diese große Vielfalt im physikalischen Verhalten läßt sich aber auf zwei Faktoren zurückführen:

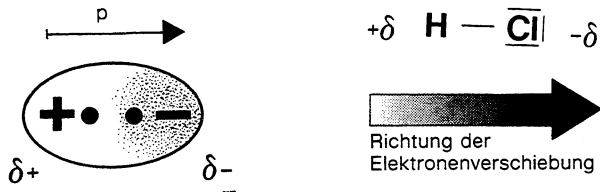
1. die Molekülmasse und 2. die unterschiedlichen Anziehungskräfte zwischen den Molekülen.

1. Molekülmasse: Dieser Einfluß läßt sich z.B. an den steigenden Siedepunkten der Halogene leicht erkennen: Die Molekülstruktur ist bei den Halogenen gleichartig, daher wird die Erhöhung der Siedepunkte nur von der steigenden Molekülmasse verursacht.

2. Zwischenmolekulare Kräfte: Diese sind vor allem die Folge der unterschiedlichen Elektronegativität der miteinander verbindenden Atome, die zu Verschiebungen der Elektronenhülle und damit zur Polarisierung von Molekülen führt. Dabei entstehen Dipolmoleküle, die sich leicht aneinander lagern und zusätzliche Energie erfordern, um voneinander getrennt zu werden. Unpolare Moleküle bilden nur solche Atome die gleich sind, also die zwei-

atomigen Moleküle von Nichtmetallen und solche Verbindungen, bei denen sich die Verschiebungen der Elektronen ausgleichen. Um die Verschiebung von Hüllenelektronen zu charakterisieren, wird die physikalische Größe Dipolmoment eingeführt:

$$p = q \cdot s$$



p = Dipolmoment; q = elektrische Ladung
s = Entfernung der Ladungsschwerpunkte
Das Dipolmoment p wird in A.s.m angegeben, aber meist mit einem Faktor 10^{-30} , weil ja die Moleküle so klein sind und die Elektronenhülle nur geringfügig verzerrt wird.

Dipolmoleküle

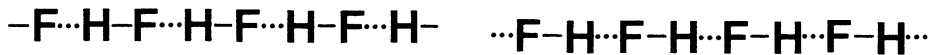
Unpolare Moleküle

	HCl	H ₂ O	NH ₃	CH ₃ Cl	CO ₂	CH ₄	CCl ₄
Dipolmoment p (10 ⁻³⁰ A s m)	3,44	6,17	4,97	6,24	0	0	0
Richtung von p							
Molekül- geometrie	H-Cl linear	 gewinkelt	 pyramidenförmig	 tetraedisch	 linear	 tetraedisch	 tetraedisch

Bei den Wasserstoffverbindungen stark elektronegativer Elemente findet man eine besondere Art von Wechselwirkungen, die Wasserstoffbrückenbindung. Da Wasserstoffatome einen kleinen E.N.-wert besitzen, werden ihre Bindungselektronen weitgehend zum stark elektronegativen Atom hin verschoben. So kann es bei Annäherung eines zweiten Moleküls dazu kommen, daß das H-Atom in dessen Elektronenhülle eintaucht. So bildet ein H-Atom eine "Brücke" zwischen zwei Molekülen. Diese Bindungsart von Molekülen aneinander erfordert höheren Energieaufwand zu ihrer Trennung, daher sind Verbindungen mit Wasserstoffbrückenbindungen schwerer flüchtig, als solche, bei denen nur Dipolwechselwirkungen auftreten. Typische Beispiele sind Wasser und Fluorwasserstoff, der meist Molekülaggregate von 2 - 6 HF-Molekülen bildet.



Molekülmodell



H-Brücken binden so
oder auch so
Die Verteilung der Elektronen ist nicht eindeutig fixiert.

Eine besondere Art von Molekül- und sogar Atompolarisierung wird durch das starke Annähern von Teilchen bewirkt. Da die Elektronenhülle auch als "schwingende Elektronenwolke" aufgefaßt werden kann, kommt es zu einem "Gleichtakt" der Schwingungen, wobei sich die Teilchen anziehen. Zwar wechselt diese Polarisation sehr rasch, aber sie ist doch stark genug, um auch Wasserstoffmoleküle oder gar Edelgasatome bei tiefen Temperaturen in den festen oder flüssigen Zustand überführen zu lassen. Diese sog. "London-Dispersionskräfte" treten prinzipiell bei allen Teilchen auf, aber sie sind doch so schwach, daß sie durch die anderen Anziehungskräfte verdeckt wird.

Übungsbeispiele:

1. Von zwei Verbindungen A und B, die beide aus zwei unterschiedlichen Atomen gebildet werden, sind folgende Daten bekannt:

	Kp °C	ΔH_v kJ mol ⁻¹
A:	- 67	17,6
B:	-191	6,0

Was kann man über die zwischenmolekularen Wechselwirkungen in A und B aussagen?

2. Schwefelwasserstoff hat einen Kp = -62 °C, Selenwasserstoff hat einen Kp = -2 °C. Bei Wasser ist der Kp = 100 °C. Versuchen diesen Befund zu deuten!
3. Zinn bildet zwei Chloride, SnCl₂ und SnCl₄. Diese Verbindungen unterscheiden sich sehr stark in ihren Eigenschaften. Versuchen Sie anhand der folgenden Daten, eine Erklärung zu finden!

	Fp °C	Kp °C	ΔH_f kJ mol ⁻¹
SnCl ₂	276	623	13
SnCl ₄	-33	113	9

Auflösung der Übungsaufgaben für Abschnitt 4. Atome - Ionen - Moleküle

4.1.

1. Zahl der Neutronen: 12, 30
2. ⁴⁰Ca ; ²³⁵U ; 20, 143
3. Masse von 11 e⁻ = 1,0021 · 10⁻²⁹ kg
 Gesamtmasse des Na-Atoms =
 3,8183021 · 10⁻²⁶ kg; 23,00 u
 Elektronenmasse = 0,026%
4. Ar/K ; Te/I ; Co/Ni
 Die Protonenzahl ist maßgebend.

4.2.

1. E_{blau} = h · f = 4,3831 · 10⁻¹⁹ J E_{rot} = 2,8351 · 10⁻¹⁹ J
2. Balmer-Serie: $1/\lambda = R/1/2^2 - 1/m^2$; m = 3 und 4 für die ersten zwei Linien. $\lambda_1 = 6,56469 \cdot 10^{-7}$ m; E = 3,0252 · 10⁻¹⁹ J = 1,89 eV
 $\lambda_2 = 4,8627 \cdot 10^{-7}$ m; E = 4,0841 · 10⁻¹⁹ J = 2,55 eV
3. Die Abstände der Linien rücken mit steigendem m näher aneinander, die Frequenzen und Energien steigen an, d.h. die Linien rücken im kurzwelligen Bereich näher aneinander.

4.3.

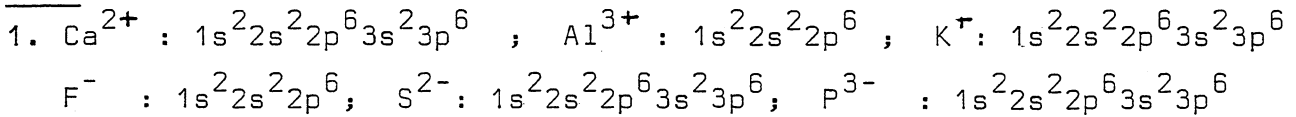
1. 2+2+6+1 = 11 → Z = 11, daher Na ; oder: 3s¹ = 3. Periode, 1. Hgr.
 2+2+6+2+4 = 16 → Z = 16, daher S ; oder: 3s²3p⁴ = 3. " , 6. Hgr.
 2+2+6+2+6+2 = 20 → Z = 20, daher Ca ; oder: 4s² = 4. " , 2. Hgr.
2. Ne: 1s²2s²2p⁶; Ar: 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶; N: 1s²2s²2p³; P: 1s²2s²2p⁶3s²3p³
 Na: 1s¹2s²2p⁶3s¹; K: 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶4s¹; Die Elemente einer Hauptgruppe haben die gleichen Elektronenzahlen zur höchsten Quantenzahl n.
3. 1s²2s²2p⁶3s¹; 1s²2s²2p⁶3s²; 1s²2s²2p⁶3s²3p¹; 1s²2s²2p⁶3s²3p²;
 1s²2s²2p⁶3s²3p³; 1s²2s²2p⁶3s²3p⁴; 1s²2s²2p⁶3s²3p⁵; 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶.

4.4.

1. Typische Metalle sind: Sr, Rb; Nichtmetall ist Si; Elemente mit überwiegend Metallcharakter sind: Ga, Bi, Ge; ein Element mit überwiegend Nichtmetallcharakter ist Te.
2. Fluor ist elektronegativer als Sauerstoff, daher bindet es Wasserstoff unter Energieabgabe aus dem Wasser: F₂ + H₂O → 2 HF + 1/2 O₂

3. Da Wasserstoff elektronegativer als Li ist, muß die Verbindung LiH aus Li^+ und H^- -Ionen bestehen.

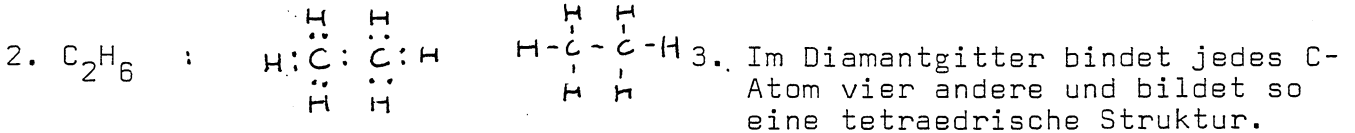
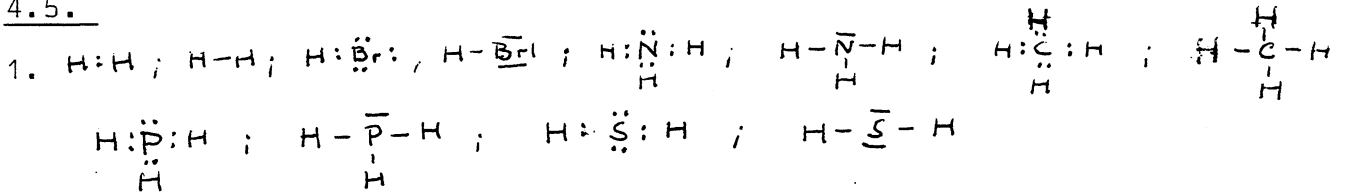
4.5.



Die positiven Metallionen haben die Elektronenkonfiguration des vorangehenden Edelgases, die negativen Nichtmetallionen die des folgenden Edelgases. Der Unterschied zwischen Ionen und Edelgasatomen liegt in der Kernladung (Zahl der Protonen bzw. Ordnungszahl).

2. NaCl ; Na_2O ; NaBr ; BaCl_2 ; BaO ; BaBr_2 ; AlCl_3 ; Al_2O_3 ; AlBr_3 .
 3. In : In^+ und In^{3+} ; Sb: Sb^{3+} und Sb^{5+} ; Bi: Bi^{3+} (eine höhere Ladung wird bei Bi nicht erreicht!); Ra: Ra^{2+} ; Te $^{2-}$; Br $^-$; S $^{2-}$; Cs $^+$

4.5.



4. In H_2O gibt es eine tetraedrische Orbitalanordnung, daher ist das Molekül gewinkelt und vom Typ AX_2E_2
 5. NH_3 hat tetraedrische Orbitalanordnung, daher eine Pyramidenstruktur vom Typ AX_3E . Die Pyramide ist deshalb abgeflacht, da das nichtbindende Orbital einen größeren Raum innerhalb des Tetraeders einnimmt als die drei bindenden Orbitale.
 6. Ethin muß eine C-C-Dreifachbindung besitzen: $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$

4.7.

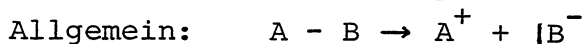
1. Den niedrigeren Siedepunkt und eine kleinere Verdampfungsenthalpie hat die Verbindung B. Daher scheint die Dipolanziehung nur sehr schwach zu sein und vorwiegend die London-Kräfte wirken. B ist nur sehr wenig polar. Auflösung: A = HBr und B = CO
 2. Alle drei Verbindungen sind die Wasserstoffverbindungen der Elemente der 6. Hauptgruppe. Bei H_2O werden Wasserstoffbrückenbindungen wirksam, da O eine viel höhere Elektronegativität als S und Se besitzt. Da die Masse von H_2Se größer als die von H_2S ist, hat H_2Se auch den höheren Siedepunkt als H_2S .
 3. SnCl_4 hat aufgrund der Daten bei Zimmertemperatur flüssigen Aggregatzustand. Daher scheint es sich bei dieser Verbindung um ein Molekül mit kovalenten Bindungscharakter zu handeln. Da es auch sehr geringe Verdampfungsenthalpie besitzt, muß es unpolar gebaut sein. Hingegen ist SnCl_2 eine Verbindung mit Ionencharakter.

5. Reaktionstypen
=====

5. 1. Spaltung von Bindungen – ionische und radikalische Reaktionen

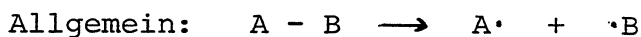
Je nach Art der Bindungstrennung bzw. Art der Zwischenstoffe unterscheidet man zwischen ionischen (= polaren) Reaktionen und Radikalreaktionen.

Eine ionische Bindungsspaltung wird bei polaren Bindungen auftreten. Bei einer solchen heterolytischen Spaltung verbleibt das bindende Elektronenpaar beim elektronegativeren Atom.



Die derart entstandenen Ionen sind häufig nicht stabil und werden "Kryptoionen" genannt. Sie reagieren leicht weiter, wobei man die Reaktionsweise von A^+ , das einen elektronenreichen Reaktionspartner anstrebt, mit "elektrophil" bezeichnet, während $|B^-$, das mit "nucleophil" bezeichnet wird, zwar nicht den Kern, aber eine positiv geladene (oder positiv polarierte) Stelle sucht. Lösungsmittel können infolge Stabilisierung der Kryptoionen durch Solvatation (= Umhüllung mit Lösungsmittel-Molekülen) die heterolytische Trennung begünstigen.

Radikalreaktionen können bei Atombindungen oder allenfalls sehr schwach polaren Bindungen auftreten. Es erfolgt dabei eine homolytische Spaltung, d. h. jedem der Bindungspartner verbleibt ein einzelnes Elektron.



Die Auslösung der Reaktion ist mit Hilfe von UV-Licht (z.B. bei der Spaltung von Cl_2 oder von energiereichen Substanzen wie z. B. Peroxiden möglich. Die entstandenen Teilchen mit einzelnen, ungepaarten Elektronen sind sehr reaktiv; man nennt sie "Radikale".

5. 2. Redox - Reaktionen

Die alte Definition, daß Reduktion und Oxidation mit Sauerstoff oder zumindest Wasserstoff zu tun haben, ist ersetzt worden durch die Definition, daß es sich bei Redox-Reaktionen um Elektronenübertragungen handelt.

Zur besseren Beurteilung dieser Reaktionen wurde der Begriff "Oxidationszahl" (Oxidationsstufe), der den Begriff "Wertigkeit" ersetzt, eingeführt:

- a) In Ionenverbindungen entspricht die Oxidationszahl der Ladung des Ions.
- b) Für mehr oder weniger polare Atombindungen gilt der Formalismus, daß die Oxidationszahl eines Atoms die Ladung angibt, die dieses Atom hätte, wenn die Elektronen jeder einzelnen Bindung des Atoms dem jeweils stärker elektronegativen Element zugeordnet werden. Elektronen zwischen Atomen des gleichen Elements werden nicht berücksichtigt; besteht also ein Molekül aus gleichen Atomen, so haben diese die Oxidationszahl Null.

Die Oxidationszahl wird als rechter oberer Index in römischen Zahlen an das Elementsymbol geschrieben (reine Ionenladungen in arabischen Ziffern). Zu ihrer leichteren Ermittlung kann man sich folgender Regeln, deren Reihenfolge auch zu berücksichtigen ist, bedienen:

1. alle Metalle immer positiv
2. B und Si positiv
3. F -I
4. H +I
5. O -II
6. Cl, Br, I -I
7. S, Se, Te -II

Die Summe der Oxidationszahlen einer neutralen Verbindung muß Null sein, in einem Komplexion gleich dessen Ionenladung. Beispiel Lithiumhydrid: Dem PSE ist zu entnehmen, daß beide Elemente die Oxidationszahl +I bevorzugen. In dieser Verbindung ist Wasserstoff aber das elektronegativere Atom, zieht also die Elektronen der Bindung an sich. Daher lautet die Formel: $\text{Li}^{+I}\text{H}^{-I}$ (Regel 1 geht vor Regel 4).

Beispiel Permanganat-Ion MnO_4^- : Die Summe der Oxidationszahlen muß -1 sein. 4 Sauerstoff-Atome ziehen $4 \cdot 2 = 8$ Elektronen an sich, daher hat Mn die Oxidationszahl VII : $(\text{Mn}^{\text{VII}}\text{O}_4^{-\text{II}})^-$.

Anwendung der Oxidationszahlen bei Redox-Reaktionen:

z.B. Reaktion von Natrium mit Chlor, Oxidationszahlen bereits
angeschrieben: $2 \text{Na}^0 + \text{Cl}_2^0 \longrightarrow 2 \text{Na}^+ \text{Cl}^-$

Die Oxidationszahl des Na steigt von Null auf +I an, was
genausogut durch eine Reaktion des Na mit Sauerstoff (Abgabe
des Elektrons an Sauerstoff) möglich gewesen wäre: Natrium
wurde oxidiert; gleichzeitig mußte Chlor reduziert worden sein.

Oxidation = Elektronenabgabe (Oxidationszahl steigt =
wird positiver)

Reduktion = Elektronenaufnahme (Oxidationszahl sinkt =
wird negativer)

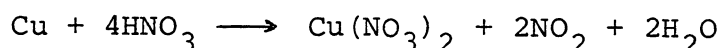
Definition für

Oxidationsmittel: Mittel, das gerne Elektronen bindet.

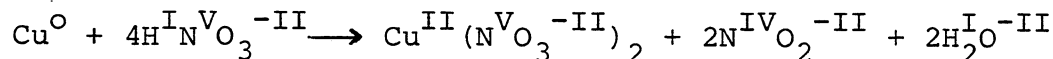
Reduktionsmittel: Stoff, der gerne Elektronen abgibt.

(Eine quantitative Betrachtung dieser Eigenschaften ist
einem späteren Kapitel vorbehalten).

Beispiel für Ermittlung, wer oxidiert bzw. wer reduziert wurde:



Man schreibt die Oxidationszahlen an und stellt fest, bei
welchen Elementen sie sich änderte.

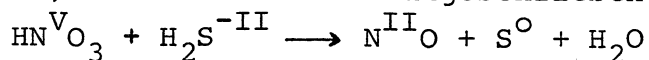


Cu wurde also oxidiert, ein Teil des N reduziert.

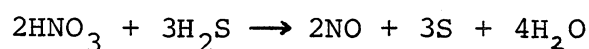
Die Oxidationszahlen sind auch Hilfsmittel, um die Koeffi-
zienten einer Gleichung zu ermitteln.

Beispiel: Salpetersäure reagiert mit Schwefelwasserstoff zu
Stickstoffoxid, Schwefel und Wasser.

In einer halbfertigen Gleichung werden zunächst die (sich
ändernden) Oxidationszahlen angeschrieben.

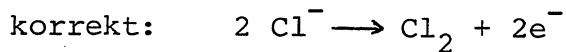


Daraus ist ersichtlich, daß N drei Elektronen aufnimmt, während
S zwei Elektronen abgibt. Mit 2 · 3 bzw. 3 · 2 Elektronen, die
N bzw. S austauschen, wird die Gleichung vermutlich aufgestellt
werden können:

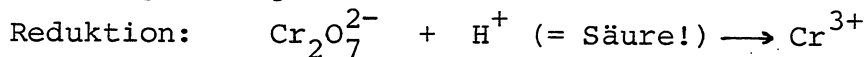


(Oxidiert wird S, Oxidationsmittel ist Salpetersäure bzw. N)

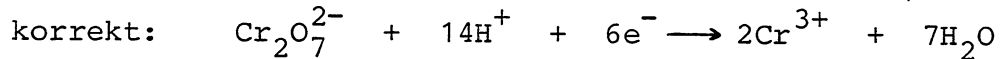
Eine andere Methode der Koeffizientenermittlung zerlegt die Reaktion in eine Oxidations- bzw. Reduktionsgleichung, wobei die Elektronen einzeln ausgewiesen werden.
Beispiel: Reaktion von Dichromat $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ mit Chloriden in saurer Lösung zu Chlor und Chrom in der stabilen Oxidationsstufe III.



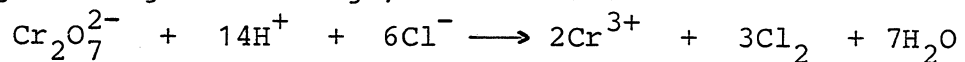
(Anzahl der Atome bzw. Anzahl der Ladungen muß links und rechts gleich groß sein)



(Offenbar entsteht bei dieser Reaktion auch Wasser)



Wenn man nun die Oxidationsgleichung mit 3 multipliziert, um auf ebenfalls 6 Elektronen zu kommen, und dann die beiden Teilgleichungen vereinigt, erhält man:



Bei Bedarf kann man die Gleichung noch mit Gegenionen (z. B. Kalium-Ionen und weitere Chlorid-Ionen) komplettieren.

5. 3. Säure - Base - Reaktionen

Brönsted - Definition:

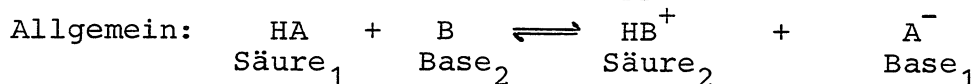
Säure = Substanz, die Protonen ($= \text{H}^+$) abgeben kann.

Base = Substanz, die Protonen einfangen kann.

(Starke Säure: gibt Protonen leicht und damit in Gleichgewichten praktisch vollständig ab.)

Säure und Base sind bei einer Protonenübertragung

("Protolyse") offenbar immer gekoppelt.



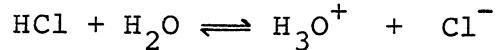
Säure und Base mit gleichem Index bilden ein "Säure-Base-Paar"; die Base_1 ist die zur Säure_1 "konjugierte" Base.

Da bei einer Protolyse zwei Basen (Base_1 und Base_2) um das Proton konkurrieren und eine Säure umso schwächer ist, je stärker ihre konjugierte Base ist, liegt das Protolysegleichgewicht stets auf der Seite der schwächeren Säure und Base.

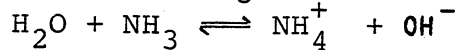
Mehrprotonige Säuren geben ihre Protonen stufenweise ab; die Anionen jeder Stufe können prinzipiell Salze bilden.

Beispiele:

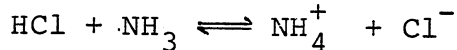
a) Lösen von HCl-Gas in Wasser:



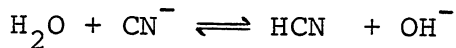
b) Lösen von NH₃-Gas in Wasser:



c) Reaktion der Gase Chlorwasserstoff und Ammoniak:



d) Alkalische Reaktion einer Kaliumcyanid-Lösung:



Anionen schwacher Säuren sind also starke Basen. - Wasser kann sowohl als Säure wie auch als Base fungieren: Wasser ist ein Ampholyt.

Eine quantitative Betrachtung der Stärke von Säuren und Basen ist dem Kapitel 7 vorbehalten.

Eine noch umfassendere Definition von Säure und Base stammt von Lewis:

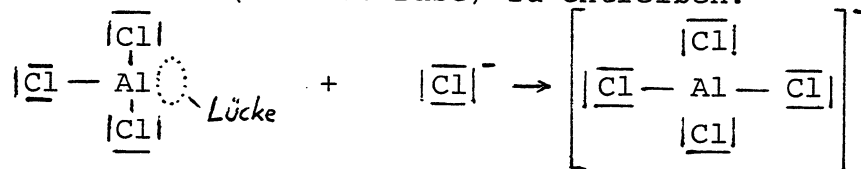
Säure = Substanz mit Elektronenpaar-Lücke

Base = Elektronenpaar-Spender

Lewis-Basen sind auch Brönsted-Basen; aber die typischen Brönsted-Säuren (z. B. HCl) sind nach Lewis keine Säuren - allerdings kann man das Proton H⁺ selbst als Lewis-Säure auffassen.

Allgemein: $\begin{array}{c} \text{A} \\ \text{Säure} \end{array} + \begin{array}{c} | \text{B} \\ \text{Base} \end{array} \longrightarrow \text{A} - \text{B}$

Beispiel: Aluminiumchlorid (kein Salz!) ist als starke Lewis-Säure in der Lage, aus Chlorverbindungen Chlor in Form von Chlorid-Ionen (= Lewis-Base) zu entreißen.



5. 4. Komplex-Reaktionen:

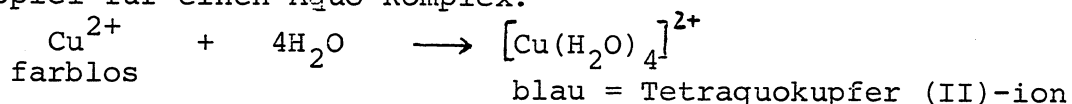
Wie aus den vorangegangenen Definitionen ersichtlich, werden bei sehr vielen chemischen Reaktionen - mit Ausnahme der Radikalreaktionen - Teilchen von einem Reaktionspartner (dem "Donator") auf einen anderen Reaktionspartner

(den "Akzeptor") übertragen.

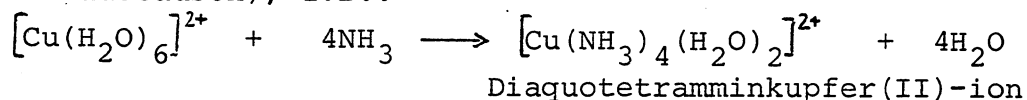
Als Wiederholung:	Reduktionsmittel	= Elektronendonator
	Oxidationsmittel	= Elektronenakzeptor
	Brönsted-Säure	= Protonendonator
	Brönsted-Base	= Protonenakzeptor
	Lewis - Säure	= Elektronen <u>paar</u> -Donator
	Lewis - Base	= Elektronen <u>paar</u> -Akzeptor

Auch Komplexreaktionen können als Elektronenpaar-Donator-Akzeptor-Reaktionen aufgefaßt werden. (Ein Komplex ist eine Verbindung, in der ein Zentralatom oder Zentralion von mehreren Atomen, Molekülen oder Ionen, den sogenannten "Liganden" in räumlich regelmäßiger Anordnung umgeben ist. Die Anzahl der Liganden wird durch die Koordinationszahl angegeben.)

Beispiel für einen Aquo-Komplex:



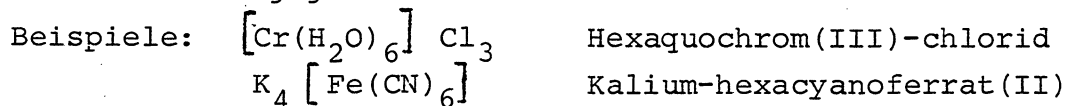
Die meisten Komplexreaktionen sind aber Ligandensubstitutionen (Ligandenaustausch), z.B.:



(Bei dieser Formulierung der Komplexe wurden die beiden Wassermoleküle, die mit dem Zentralatom in größerem Abstand koordiniert sind, ebenfalls angeschrieben.)

Die wichtigsten Stichworte zur Nomenklatur der Komplexe:

Das Zentralatom wird nach den Liganden genannt. Die Koordinationszahl wird meist durch griechische Zahlsilben angegeben. Die Liganden werden in alphabetischer Reihenfolge angeführt. Anorganische und organische anionische Liganden erhalten die Endung "-o" (Ausnahme: Ligand NH_3 = "-ammin"). Komplexe Anionen erhalten die Endung "-at", komplexe Kationen und Neutralkomplexe erhalten keine Endungen. Die Oxidationsstufe des Zentralatoms wird durch römische Ziffern in Klammern angegeben.



Eine eingehende Diskussion der Theorie der Komplexe würde über den Rahmen dieses Skriptums hinausgehen. Der für die Maßanalyse wichtige Komplexbildner EDTA wird im analytischen Teil des Skriptums beschrieben.

Übungsaufgaben:

1. Geben Sie die Oxidationszahlen der Elemente in folgenden Verbindungen bzw. Ionen an: SO_3 , SO_3^{2-} , Mg_3N_2 , HNO_2 , K_2PtCl_6 , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, H_2O_2 .
2. Stellen Sie die Gleichungen nachstehender Reaktionen auf; geben Sie dabei an, wer reduziert und wer oxidiert wurde, bzw. überlegen Sie, wer als Oxidationsmittel oder Reduktionsmittel bezeichnet werden kann.
 - a) Reaktion von Fe^{3+} mit Iodid-Ionen (I^-) zu Iod (I_2) und Fe^{2+} .
 - b) Reaktion von SO_3^{2-} (Sulfit) mit ClO_3^- (Chlorat) zu ClO_2^- (Chlorit) und SO_4^{2-} .
 - c) Reaktion von MnO_4^- mit I^- in saurem Medium zu Mn^{2+} und I_2 .
 - d) Reaktion von Selen, Bromat (BrO_3^-) und Wasser zu Seleniger Säure (H_2SeO_3) und Bromid (Br^-).
 - e) Reaktion von Iod mit Chlorat in alkalischer Lösung zu Iodat (IO_3^-) und Chlorid.
 - f) Reaktion von Ammoniak mit Schwefelsäure.
3. In der Analytik werden Ammonium-Ionen (NH_4^+) dadurch nachgewiesen, daß man die Probe mit einer starken Lauge aufkocht und prüft, ob Ammoniak entweicht. Erstellen Sie die Gleichung; bezeichnen Sie die Reaktanden (wer ist Säure, wer Base?); welcher Reaktionstyp liegt vor?
4. Geben Sie den Reaktionstyp nachstehender Reaktionen an und bezeichnen Sie die Reaktanden. Versuchen Sie, bei Komplexen auch den Namen anzugeben.
 - a) $\text{CuO} + \text{SO}_3 \rightarrow \text{CuSO}_4$
 - b) $2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 2\text{HCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$
 - c) $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} + 6\text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} + 6\text{NH}_4^+$
 - d) $\text{BF}_3 + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{BF}_3\text{NH}_3$
 - e) $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} + 5\text{F}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})\text{F}_5]^{2-} + 5\text{H}_2\text{O}$

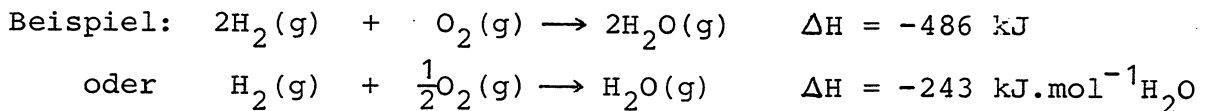
6. Energieumsatz bei chemischen Reaktionen
=====

6. 1. Die Enthalpie H

Wird einem Körper Wärme zugeführt, so steigt seine "innere Energie". Bei isobarer Erwärmung eines Gases ist allerdings zu berücksichtigen, daß nicht die komplette Wärmezufuhr zu "innerer Energie" umgesetzt wird, sondern ein Teil der Wärme dafür verwendet werden muß, daß sich das Gas gegen den äußeren Druck (meist der Luftdruck) ausdehnen kann (= Volumsarbeit). Die Enthalpie H setzt sich aus der "inneren Energie" plus der Volumsarbeit zusammen.

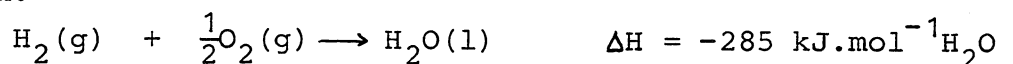
Wenn bei einer chemischen Reaktion Gase entstehen, ist es also korrekter, nicht einfach von der "Reaktionswärme" zu sprechen, sondern die Enthalpieänderung ΔH zwischen Reaktanden und Produkten anzugeben, weil diese Größe die Arbeit mitberücksichtigt, die aufgewendet werden muß, um gegen den Außendruck Raum für die Gase zu schaffen.

Wird bei einer Reaktion Wärme frei (=exotherme Reaktion), so nimmt die Enthalpie der beteiligten Stoff ab: ΔH ist negativ. Wird bei einer Reaktion Wärme aufgenommen (=endotherme Reaktion), so ist ΔH positiv.



Daraus ist ersichtlich, daß sich die ΔH -Angabe auf die Mengen des "Formelumsatzes" bezieht.

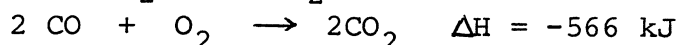
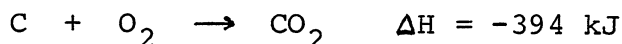
Die Angabe, ob die beteiligten Stoffe gasförmig (g), flüssig (l) oder fest (s) sind, ist von Bedeutung, weil in der Enthalpiedifferenz ΔH auch Schmelz- und Verdampfungswärmen enthalten sein können:



Daraus kann entnommen werden, daß die Verdampfungswärme von Wasser 42 kJ pro mol beträgt.

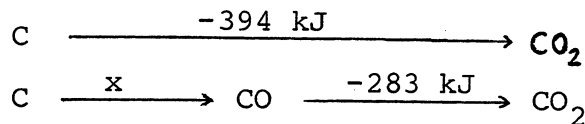
Reaktionsenthalpien sind additiv, d. h. man kann sie bei Stufen-Reaktionen zusammenzählen. Nach dem Satz von Heß hängt die Reaktionsenthalpie eines Vorganges nicht vom Weg ab. Daher ist es beispielsweise möglich, die Bildungsenthalpie von CO

rechnerisch zu bestimmen (Messungen gelingen nicht, weil bei der Reaktion zu CO immer ein wenig CO₂ als Nebenprodukt gebildet wird): Man mißt die Reaktionsenthalpien für



und berechnet ΔH für $\text{C} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$

aus der Tatsache, daß ΔH gleich groß ist, egal ob 1 mol C direkt zu CO₂ verbrannt wird oder über CO als Zwischenstufe.



Man erhält $\Delta H_f^\circ (\text{CO}) = -111 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Die Bildungsenthalpie ΔH_f :

Die Bildungsenthalpie ΔH_f ist die bei der Bildung von 1 mol einer Verbindung aus den Elementen freigesetzte (oder aufgenommene) Energie.

In Tabellenwerken sind die Standardbildungsenthalpien ΔH_f° verzeichnet: Sie gelten für Reaktionen, bei denen die Reaktionspartner vor und nach der Reaktion im Standardzustand (298 K und 1,013 bar) sind, wobei man willkürlich die Enthalpien der Elemente im Standardzustand gleich Null setzt.

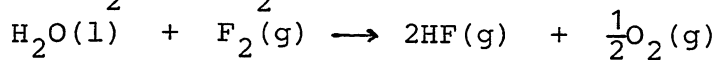
Bildungsenthalpien aus Tabellen können für die Berechnung von Reaktionsenthalpien ΔH_R herangezogen werden. Allgemein gilt:

$$\Delta H_R = \sum \Delta H_f (\text{Produkte}) - \sum \Delta H_f (\text{Reaktanden})$$

Beispiel: ΔH_f° von HF(g) = -271 kJ·mol⁻¹

ΔH_f° von H₂O(l) = -285 kJ·mol⁻¹

Man berechne aus diesen Daten ΔH_R der Reaktion von H₂O mit F₂:



$$\Delta H_R = 2 \cdot (-271) - (-285) = -257 \text{ kJ}$$

Die Bindungsenthalpie:

Die Bindungsenthalpie ist die Enthalpieänderung für das Lösen von 1 mol einer bestimmten Bindung. (Die Werte für das Lösen der Bindung eines zweiatomigen Moleküles sind exakt, aber die in verschiedenen Tabellenwerken aufgelisteten Werte für die durchschnittlichen Bindungsenthalpien von Bindungen in komplizierten Molekülen können differieren.)

Für Reaktionen gilt:

$$\Delta H_R = \sum \Delta H \text{ (gelöste Bindungen)} - \sum \Delta H \text{ (gebildete Bindungen)}$$

Beispiel: Aus den Bindungsenthalpien soll die Reaktionsenthalpie der Reaktion $\text{CH}_4(\text{g}) \rightarrow \text{C}(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g})$ ermittelt werden. Aus Tabellen entnimmt man (Werte für 298 K):

Bindungsenthalpie für C-C (Graphit) = 718 kJ pro mol Atome.

(Vergleiche: Die mittlere Bindungsenthalpie für organische C-C-Bindungen beträgt ca. 348 kJ pro mol Bindungen!)

Bindungsenthalpie für H-H = 218 kJ pro mol Atome.

Mittlere Bindungsenthalpie für C-H = 413 kJ pro mol Bindungen.

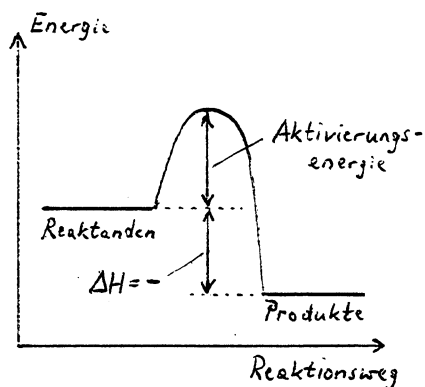
Lösung: $\Delta H_R = 4 \cdot 413 - (718 + 4 \cdot 218) = 62 \text{ kJ}$

(Der berechnete Wert stimmt mit dem aus Datensammlungen ersichtlichen ΔH_f° -Wert für CH_4 nicht gut überein. Grund: Die Bindungsenergie des C-H im Methan liegt etwas höher als bei durchschnittlichen organischen Molekülen.)

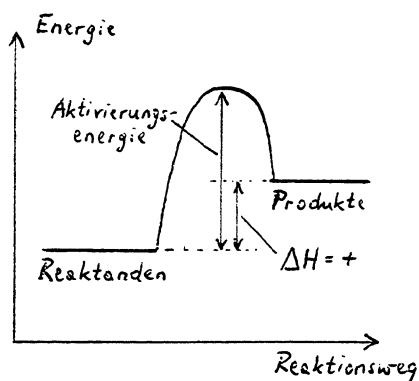
Die entscheidende Triebkraft chemischer Reaktionen dürfte das Streben nach dem Energieminimum sein (vergleichbar einer Kugel, die bestrebt ist, in eine tiefere Mulde zu rollen). Daraus könnte man ableiten, daß alle exothermen Reaktionen freiwillig verlaufen müssen, weil dabei ja die Produkte geringere Energie haben als die Reaktanden. (Voraussetzung ist freilich noch, daß die "Aktivierungsenergie" genannte Startenergie bereitgestellt wird.

Beispiel: Papier muß zunächst angezündet werden, damit die Teilchen schnell genug sind, um so heftige Zusammenstöße zu bewirken, daß die Reaktion in Gang kommt - sie läuft dann freiwillig weiter.)

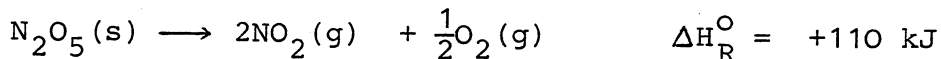
Exotherme
Reaktion



Endotherme
Reaktion



Endotherme Reaktionen hingegen sollten niemals freiwillig verlaufen: Nun gibt es aber doch einige Reaktionen, die endotherm sind und spontan vor sich gehen. So ist beispielsweise kristallines N_2O_5 instabil; es explodiert von selbst unter Energieaufnahme (!):



Offenbar muß es neben dem Streben nach geringerer Energie noch eine zweite Triebkraft für chemische Reaktionen geben:

6. 2. Die Entropie S

Zwei Definitionen:

- a) Die Entropie ist ein Maß für die "Unordnung".
- b) Die Entropie ist ein Maß für die "Wahrscheinlichkeit".

Ein Beispiel: Wenn eine Kaffeetasse zu Boden fällt, so wird das Resultat eine größere Anzahl von Scherben sein. Dieser Endzustand ist "ungeordnet" und von "hoher Wahrscheinlichkeit", d. h. daß es sehr viele Möglichkeiten für den Scherben-Zustand gibt. Der Vorgang kann ohne weiteres vorkommen - hingegen ist es höchst unwahrscheinlich, daß der umgekehrte Vorgang eintritt, daß also die einzelnen Scherben sich wie bei einem rückwärts laufenden Film ohne äußeres Zutun wieder zu einer unversehrten Tasse zusammensetzen.

Bezeichnen wir die Zahl der Möglichkeiten mit W, so ist die Entropie S nach Boltzmann proportional dem Logarithmus von W:

$$S = k \cdot \ln W \quad (\text{Boltzmann-Konstante } k = \frac{R}{N_A})$$

Für Moleküle in einem Gas gibt es zahllose Möglichkeiten, aber für einen perfekten Kristall gibt es am absoluten Nullpunkt (0 K) (wenn seine Teilchen völlig in Ruhe sind) nur eine einzige Möglichkeit, wie sein Zustand aussehen kann. Dann ist W gleich 1 und daher $S = k \cdot \ln 1 = 0$:

Die Entropie von Idealkristallen eines Elementes oder einer Verbindung am absoluten Nullpunkt ist Null.

Wie die Standardentropie S° eines Elementes oder einer Verbindung ermittelt werden kann, soll am Beispiel HCl gezeigt werden: Es geht um die Frage, wieviel Energie aufgenommen wird, wenn 1 mol HCl vom geordneten festen Zustand bei 0 K

in den ungeordneten Zustand des Gases bei 298 K übergeht. Für das Erwärmen vom absoluten Nullpunkt bis zum Schmelzpunkt sind $64 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ notwendig, für das Schmelzen 12,5 J, für das Weitererwärmen bis zum Siedepunkt 10 J, für das Verdampfen 86 J und schließlich für das Weitererwärmen bis 298 K 14 J. Bei 298 K und 1,013 bar ist daher die Entropie S° von HCl $187 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

Standardentropie-Werte sind aus Tabellenwerken erhältlich. Aus diesen läßt sich die Entropieänderung einer chem. Reaktion (im Standardzustand) berechnen:

$$\Delta S_R^\circ = \sum nS^\circ (\text{Produkte}) - \sum nS^\circ (\text{Reaktanden}) \quad (n = \text{Anzahl der Mole})$$

Daraus folgt, daß die Standard-Bildungsentropie einer Verbindung ist

$$\Delta S_f^\circ = S^\circ (\text{Verbindung}) - S^\circ (\text{Elemente})$$

Die Unordnung nimmt zu, wenn bei einer Reaktion aus Feststoffen Flüssigkeiten oder Gase entstehen; sie nimmt auch zu, wenn aus kompliziert gebauten Teilchen einfachere Teilchen entstehen: die Entropie nimmt zu; ΔS_R ist positiv.

6. 3. Die Gleichung von Gibbs-Helmholtz

Aus bisher Gesagtem wird klar, warum eine spontane endotherme Explosion wie bei N_2O_5 möglich ist: die bei der Explosion entstehenden gasförmigen Produkte NO_2 und O_2 haben zusammen eine wesentlich höhere Entropie als der feste Ausgangsstoff N_2O_5 . Offenbar ist bei dieser Reaktion die Zunahme der Unordnung so stark, daß die Reaktion spontan läuft, obwohl die Zunahme der Enthalpie dagegen spricht.

Die Gleichung von Gibbs-Helmholtz verknüpft die Triebkräfte "Streben nach dem Energie-Minimum" und "Streben nach dem Entropie-Maximum" und gibt durch die Änderung der "Gibbs-Energie" ("Freie Enthalpie") ΔG an, ob die Reaktion freiwillig läuft oder nicht:

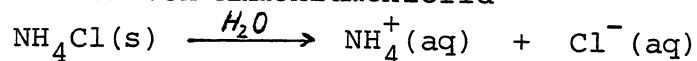
$$\underline{\underline{\Delta G_R = \Delta H_R - T \cdot \Delta S_R}}$$

Reaktionen mit negativem ΔG_R nennt man "exergon": sie laufen freiwillig ab und können Arbeit leisten. Eine Reaktion mit positivem ΔG_R nennt man "endergon": vom System muß Arbeit

aufgenommen werden, damit die Reaktion eintreten kann. Aus der Gleichung und der Tatsache, daß ΔH_R -Werte die Größenordnung kJ bzw. ΔS_R -Werte die Größenordnung J haben, ist ersichtlich, daß meist ΔH_R bestimmt, in welche Richtung die Reaktion läuft; ΔS_R wird üblicherweise erst bei sehr hohen Temperaturen zur entscheidenden Größe.

Beispiel: Das Auflösen eines Salzes in Wasser muß wohl als chemischer Vorgang aufgefaßt werden. Der Lösungsvorgang ist exotherm oder endotherm, je nachdem, wieviel Energie für die Zerstörung des Kristalls (Gitterenergie) notwendig ist bzw. wieviel Energie bei der Umhüllung der Ionen mit Wasser (Hydratation) frei wird.

Beim Auflösen von Ammoniumchlorid



kühlt sich die Lösung ab (= endotherm), weil die Gitterenergie mit $638 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ größer ist als die Hydratationsenergie mit $623 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$: $\Delta H^\circ = +15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Trotzdem löst sich NH_4Cl von selbst, weil die molare Entropie deutlich zunimmt:

$$S^\circ \text{ von } \text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) = 95 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$S^\circ \text{ von } \text{NH}_4^+(\text{aq}) = 113 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$S^\circ \text{ von } \text{Cl}^-(\text{aq}) = 55 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Aus diesen Angaben wird ΔS° und weiter ΔG° errechnet:

$$\Delta S^\circ = 113 + 55 - 95 = +73 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = +0,073 \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ = +15 - 298 \cdot 0,073 = -6,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Die Änderung der Gibbs-Energie ΔG° (gelesen: "Delta-G-Standard") ist negativ: die Reaktion ist exergon.

Übungsaufgaben:

1. Berechnen Sie unter Benützung der Tabellen im Anhang die Reaktionsenthalpien für

a) die Reduktion von 1 mol CuO mit H_2 (Lösung: - 128 kJ)

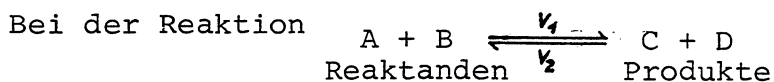
b) die Reduktion von 1 mol Al_2O_3 mit H_2 (Lösung: + 821 kJ)

2. Vergleichen Sie die Reaktionsenthalpien für die Verbrennung von 1 mol Methan CH_4 errechnet aus
- a) den molaren Bindungsenthalpien bei 298 K
(Lösung: $- 816 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
 - b) den Standardbildungsenthalpien (Lösung: $- 802 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
Bindungsenthalpien für das Sauerstoff-Molekül: $495 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
für C=O in CO_2 : $803 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
für C-H : $413 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
für O-H : $463 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
3. Berechnen Sie ΔG_R° für die Chlorknallgas-Reaktion (Synthese von HCl aus den Elementen).
Lösung: $\Delta G_R^\circ = - 190 \text{ kJ}$ (für 2 mol HCl)

7. Chemisches Gleichgewicht
=====

7. 1. Definition - Massenwirkungsgesetz - Prinzip von Le Chatelier

Jede spontan (unter Abnahme der Gibbs-Energie) ablaufende Reaktion strebt dem Gleichgewicht zu; ist dieses erreicht, ist keine weitere Veränderung der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches feststellbar.



bedeuten v_1 und v_2 die Geschwindigkeiten, mit der die Reaktanden zu den Produkten reagieren bzw. umgekehrt. Bei der Annahme, daß die Reaktion wirklich so, wie in der Gleichung angegeben, abläuft, besteht bei jedem Zusammenstoß eines Moleküls A mit einem Molekül B eine gewisse Wahrscheinlichkeit, daß Umsetzung zu C und D eintritt. Die Geschwindigkeit v_1 dieser Reaktion ist daher der Anzahl der Zusammenstöße von A und B in der Zeiteinheit und damit auch den Stoffmengenkonzentrationen $c(\text{A})$ und $c(\text{B})$ proportional.

$$v_1 = k_1 \cdot c(\text{A}) \cdot c(\text{B})$$

Der Proportionalitätsfaktor v_1 wird als Geschwindigkeitskonstante bezeichnet.

Durch die Bildung einer ständig größer werdenden Anzahl der Moleküle C und D steigt die Wahrscheinlichkeit des Zusammenstoßes dieser Moleküle, wobei es zur Rückbildung von A und B kommen kann. (Umkehrbarkeit der chem. Reaktion)

Für die Geschwindigkeit der Gegenreaktion v_2 gilt analog:

$$v_2 = k_2 \cdot c(C) \cdot (D)$$

Das chemische Gleichgewicht ist erreicht, wenn die Geschwindigkeiten v_1 und v_2 gleich groß geworden sind:

$$v_1 = v_2 \quad \text{d.h.} \quad k_1 \cdot c(A) \cdot c(B) = k_2 \cdot c(C) \cdot c(D)$$

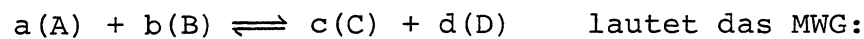
(Dynamisches Gleichgewicht: gleich viel Umsatz in beiden Richtungen)

Der Quotient der Geschwindigkeitskonstanten

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{c(C) \cdot c(D)}{c(A) \cdot c(B)} = K_c \quad (\text{Massenwirkungsgesetz „MWG“})$$

wird als Gleichgewichtskonstante K_c bezeichnet, der gesamte Ausdruck als Massenwirkungsgesetz. (Der Index c deutet an, daß die Gleichgewichtskonstante durch die molaren Gleichgewichtskonzentrationen ausgedrückt wird.)

Für die allgemeine Gleichung



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

Je größer K_c ist, desto weiter auf der rechten Seite der obigen Reaktionsgleichung liegt das Gleichgewicht.

Für Reaktionen zwischen gasförmigen Stoffen können die den Konzentrationen proportionalen Partialdrucke p für die Formulierung der Gleichgewichtskonstante des MWG verwendet werden:

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

K_p = Partialdruck-Gleichgewichtskonstante

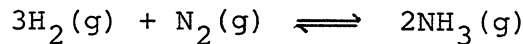
Der Zahlenwert einer Gleichgewichtskonstante ist temperaturabhängig. Bei exothermen Reaktionen bewirkt Temperaturerhöhung eine Erniedrigung des Zahlenwertes, bei endothermen Reaktionen eine Erhöhung.

Umrechnung von K_p in K_c und umgekehrt:

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

Δn = Änderung der Molzahl von den Reaktanden zu den Produkten
 $R = 8,3144 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ oder $0,083144 \text{ l} \cdot \text{bar} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ (K_c soll ja von der Konzentrationseinheit $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ abstammen)
 T = Kelvin-Temperatur

Beispiel: Wie groß ist K_c für die Reaktion



wenn bei 25°C der Literaturwert für $K_p = 6,53 \cdot 10^5 \text{ bar}^{-2}$ ist?

Lösung: $\Delta n = -2$; $T = 298,15 \text{ K}$

$$\begin{aligned} K_c &= \frac{K_p}{(RT)^{\Delta n}} = K_p \cdot (RT)^{-\Delta n} = \\ &= 6,53 \cdot 10^5 \cdot (0,083144 \cdot 298,15)^2 = 4,0 \cdot 10^8 \text{ l}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \end{aligned}$$

Nur in sehr verdünnten Lösungen sind die durch Konzentrationen (Partialdrucke) formulierten Gleichgewichtskonstanten wirklich konstant. In konzentrierteren Lösungen müssen an die Stelle von c und p die Aktivitäten a gesetzt werden:

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

K_a = thermodynamische Gleichgewichtskonstante

Die Aktivitäten stellen gewissermaßen die thermodynamisch wirksamen Konzentrationen (Partialdrucke) dar. Die Zahlenwerte für a müssen experimentell ermittelt werden (oder die Aktivitätskoeffizienten f sind aus Tabellenwerken zugänglich).

$$a = f_a \cdot c \quad (= f_a \cdot p)$$

Für c bzw. $p \rightarrow \text{Null}$ wird $f_a = 1$.

Gibbs-Energie und Gleichgewichtskonstante

Im chemischen Gleichgewicht ist die Änderung der Gibbs-Energie Null: $\Delta G = 0$

Wenn Reaktanden und Produkte im Standardzustand vorliegen ($c = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $p = 1,013 \text{ bar}$; $T = 298,15 \text{ K}$; $R = 8,3144 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), ist die thermodynamische Gleichgewichtskonstante K_a gemäß der Gleichung

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K \quad \text{bzw.} \quad K = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}}$$

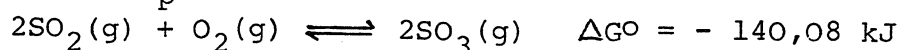
mit der beim Ablauf der chemischen Reaktion auftretenden Änderung von ΔG° verknüpft.

Bei Verwendung dekadischer Logarithmen:

$$\Delta G^\circ = -2,303 RT \cdot \log K \quad \text{bzw.} \quad K = 10^{-\frac{\Delta G^\circ}{2,303 RT}}$$

Auf diese Weise lassen sich die Gleichgewichtskonstanten für beliebige Reaktionen berechnen.

Beispiel: Es ist K_p für folgende Reaktion bei 25°C zu berechnen:

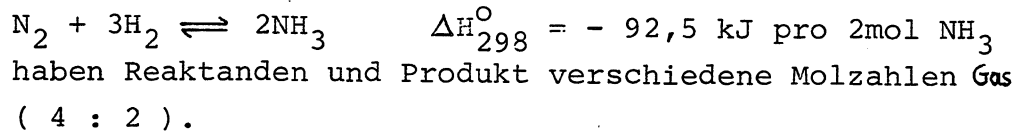


Lösung: $\log K_p = \frac{-140080}{-2,303 \cdot 8,3144 \cdot 298,15}$
 $K_p = 3,4 \cdot 10^{24}$

Prinzip von Le Chatelier und Braun:

In Worten: Wenn man auf ein System im Gleichgewicht einen Zwang ausübt, ändern sich die Gleichgewichtsbedingungen so, daß das System dem Zwang ausweicht.

Beispiel: Bei der Ammoniak-Synthese

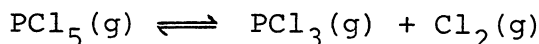


Druckerhöhung führt zu einer Verschiebung zum Produkt (geringere Platzbedarf; damit wird dem äußeren Zwang ausgewichen).

Temperaturerhöhung führt bei dieser exothermen Reaktion zu einer Verschiebung zu den Reaktanden (Umkehr der Reaktion ist endotherm; durch Energieverbrauch wird dem Zwang ausgewichen).

Dementsprechend sind Reaktionen, bei denen keine Molzahlenveränderungen von den Reaktanden zu den Produkten eintritt, durch Druckveränderung nicht beeinflußbar.

Beispiel: Für das Gleichgewicht



sind in einem gegebenen System die Gleichgewichtskonzentrationen folgende: $c(\text{PCl}_5) = 1 \text{ mol.l}^{-1}$ und

$$c(\text{PCl}_3) = c(\text{Cl}_2) = 0,204 \text{ mol.l}^{-1}$$

Welche neuen Gleichgewichtskonzentrationen stellen sich ein, wenn der Druck auf die Hälfte verringert wird (bzw. das Volumen verdoppelt wird) ?

$$K_c = 4,16 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

Lösung: Unmittelbar nach der anfänglichen Änderung wird jede Konzentration halbiert. Wenn nach der Wiedereinstellung des Gleichgewichtes x zusätzliche mol.l^{-1} an PCl_5 dissoziiert sind, dann haben sich $x \text{ mol.l}^{-1}$ PCl_3 und $x \text{ mol.l}^{-1}$ Cl_2 gebildet. Die neuen Gleichgewichtskonzentrationen sind daher (in mol.l^{-1}):

$$\begin{array}{ccccc} \text{PCl}_5(\text{g}) & \rightleftharpoons & \text{PCl}_3(\text{g}) & + & \text{Cl}_2(\text{g}) \\ (0,5 - x) & & (0,102 + x) & & (0,102 + x) \\ K_c = & \frac{c(\text{PCl}_3) \cdot c(\text{Cl}_2)}{c(\text{PCl}_5)} \end{array}$$

$$4,16 \cdot 10^{-2} = \frac{(0,102 + x)^2}{(0,5 - x)}$$

Erweiterung ergibt: $x^2 + 0,246x - 0,0104 = 0$
 $x = 0,0365$

Daher sind die neuen Gleichgewichtskonzentrationen:

$$c(\text{PCl}_5) = 0,464 \text{ mol.l}^{-1}$$

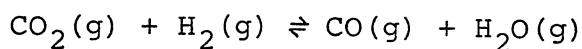
$$c(\text{PCl}_3) = 0,138 \text{ mol.l}^{-1}$$

Berechnung der Gleichgewichtskonstanten bei Veränderung der Temperatur und konstantem Druck:

Wenn ΔH_R^0 als temperaturunabhängig angesehen werden kann, so erhält man die van't Hoff'sche Reaktionsisobare in ihrer einfachsten Form. (Gilt für K_p)

$$\log \left(\frac{K_2}{K_1} \right) = \frac{\Delta H}{2,303 R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \right)$$

Beispiel: Für die Reaktion



ist bei 700°C $K = 0,63$. Wie groß ist K bei 800°C ?

Für den betrachteten Temperaturbereich ist der Mittelwert für $\Delta H = 3,35 \cdot 10^4 \text{ J mol}^{-1}$.

Lösung: $T_1 = 973 \text{ K}$, $K_1 = 0,63$, $T_2 = 1073 \text{ K}$, $K_2 = ?$

$$R = 8,3144 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\log \left(\frac{K_2}{0,63} \right) = \frac{3,35 \cdot 10^4}{2,303 \cdot 8,3144} \cdot \left(\frac{1073 - 973}{973 \cdot 1073} \right)$$

$$\log K_2 - (-0,201) = 0,168$$

$$\log K_2 = -0,033$$

$$K_2 = 0,93$$

7. 2. Gasgleichgewichte - homogene und mit fester Phase

Die Gleichgewichtskonstante für Gasreaktionen ist sowohl über die Konzentrationen (K_c) als auch über die Partialdrucke (K_p) auszudrücken (siehe dazu Kap. 7.1.).

Bei heterogenen Gleichgewichten sind die Konzentrationen der Feststoffe konstant. Daher sind diese Konzentrationswerte bereits im Wert von K_c oder K_p enthalten und erscheinen nicht im Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante.

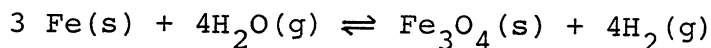
Damit ist K_c für die Reaktion $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ durch den Ausdruck $K_c = c(\text{CO}_2)$ gegeben. Die Gleichgewichtskonzentration von CO_2 über einer Mischung von Feststoffen ist also bei gegebener Temperatur ein definierter Wert.

Für obige Reaktion kann auch K_p angegeben werden:

$$K_p = p(\text{CO}_2)$$

Damit ist der Gleichgewichts-Partialdruck von CO_2 bei der jeweiligen Temperatur genau definiert.

Für die Reaktion



ergibt sich K_c bzw. K_p aus dem vorher Gesagten zu

$$K_c = \frac{c^4(\text{H}_2)}{c^4(\text{H}_2\text{O})} \quad \text{bzw.} \quad K_p = \frac{p^4(\text{H}_2)}{p^4(\text{H}_2\text{O})}$$

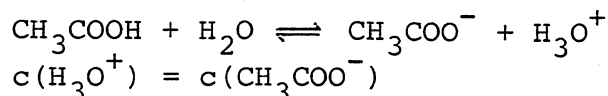
7. 3. Protolysegleichgewichte und pH-Wert

Für die Reaktion von Säuren und Basen in wässrigen Lösungen (Protolyse) kann das Ausmaß der Protolyse durch das MWG und somit durch die Protolysegleichgewichtskonstante K_s bzw. K_B beschrieben werden. Da die Produkte einer Protolyse-reaktion hydratisierte Ionen sind, ist der Protolysegrad durch Leitfähigkeitsmessung bzw. Potentiometrische Messung experimentell ermittelbar. Für den Protolysegrad, aus dem sich der Wert für die Protolysegleichgewichtskonstante er- rechnen läßt, gilt:

$$\alpha = \frac{\text{Konzentration der protolysierten Ionen}}{\text{Konzentration der gelösten Substanz}}$$

Beispiel: Berechnung einer (Protolyse)-Gleichgewichtskonstanten
Bei 25°C ist eine $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ -Lösung von Essigsäure zu $1,34 \%$ protolysiert. Wie groß ist K_s ?

Lösung: Die Essigsäure protolysiert nach folgender Gleichung:



$$\alpha = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} ; \quad 0,0134 = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+)}{0,1 \text{ mol.l}^{-1}}$$

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 0,00134 \text{ mol.l}^{-1}$$

Die Konzentration an nicht protolysierter Essigsäure ist dann $c(\text{CH}_3\text{COOH} \text{ nach der Protolyse}) = c(\text{CH}_3\text{COOH} \text{ vor der Proto- lyse}) - c(\text{H}_3\text{O}^+, \text{CH}_3\text{COO}^-) = 0,1 - 0,00134 = 0,09866 \text{ mol.l}^{-1}$

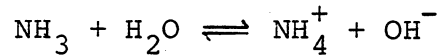
Da die Konzentration an Wasser praktisch unverändert (konstant) bleibt, wird sie in die Protolysekonstante K_S mit einbezogen. $K_S = K \cdot c(\text{H}_2\text{O})$

Das Protolysengleichgewicht vereinfacht sich daher zu

$$K_S = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}$$
$$= \frac{(0,00134) \cdot (0,00134)}{(0,09866)} = 1,81 \cdot 10^{-5}$$

Die Protolyse schwacher Basen ist ebenso wie die schwacher Säuren unvollständig (oft nur wenige Prozent). Da Ammoniak in verdünnten wässrigen Lösungen nur zu etwas 2 - 4 % protolysiert, kann auch hier die Wasserkonzentration als konstant betrachtet werden.

Für folgendes Gleichgewicht



ergibt sich daher folgende Protolysekonstante K_B (in diesem Fall BASEN-Konstante):

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

Die Säurekonstante K_S bzw. Basenkonstante K_B wird oft auch durch den negativen dekadischen Logarithmus-Wert ausgedrückt. Diesen logarithmischen Wert bezeichnet man als $\text{p}K_S$ oder $\text{p}K_B$ -Wert.

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

Beispiel: Für Essigsäure ist der K_S -Wert: $1,8 \cdot 10^{-5}$. Wie groß ist der $\text{p}K_S$ -Wert für Essigsäure?

Lösung: $\text{p}K_S = -\log K_S \quad \text{p}K_S(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,74$

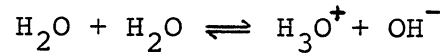
Da alle Gleichgewichtsreaktionen reversibel sind, ist die Rück-Reaktion der korrespondenten Base einer schwachen Säure durch einen K_B (bzw. $\text{p}K_B$)-Wert anzugeben.

$\text{p}K_S = \text{p}K_B$ stehen in folgender Beziehung zueinander:

$$\text{p}K_S + \text{p}K_B = 14$$

Die Autoprotolyse von H_2O und der pH -Wert

Wasser protolysiert in geringem Ausmaß mit sich selbst nach der Gleichung



Da sich auch hier trotz der Bildung (einer geringen Zahl) von H_3O^+ und OH^- -Ionen die Wasserkonzentration nicht ändert, wird diese Konzentration (bzw. ihr Quadrat) in die Konstante mit einbezogen. Man bezeichnet sie dann mit dem Index W und nennt sie Ionenprodukt des Wassers oder Wasserkonstante K_W .

MWG für die Wasser-Protolyse:

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

$c^2(\text{H}_2\text{O})$ wird in die Konstante einbezogen

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

Bei 25°C ist $K_W = 1,0 \cdot 10^{-14}$.

In reinem Wasser ist $c(\text{H}_3\text{O}^+) = c(\text{OH}^-) = x$

$$x^2 = 10^{-14}$$

$$x = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$$

Der pH-Wert:

Die H_3O^+ -Konzentration einer wässrigen Lösung lässt sich bequem durch den pH-Wert ausdrücken.

$$\text{pH} = \frac{-\log c(\text{H}_3\text{O}^+)}{\text{mol.l}^{-1}}$$

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

Vereinfacht (unter Weglassung der Einheiten): $\text{pH} = -\log c(\text{H}_3\text{O}^+)$

Für eine neutrale Lösung ergibt sich daher:

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log 1,0 \cdot 10^{-7} = -(-7) = 7$$

Für die OH^- -Konzentration kann wegen der Verknüpfung von $c(\text{H}_3\text{O}^+)$ und $c(\text{OH}^-)$ über die Wasserkonstante ebenfalls der pH-Wert angegeben werden.

$$\text{pOH} = -\log c(\text{OH}^-)$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

Da eine wässrige Lösung von NaOH zu 100% in Ionen vorliegt (= starke Base) gilt: $c(\text{NaOH}) = c(\text{OH}^-)$

Beispiel: Gefragt ist der pH-Wert einer Natronlauge mit der Konzentration $c = 0,01 \text{ mol.l}^{-1}$.

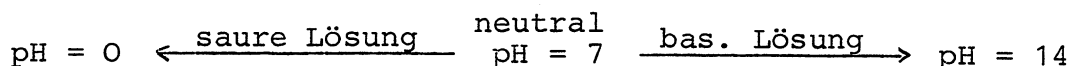
Lösung: $c(\text{OH}^-) = 0,01 \text{ mol.l}^{-1}$

$\text{pOH} = 2$

$\text{pH} = 12$

Es existieren also auch in stark basischen Lösungen noch H_3O^+ -Ionen, deren geringe Konzentration durch den pH-Wert ausgedrückt wird.

Übersicht:



Bei starken Säuren ergibt sich die H_3O^+ -Konzentration bzw. der pH-Wert unmittelbar aus der eingesetzten Säure-Konzentration. Bei schwachen Säuren muß für die Ermittlung des pH-Wertes die Säurekonstante bzw. der pK_S -Wert einbezogen werden.

Beispiel:

Welcher pH-Wert stellt sich ein, wenn 0,13 mol Eisessig (= 100% Ethansäure) mit 672 ml Wasser reagieren?

$\text{pK}_S (\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,75 \quad \rho^{20^\circ\text{C}} (\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,0492 \text{ g.cm}^{-3}$

Lösung:

0,13 mol Eisessig sind $0,13 \cdot 60 = 7,8 \text{ g}$

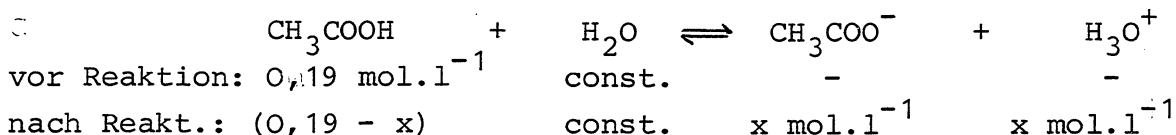
7,8 g sind $\frac{7,8}{1,0492} = 7,43 \text{ ml}$ Eisessig

Damit ergibt sich ein Gesamtvolumen von $672 + 7,43 = 679,43 \text{ ml}$

Umrechnung auf 1 l Volumen:

$$c(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{0,13 \cdot 1000}{679,43} = 0,19 \text{ mol.l}^{-1}$$

Da Essigsäure eine schwache Säure ist, wird nur ein Anteil von $x \text{ mol.l}^{-1}$ protolysiert. Die sich daraus ergebenden Gleichgewichtskonzentrationen werden unter die Reaktionsgleichung geschrieben:



Laut MWG gilt (K_S aus pK_S berechnet):

$$1,78 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0,19 - x}$$

Erweiterung ergäbe eine quadratische Gleichung. Es ist aber folgende Vereinfachung erlaubt: Wenn von den Reaktanden (hier: Essigsäure) weniger als 5% protolysieren, wird $(0,19 - x) = 0,19$

gesetzt. Diese Vereinfachung ist zulässig, da nur ein verschwindend kleiner Anteil der Anfangskonzentration protolysiert, die Anfangskonzentration damit praktisch konstant bleibt.

$$1,78 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0,19} \quad x = c(\text{H}_3\text{O}^+) = 1,84 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

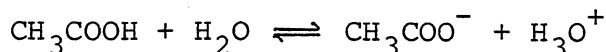
$$\text{pH} = 2,74$$

Im Anhang befinden sich Formeln zur Berechnung des pH-Wertes schwacher Säuren und schwacher Basen, die die oben durchgeführten Rechenoperationen beinhalten.

Die Messung von pH-Werten erfolgt potentiometrisch oder mit Hilfe von Indikatoren (Farbstoffe, die innerhalb eines bekannten pH-Bereiches einen Farbumschlag zeigen).

Die Wirkung gleichioniger Zusätze; Pufferlösungen:

Wird einer Lösung von Essigsäure Natriumacetat zugegeben, so steigt der pH-Wert: $c(\text{H}_3\text{O}^+)$ nimmt ab. Nach dem Prinzip von Le Chatelier läßt sich dies erklären. Das Gleichgewicht

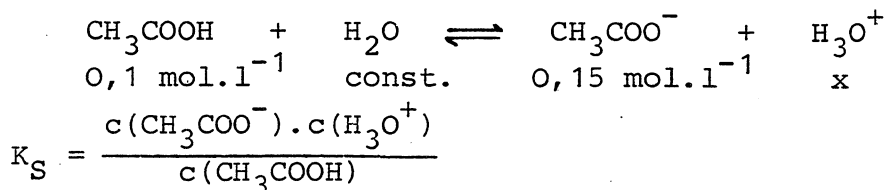


wird durch Zusatz von Acetat-Ionen aus dem Natriumacetat nach links verschoben. Da Essigsäure (Ethansäure) und Natriumacetat (Natriumethanat) das Acetat-Ion gemeinsam ist, spricht man von gleichionigem Zusatz.

Mit Hilfe der Protolysekonstante (Säurekonstante) der Essigsäure läßt sich der pH-Wert einer Lösung, der Acetat-Ionen zugesetzt wurden, berechnen.

Beispiel: Wie hoch ist der pH-Wert einer Lösung von Essigsäure ($c = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$), die Natriumacetat ($c = 0,15 \text{ mol.l}^{-1}$) enthält.

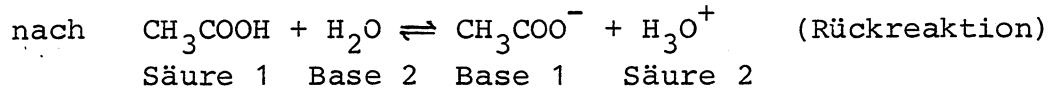
Lösung: Na-Acetat ist ein starker Elektrolyt. Daher ist in der Lösung $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 0,15 \text{ mol.l}^{-1}$. Dagegen ist die Acetat-Konzentration aus der Protolyse der Essigsäure so gering, daß sie vernachlässigt werden kann. Wegen der geringen Protolyse der Essigsäure wird auch deren Konzentration nach der Protolyse gleich der Anfangskonzentration ($= 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$) gesetzt (siehe Beispiel einer schwachen Säure). Es ergibt sich daher



$$1,78 \cdot 10^{-5} = \frac{x \cdot 0,15}{0,1} \quad x = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1} \quad \text{pH} = 4,92$$

Pufferlösungen sind in der Lage, einen in etwa konstanten pH-Wert selbst nach Zusatz nicht zu großer Mengen Säure oder Base aufrecht zu erhalten. Ein Puffer kann aus einer schwachen Säure und einem Salz dieser Säure oder aus einer schwachen Base und einem Salz dieser Base hergestellt werden (gleichioniger Zusatz).

Die Wirkung eines Puffers läßt sich nach der Brönsted-Theorie erklären. So neutralisiert ein Essigsäure-Acetat-Puffer



kleine Zusätze von Hydroniumionen, da $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ relativ groß ist; OH^- -Ionen werden durch die relativ hohe $c(\text{CH}_3\text{COOH})$ neutralisiert. Dabei bleibt der pH-Wert relativ konstant, wenn die Menge zugesetzter Säure oder Base kleiner als $\frac{1}{100}$ der Pufferkonzentration bleibt. Das Konzentrationsverhältnis von Säure oder Base zu gleichionigem Zusatz soll für wirkungsvolle Pufferlösungen zwischen 1:10 und 10:1 liegen.

Für die Berechnung des pH-Wertes einer Pufferlösung wird die Henderson-Hasselbach-Gleichung verwendet:

$$\text{pH} = \text{pK}_S + \log \frac{c(\text{Salz})}{c(\text{Säure})} \quad \text{bzw.} \quad \text{pH} = \text{pK}_B + \log \frac{c(\text{Salz})}{c(\text{Base})}$$

Beispiel: Welche Konzentrationen sollen angewandt werden, um einen Cyansäure/Cyanat-Puffer mit dem pH-Wert 3,50 herzustellen?

$$K_S (\text{HO CN}) = 1,2 \cdot 10^{-4}$$

Lösung:

$$\text{pH} = \text{pK}_S + \log \frac{c(\text{OCN}^-)}{c(\text{HO CN})}$$
$$\log \frac{c(\text{OCN}^-)}{c(\text{HO CN})} = 3,50 - 3,92 = -0,42$$

$$\frac{c(\text{OCN}^-)}{c(\text{HO CN})} = 0,38$$

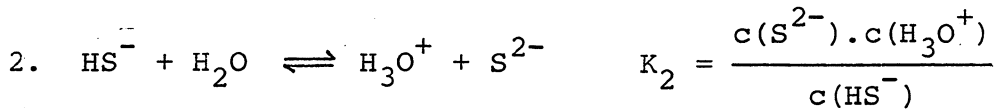
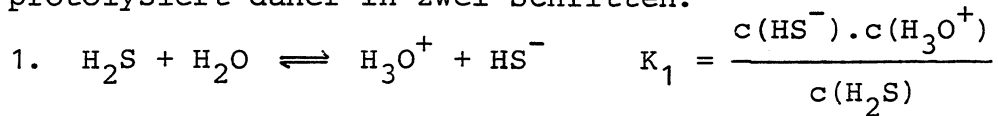
Jede Lösung mit diesem Konzentrationsverhältnis wird einen pH von 3,50 aufweisen. Ist z.B. $c(\text{HO CN}) = 0,52 \text{ mol.l}^{-1}$, so muß $c(\text{OCN}^-) = 0,20 \text{ mol.l}^{-1}$ sein.

Mehrprotonige Säuren:

Beispiele sind Schwefelsäure (H_2SO_4), Phosphorsäure (H_3PO_4), Arsensäure (H_3AsO_4), Kohlensäure (H_2CO_3) und Oxalsäure ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$). Die Protolyse erfolgt schrittweise. Jedem Schritt kann eine

Protolysekonstante zugeordnet werden.

Beispiel: Schwefelwasserstoffsäure ist zweiprotonig und protolysiert daher in zwei Schritten.



In der wässrigen Lösung sind damit H_2S , HS^- , H_3O^+ und OH^- vorhanden. Bei mehrprotonigen Säuren ist immer die Protolyse des 1. Schrittes viel weitergehend als die der Folgeschritte; bei H_2S : $K_1 = 1,1 \cdot 10^{-7}$ und $K_2 = 1,0 \cdot 10^{-13}$

Beispiel: Die Konzentrationen einer Lösung von H_2S ($c = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$) sollen berechnet werden.

Lösung: Da K_1 sehr klein, ist die H_2S -Menge, die protolysiert im Vergleich zur ursprünglichen H_2S -Konzentration vernachlässigbar. Ebenso werden die Konzentrationen von H_3O^+ und HS^- durch die 2. Protolyse nicht wesentlich geändert.

Für die 1. Stufe gilt daher

$$K_1 = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{HS}^-)}{c(\text{H}_2\text{S})} \quad 1,1 \cdot 10^{-7} = \frac{x^2}{0,1}$$

$$x = c(\text{H}_3\text{O}^+) = c(\text{HS}^-) = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

Diese Konzentrationen gelten auch für die 2. Stufe:

$$K_2 = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{S}^{2-})}{c(\text{HS}^-)} \quad 1,0 \cdot 10^{-13} = \frac{1,0 \cdot 10^{-4} \cdot x}{1,0 \cdot 10^{-4}}$$

$$x = c(\text{S}^{2-}) = 1,0 \cdot 10^{-13} \text{ mol.l}^{-1}$$

Die Konzentration des sekundären Ions ist immer gleich dem numerischen Wert von K_2 , wenn in der Lösung keine Ionen aus anderen Elektrolyten vorhanden sind. Sind aber Ionen von anderen Substanzen vorhanden, so kann dadurch das Gleichgewicht verschoben und die Konzentrationen verändert werden.

Für manche Berechnungen ist es sinnvoll, das Produkt der Ausdrücke für die Protolyseschritte zu bilden:

$$\frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{HS}^-)}{c(\text{H}_2\text{S})} \cdot \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{S}^{2-})}{c(\text{HS}^-)} = K_1 \cdot K_2$$

$$\frac{c^2(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{S}^{2-})}{c(\text{H}_2\text{S})} = 1,1 \cdot 10^{-7} \cdot 1,0 \cdot 10^{-13} = 1,1 \cdot 10^{-20}$$

Beispiel: Wie groß ist $c(\text{S}^{2-})$ in einer verdünnten Salzsäure, die bei $\text{pH} = 3,0$ mit H_2S gesättigt wurde? (Sättigungskonzentration von H_2S in Wasser ist $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ bei 25°C)

Lösung: $\text{pH} = 3,0$, d.h. $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$

$$1,1 \cdot 10^{-20} = \frac{(1,0 \cdot 10^{-3})^2 \cdot c(\text{S}^{2-})}{0,1}$$

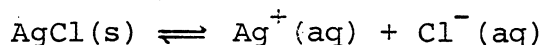
$$c(\text{S}^{2-}) = 1,1 \cdot 10^{-15} \text{ mol.l}^{-1}$$

(Vergleichen Sie diesen Wert mit dem des vorangegangenen Beispiels!)

7. 4. Das Löslichkeitsprodukt

Die meisten Substanzen sind in Wasser wenigstens etwas löslich. Bringt man eine "unlösliche" oder "wenig lösliche" Substanz in Wasser ein, so stellt sich ein Gleichgewicht ein, in dem die Lösungsgeschwindigkeit der Ionen aus der Substanz gleich der Ausfällungsgeschwindigkeit der Ionen aus der Lösung ist.

Beispiel: Zwischen festem AgCl und einer gesättigten Lösung von AgCl besteht folgendes Gleichgewicht



("aq" deutet an, daß die Ionen hydratisiert vorliegen)

Die Gleichgewichtskonstante K' ist

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

Da die Konzentration eines reinen Feststoffes in die Konstante übernommen werden kann, gilt

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

K_L wird "Löslichkeitsprodukt" genannt.

K_L ist temperaturabhängig; Tabellenwerte werden meist für 25°C angegeben.

Da die Ionenkonzentrationen bei wenig löslichen Stoffen gering sind, können die Stoffmengenkonzentrationen c für die Aktivitäten a eingesetzt werden.

Beispiel: Bei 25°C lösen sich $0,00188 \text{ g}$ AgCl in 1 l Wasser.

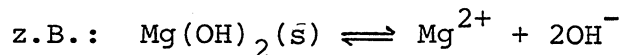
Wie groß ist K_L von AgCl ?

Lösung: $0,00188 \text{ g}$ AgCl entsprechen $1,31 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$

Für jedes gelöste mol AgCl bildet sich 1 mol Ag^+ und 1 mol Cl^- .

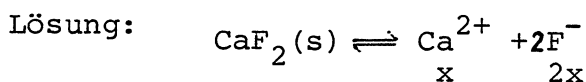
$$K_L = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-) = (1,31 \cdot 10^{-5})^2 = 1,7 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$$

Für Salze, die pro Formeleinheit mehr als zwei Ionen bilden, müssen die Konzentrationen auf die Potenz bezogen werden, die aus den Koeffizienten der chemischen Gleichung hervorgeht.



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

Beispiel: Wie hoch ist in einer gesättigten Lösung von CaF_2 die Konzentration von Ca^{2+} bzw. von F^- ? Wieviel g CaF_2 lösen sich in 100 ml Wasser? $K_L = 3,9 \cdot 10^{-11} \text{ mol}^3 \cdot \text{l}^{-3}$



$$K_L = c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c^2(\text{F}^-)$$

$$3,9 \cdot 10^{-11} = x \cdot (2x)^2$$

$$x = 2,14 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$c(\text{Ca}^{2+}) = 2,14 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$c(\text{F}^-) = 4,27 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$c(\text{CaF}_2) = \frac{m(\text{CaF}_2)}{M(\text{CaF}_2) \cdot V_{\text{Lm}}}$$

$$m(\text{CaF}_2) = 2,1 \cdot 10^{-4} \cdot 78 \cdot 0,1 = \underline{1,6 \cdot 10^{-3} \text{ g}}$$

Fällungen:

Das Produkt der Ionenkonzentrationen (in entsprechender Potenz) wird als Ionenprodukt K_I der betreffenden Salzlösung bezeichnet.

Wenn $K_L = K_I$: Lösung ist gesättigt (Gleichgewicht)

Wenn $K_L < K_I$: Lösung ist übersättigt (Niederschlag fällt aus)

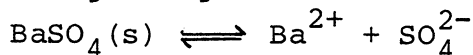
Beispiel: Wird sich in einer Lösung von Mg-Nitrat ($c = 0,001 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) ein Niederschlag von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ bilden, wenn der pH der Lösung auf 9 erhöht wird? $K_L = 8,9 \cdot 10^{-12}$

Lösung: Bei pH = 9 beträgt $c(\text{OH}^-) = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

$$K_I = c(\text{Mg}^{2+}) \cdot c^2(\text{OH}^-) = 0,001 \cdot (10^{-5})^2 = 1 \cdot 10^{-13}$$

$K_L > K_I$; d.h. es bildet sich kein Niederschlag.

Die Zugabe gleichioniger Substanzen beeinflusst auch die Löslichkeitsgleichgewichte. Im Beispiel



bewirkt der Zusatz von Sulfationen zu einer gesättigten Lösung von Bariumsulfat eine Verschiebung nach links. Das Produkt von $c(\text{Ba}^{2+}) \cdot c(\text{SO}_4^{2-})$ ist eine Konstante; daher wird durch eine

höhere Konzentration des Sulfats die Konzentration von Ba^{2+} kleiner.

Beispiel: Bei 25°C ist die Löslichkeit von BaSO_4

$$c = 3,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$K_L = 1,5 \cdot 10^{-9}$$

Wie groß ist die Löslichkeit von BaSO_4 nach Zusatz von $0,05 \text{ mol Na}_2\text{SO}_4$ pro Liter?

Lösung: Die aus dem BaSO_4 stammende Sulfat-Konzentration kann vernachlässigt werden.

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

$$c(\text{Ba}^{2+}) = \frac{K_L}{c(\text{SO}_4^{2-})} = 3 \cdot 10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}$$

Die Löslichkeit von BaSO_4 wurde gesenkt.

Enthält eine Lösung mehr als ein Ion, das mit einem anderen der Lösung zugesetzten Ion einen Niederschlag bilden kann, so wird das weniger lösliche Salz zuerst ausfallen.

Beispiel: Eine Lösung enthält Cl^- ($c = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$) und CrO_4^{2-} ($c = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$). Wird bei der allmählichen Zugabe von festem AgNO_3 zuerst AgCl oder Ag_2CrO_4 ausfallen?

$$K_L(\text{AgCl}) = 1,7 \cdot 10^{-10} \quad K_L(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1,9 \cdot 10^{-12}$$

Lösung: Ein Niederschlag beginnt auszufallen, wenn das entsprechende Ionenprodukt gerade den K_L -Wert überschreitet. Daher wird die Ag^+ -Konzentration berechnet, die gerade zur Ausfällung von AgCl bzw. Ag_2CrO_4 notwendig ist.

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

$$c(\text{Ag}^+) = \frac{1,7 \cdot 10^{-10}}{0,1} = 1,7 \cdot 10^{-9} \text{ mol.l}^{-1}$$

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

$$c(\text{Ag}^+) = \sqrt{\frac{1,9 \cdot 10^{-12}}{0,1}} = 4,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$$

Ergebnis: Beim AgCl ist die Ag^+ -Konzentration, die zur Überschreitung des Löslichkeitsproduktes führt, geringer; daher wird zuerst AgCl ausfallen.

Übungsaufgaben:

1. Für das Gleichgewicht $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$ beträgt bei 425°C der Wert für $K_c = 54,8$. Wie groß sind die Konzentrationen aller Stoffe im Gleichgewicht, wenn bei

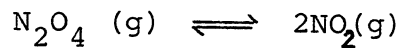
einer Temperatur von 425°C jeweils 1 mol von H₂(g), I₂(g) und HI(g) in einen 1-Liter-Behälter eingebracht werden? Wie groß ist K_p bei 425°C ?

Lösung: c(H₂) = c(I₂) = 0,319 mol.l⁻¹

$$c(\text{HI}) = 2,362 \text{ mol.l}^{-1}$$

$$K_p = K_c$$

2. Bei einer gegebenen Temperatur und einem Gesamtdruck von 1,013 bar liegen in der Gleichgewichtsmischung



folgende Partialdrucke vor: $p_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0,5065 \text{ bar}$;

$$p_{\text{NO}_2} = 0,5065 \text{ bar.}$$

a) Wie groß ist K_p bei dieser Temperatur?

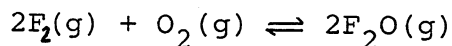
b) Wie groß sind die Partialdrucke der Komponenten in einer Gleichgewichtsmischung, wenn der Gesamtdruck bei konstanter Temperatur auf 2,026 bar erhöht wird?

Lösung: a) K_p = 0,5065 bar

$$\text{b) } p_{\text{NO}_2} = 0,79 \text{ bar}$$

$$p_{\text{N}_2\text{O}_4} = 1,23 \text{ bar}$$

3. Bei 25°C beträgt K_p = 5,6 · 10⁻¹⁵ bar⁻¹ für folgendes Gleichgewicht:

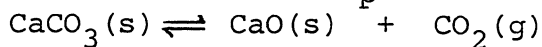


Berechnen Sie K_p bei 100°C unter der Annahme, daß

$$\Delta H = 46,1 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ beträgt.}$$

Lösung: K_p = 2,3 · 10⁻¹³ bar⁻¹.

4. Bei 800 K beträgt K_p = 0,223 bar für das Gleichgewicht



Wie hoch ist die Konzentration von CO₂(g) in mol.l⁻¹, die bei dieser Temperatur mit festem CaO und CaCO₃ im Gleichgewicht steht?

Lösung: $p_{(\text{CO}_2)} = 0,223 \text{ bar}$, $c(\text{CO}_2) = 3,35 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$

5. Berechnen Sie den pH-Wert im Beispiel einer schwachen Säure aus Kapitel 7.3. durch Lösen der quadratischen Gleichung und stellen Sie diesen Wert dem Ergebnis der vereinfachten Rechenmethode (pH = 2,74) gegenüber.

Lösung: pH = 2,74

6. a) Wie groß sind die Konzentrationen von H_3O^+ , OCl^- und HOCl in einer wässrigen Lösung von HOCl ($c = 0,2 \text{ mol.l}^{-1}$).

$$pK_s = 7,49$$

- b) Wie groß ist der Protolysegrad von HOCl in dieser Lösung?

c) $\text{pH} = ?$

Lösung:

a) $c(\text{H}_3\text{O}^+) = c(\text{OCl}^-) = 8 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$; $c(\text{HOCl}) = 0,2 \text{ mol.l}^{-1}$.

b) $\alpha = 4 \cdot 10^{-4}$

c) $\text{pH} = 4,1$

7. Die Herstellung einer Lösung erfolgte durch Zugabe von $0,1 \text{ mol}$ Natriumnitrit (NaNO_2) zu 100 ml salpetriger Säure HNO_2 ($c = 0,035 \text{ mol.l}^{-1}$). Das Endvolumen betrage 100 ml ; $pK_s = 3,14$.

a) $\text{pH} = ?$

- b) Protolysegrad für HNO_2 in diesem Gemisch = ?

Lösung: a) $\text{pH} = 4,6$

b) $\alpha = 0,072 \%$

8. Wie hoch sind die Konzentrationen an H_3O^+ , HSO_4^- , SO_4^{2-} und H_2SO_4 in einer Lösung von H_2SO_4 ($c = 0,3 \text{ mol.l}^{-1}$). Wie hoch ist der pH -Wert? (Säurekonstanten siehe Tabellen)

Lösung:

$$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0; c(\text{H}_3\text{O}^+) = 0,31 \text{ mol.l}^{-1}; c(\text{HSO}_4^-) = 0,29 \text{ mol.l}^{-1};$$

$$c(\text{SO}_4^{2-}) = 9,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}; \text{pH} = 0,51.$$

9. Die Formel des Quecksilber (I)-Ions ist Hg_2^{2+} und das Löslichkeitsprodukt von Quecksilber(I)-carbonat beträgt

$$K_L = 9,0 \cdot 10^{-17}$$

- a) Berechnen Sie die Löslichkeit in mol.l^{-1} von Hg_2CO_3

- b) Wie groß würde K_L dieser Verbindung sein, wenn die Formel des Quecksilber(I)-ions Hg^+ lauten würde?

Lösung: a) $c(\text{Hg}_2\text{CO}_3) = 9,5 \cdot 10^{-9} \text{ mol.l}^{-1}$.

b) $K_L = 3,4 \cdot 10^{-24}$.

10. a) Wird sich ein Niederschlag von MnS bilden, wenn eine Lösung, deren Konzentration an Essigsäure und Mn^{2+} jeweils $c = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ ist, mit H_2S gesättigt wird? (siehe Seite 62)

b) Wird MnS ausfallen, wenn die unter a) beschriebene Lösung auch Natriumacetat der Konzentration $c(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ enthält?

(K_L und K_S -Werte siehe Tabelle)

Lösung:

- a) $K_I = 6,3 \cdot 10^{-17}$; es fällt kein Niederschlag aus.
b) $K_I = 3,6 \cdot 10^{-13}$; Niederschlag fällt aus.

8. Elektrochemie
=====

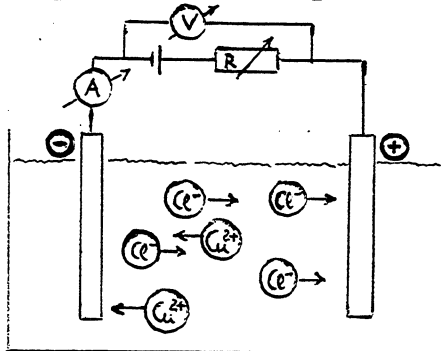
8. 1. Elektrische Einheiten - Ohmsches Gesetz

- a) Stromstärke I (Ampere A)
 - b) Elektrische Ladung Q (Amperesekunde As oder Coulomb C)
 - c) Spannung U (Volt V)
 - d) Widerstand R (Ohm Ω)
 - e) Leitfähigkeit κ (Siemens S) = $\frac{1}{R}$
 - f) Elektrische Arbeit W (Joule J oder Wattsekunde Ws) = Q.U
 - g) Elektrische Leistung P (Watt W oder Voltampere VA) = U.I
- Ohmsches Gesetz : $U = I \cdot R$

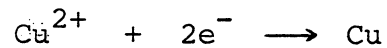
8. 2. Elektrolyse - Faraday-Gesetze

Die Elektrolyse ist eine Redox-Reaktion, bei der die Katode (-) als "Reduktionsmittel" (sie entlädt die positiven Kationen) und die Anode als "Oxidationsmittel" (sie entlädt die negativen Anionen) fungiert.

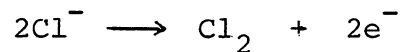
Beispiel: Elektrolyse einer CuCl_2 -Lösung



Katodische Reduktion:



Anodische Oxidation:



Die Faraday-Gesetze geben die Zusammenhänge zwischen Stoffmengen, Stromstärke und Zeit an; sie sollen durch konkrete Beispiele erläutert werden.

Um 1 mol einwertiger Ionen (z. B. Ag^{+}) zu entladen, benötigt man $6,022 \cdot 10^{23}$ Elektronen. Da das Elektron Träger der (negativen) Elementarladung ($= 1,602 \cdot 10^{-19}$ As) ist, handelt es sich dabei um die Ladungsmenge $6,022 \cdot 10^{23} \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} = 96485 \text{ As} \cdot \text{mol}^{-1}$. Diese Ladungsmenge von 1 mol Elektronen wird 1 Faraday F genannt.

Um 1 mol zweiwertiger Ionen (z.B. Cu^{2+}) zu entladen, benötigt man dementsprechend 192970 As, wenn man eine 100 %ige Stromausbeute (= Wirkungsgrad) annimmt.

Allgemein gilt:

Anzahl der Mole $n =$

$$\frac{\text{Masse } m}{\text{molare Masse } M} = \frac{\text{Stromstärke } I \cdot \text{Zeit } t \cdot \text{Stromausbeute } \eta}{\text{Ladungszahl } z \cdot \text{Faradaykonstante } F}$$

Beispiel: Wieviel Cu wird aus einer CuSO_4 -Lösung durch einen Strom von 0,75 A in 20 min bei 80 %iger Stromausbeute abgeschieden?

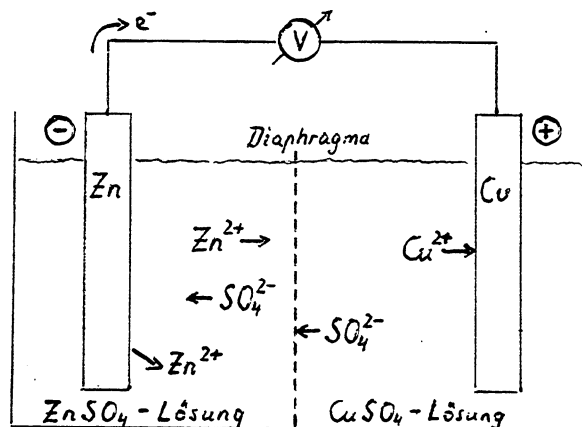
$$m = \frac{I \cdot t \cdot \eta \cdot M}{z \cdot F} = \frac{0,75 \cdot 20 \cdot 60 \cdot 0,8 \cdot 63,5}{2 \cdot 96485} = 0,237 \text{ g Cu}$$

Bei Elektrolysen ist die Gibbs-Energie ΔG positiv: Die Reaktion wird durch eine Spannungsquelle erzwungen. Welche Stoffmenge bei einer Elektrolyse entladen wird, ist eine Frage von Stromstärke und Zeit - ob ein Ion überhaupt entladen wird, ist eine Frage der Höhe der Spannung. Die Mindestspannung einer Elektrolyse ist aber nicht nur von einfachen Eigenschaften der Ionen (z.B. wie edel ein Metall ist) sondern noch von einer Reihe komplexer Eigenschaften und Bedingungen abhängig; ihre Berechnung soll daher in diesem Skriptum nicht näher erläutert werden.

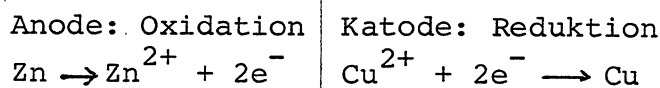
8. 3. Galvanische Zellen - Spannungsreihe

Wenn man metallisches Zink in eine Kupfersalz-Lösung taucht, so findet nach $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$ $\Delta G^0 = -212 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ein spontaner Elektronenaustausch statt.

Diese Reaktion kann in Form von zwei Teilgleichungen angeschrieben und auch experimentell durchgeführt werden:



Die Elektrode der linken Halbzelle ist die Anode: negativer Pol, weil hier Elektronen entstehen. Gleichzeitig wird Zink oxidiert. Die Anode ist gegenüber der Lösung aber nicht negativ, weil die Elektronen ja über den metallischen Leiter zum Cu abfließen und gleichzeitig an ihr Zink-Ionen entstehen.



Schreibweise für die Zelle: $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+} // \text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$

Allgemein: Es wird mit der Anode begonnen; senkrechter Strich = Phasengrenze; doppelter Strich = Diaphragma (=poröse Trennwand) oder Salzbrücke.

Die Zellspannung ("Elektromotorische Kraft" EMK) E ist das Potential der Katode minus dem Potential der Anode.

$$E = E_{\text{Kat}} - E_{\text{An}}$$

Für Vergleichszwecke mißt man die Spannung E° bei Standardbedingungen: Aktivität der Reaktionspartner = 1 bzw. Partialdruck bei Gasen = 1,013 bar; Temperatur = 25° C.

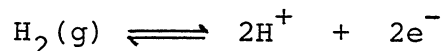
Die Spannung ist ein Maß für die maximale Arbeit, die die Zelle zu leisten imstande ist; sie ist daher ein Maß für die Abnahme der Gibbs-Energie ΔG der Zellreaktion. Es gilt:

$$\Delta G^{\circ} = -zFE^{\circ} \text{ bzw. allgemein } \Delta G = -zFE$$

Der für das skizzierte "Daniell-Element" angegebene Wert für ΔG° kann also aus der gemessenen Spannung $E^{\circ} = 1,10 \text{ V}$ errechnet werden:

$$\Delta G^{\circ} = -2 \cdot 96485 \cdot 1,1 = -212267 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Einzelpotentiale von Halbzellen sind nicht meßbar; nur eine komplette galvanische Zelle baut eine meßbare Spannung auf. Um doch Werte von Halbzellen-Potentialen angeben zu können, benutzt man die "Standard-Wasserstoffelektrode", der man willkürlich das Potential Null zuordnet, als Bezugs- oder Referenzelektrode. Man mißt daher gegen das Halbzellen-Potential von



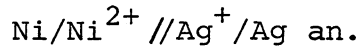
(Die H-Elektrode enthält Säure mit der Aktivität 1; H_2 -Gas von 1,013 bar umspült ein Pt-Blech.)

Eine Tabelle der so erhaltenen Standard-Elektrodenpotentiale ("Normalpotentiale") befindet sich im Anhang. In dieser "Spannungsreihe" werden die Metalle, aber auch Nichtmetalle und andere Redox-Systeme, nach steigendem Standardpotential geordnet. Ein negatives Standardpotential bedeutet bei Metallen, daß das Metall freiwillig an Hydroniumionen (abgekürzt: H^+) Elektronen abgibt: das Metall kann sich in Säure unter H_2 -Entwicklung auflösen. Edlere Metalle sind durch positive Normalpotentiale gekennzeichnet.

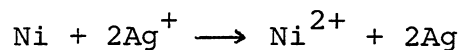
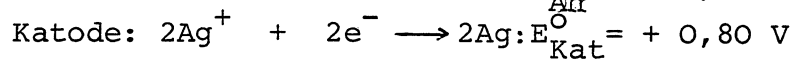
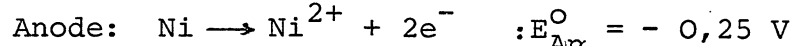
Aus der Spannungsreihe sind E° -Werte von Zellen leicht erhältlich. Man zieht bloß das Anodenpotential vom Katoden-

potential ab - sollte man dabei falsch zugeordnet haben, ergäbe sich eine negative Spannung. Die Halbzellenpotentiale der Tabelle sind auf 1 mol Elektronen bezogen und müssen daher nicht mit der Zahl der ausgetauschten Elektronen multipliziert werden.

Beispiel: Geben Sie das E° und ΔG° für die Zelle



Lösung: $E^\circ = E_{\text{Kat}}^\circ - E_{\text{An}}^\circ$

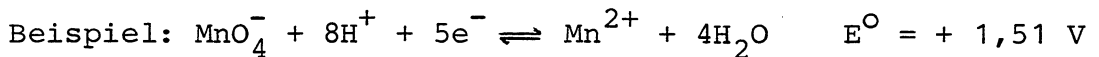


$$E^\circ = 0,80 - (-0,25) = +1,05 \text{ V}$$

$$\Delta G^\circ = -2.96485 \cdot 1,05 = -202618,5 \text{ J}$$

Die angestellten Betrachtungen haben, wie am Beispiel der H-Elektrode schon gezeigt, auch für Gaselektroden Gültigkeit, sie gelten aber auch für Redoxreaktionen jeglicher Art, auch wenn die Elektronen nicht in einem galvanischen Element, sondern direkt zwischen den beteiligten Stoffen ausgetauscht werden.

Standard-Potentiale aus Tabellen können daher zur Ermittlung von E° galvanischer Zellen, zur Berechnung von ΔG° -Werten bzw. nach $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ auch zur Berechnung von Gleichgewichtskonstanten dienen. Sie können aber auch zur Vorhersage des Ablaufes von Redox-Reaktionen verwendet werden. Werden 2 Halbzellen miteinander verbunden oder direkt in wässriger Lösung vereint, so wird diejenige mit dem höheren Potential als Oxidationsmittel gegenüber der anderen wirken können.



d. h. Permanganat wird in saurer Lösung Fe^{2+} zu Fe^{3+} oxidieren.

Derartige Vorhersagen sind allerdings nur zulässig, wenn nicht zu hohe Abweichungen von den Standardbedingungen auftreten.

8. 4. Die Konzentrationsabhängigkeit des Potentials

Wenn die Komponenten einer Zelle nicht im Standardzustand vorliegen, kann das Potential mit Hilfe der NERNST-Gleichung berechnet werden:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln K$$

Für K wird der Bruch der Aktivitäten (Produkte durch Reaktanden) eingesetzt; allerdings darf es dabei über die Richtung der Reaktion keine Zweifel geben. Die Aktivität a stark verdünnter Lösungen kann näherungsweise durch die Stoffmengenkonzentration c angegeben werden. Für die Aktivität eines Gases bezieht man sich auf 1,013 bar = Aktivität 1, d. h. man setzt den Partialdruck des Gases in atm (!) ein. Die Aktivität einer reinen Festsubstanz ist 1.

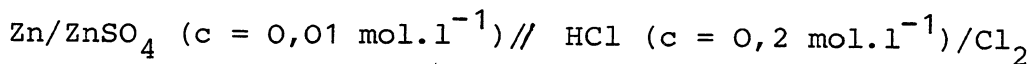
Sollte die Richtung der Reaktion nicht eindeutig gesichert sein, ist es günstiger, für jede Halbzelle das Potential nach

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{ox}}}$$

einzelnen zu berechnen und dann erst die Zellspannung zu ermitteln.

Beispiel:

Das Potential der Zelle



(1,013 bar)/Pt

bei 298 K ist zu berechnen. Die Aktivitätskoeffizienten sollen miteinbezogen werden:

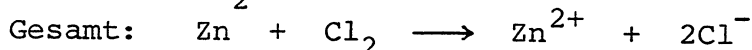
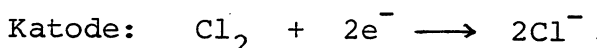
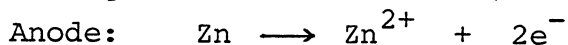
Mittlerer Aktivitätskoeffizient f für ZnSO_4

$$(c = 0,01 \text{ mol.l}^{-1}) = 0,39$$

Mittlerer Aktivitätskoeffizient f für HCl

$$(c = 0,2 \text{ mol.l}^{-1}) = 0,71$$

Lösung:

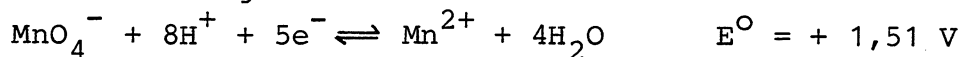


$$\begin{aligned} E &= E_{\text{Kat}} - E_{\text{An}} \\ &= \left[E_{\text{Kat}}^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Cl}^{-}}^2}{a_{\text{Cl}_2}} \right] - \left[E_{\text{An}}^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Zn}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}} \right] \\ &= \left[1,36 - \frac{8,3144 \cdot 298}{2 \cdot 96485} \ln \frac{(0,2 \cdot 0,71)^2}{1} \right] - \left[-0,76 - \frac{8,3144 \cdot 298}{2 \cdot 96485} \ln \frac{1}{0,01 \cdot 0,39} \right] \\ &= 2,24 \text{ V} \end{aligned}$$

(Man könnte die Berechnung durch Zusammenziehen der Konzentrationsglieder etwas verkürzen.)

Sollten in der Gleichung noch weitere Ionen, z.B. H_3O^+ (H^+), vorkommen, so sind diese ebenfalls in die Nernst-Gleichung einzubeziehen. Daraus ergibt sich beispielsweise für die nach

der Gleichung



zu berechnende Oxidationskraft des Permanganats ein starker Einfluß der Säurekonzentration, da diese ja mit der achten Potenz in die Nernst-Gleichung eingeht:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Mn}^{2+}}}{a_{\text{MnO}_4^-} \cdot a_{\text{H}^+}^8}$$

Konzentrationszellen (Konzentrationsketten):

Infolge der Konzentrationsabhängigkeit des Zellenpotentials kann man eine Zelle auch aus zwei gleichartigen Halbzellen aufbauen, die sich nur in ihrer Ionenkonzentration unterscheiden. Die Zellspannung ergibt sich dann aus dem Aktivitätsverhältnis - das Standardpotential fällt ja heraus.

$$E = - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

Elektroden zweiter Art:

Bei Metallelektroden, die das Metall auch in einem schwerlöslichen Salz enthalten, bestimmen die Anionen das Potential.

Beispiel: Es ist das Potential der Zelle

$\text{Pt}/\text{H}_2(1,013 \text{ bar})/\text{H}^+(a = 1) // \text{AgCl}/\text{KCl}(a = 1)/\text{Ag}$ zu bestimmen.

Lösung: Das Potential der Standard-H-Elektrode ist Null, daher genügt die Berechnung der Katodenreaktion $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$.

a_{Ag^+} ergibt sich aus dem Löslichkeitsprodukt (Tabelle):

$$a_{\text{Ag}^+} = \frac{1,6 \cdot 10^{-10}}{1}$$

$$E = E_{\text{Kat}}^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Ag}}}{a_{\text{Ag}^+}} = 0,80 - \frac{8,3144 \cdot 298}{96485} \ln \frac{1}{1,6 \cdot 10^{-10}}$$

$$= 0,80 - 0,58 = + 0,22 \text{ V}$$

Elektroden zweiter Art eignen sich wegen ihrer Potentialkonstanz als Bezugselektroden. Mit Hilfe derartiger Anordnungen ist es aber auch möglich, über eine Potentialmessung unbekannte Löslichkeitsprodukte oder - falls das Metallion durch einen Komplexbildner in seiner Konzentration erniedrigt wurde - Komplexstabilitätskonstanten zu bestimmen.

Übungsaufgaben:

1. Wie lange dauert es, bis bei einer Elektrolyse von Al_2O_3 (gelöst in geschmolzenem Kryolith) mit 100 000 A und 4,2 V

bei einer Stromausbeute von 86 % 1 kg Aluminium abgeschieden wird? Wie teuer ist 1 kg Al, wenn der Preis für 1 kWh 0,75 S beträgt? (Die Al-Abscheidung soll die einzige Katodenreaktion sein.)

Lösung: 2,08 min; 10,91 S

2. Ein Strom von 5 A fließt 30 min und scheidet an der Katode 3,048 g eines Metalles ab. Um welches Metall dürfte es sich dabei handeln? (100 %ige Stromausbeute angenommen)

Lösung: Zink

3. Berechnen Sie das Potential und ΔG° der Zelle
 $\text{Cd}/\text{Cd}^{2+} // \text{Ag}^+/\text{Ag}$.

Lösung: $E^\circ = 1,20 \text{ V}$; $\text{Cd} + 2\text{Ag}^+ \longrightarrow \text{Cd}^{2+} + 2 \text{Ag}$ $\Delta G^\circ = -231,6 \text{ kJ}$

4. Berechnen Sie das Potential von Permanganat in einer Lösung, die Permanganat und Mn^{2+} mit jeweils der Aktivität 1 enthält und bei 25°C einen pH-Wert von 2 aufweist.

Lösung: $E = 1,32 \text{ V}$

5. Berechnen Sie das Potential der Zelle
 $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+} (a = 0,01) // \text{Cu}^{2+} (a = 0,10)/\text{Cu}$ bei 25°C .

Lösung: $E = 0,03 \text{ V}$

6. Berechnen Sie das Potential einer Chlorknallgaskette
 $\text{Pt}/\text{H}_2 (0,1013 \text{ bar})/\text{HCl} (c = 0,1 \text{ mol.l}^{-1})/\text{Cl}_2 (0,1013 \text{ bar})/\text{Pt}$.
Die Salzsäure ist der Elektrolyt für beide Elektroden.
Mittlerer Aktivitätskoeffizient f für $\text{HCl} (c = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}) = 0,80 (25^\circ \text{C})$.

Lösung: $E = 1,43 \text{ V}$

7. Wieviel Cu^{2+} ist bei 25°C im Gleichgewicht vorhanden, wenn fein verteiltes Nickel mit einer Lösung von CuSO_4 ($c = 0,05 \text{ mol.l}^{-1}$) reagiert hat?

Lösung: $c (\text{Cu}^{2+}) = 2,6 \cdot 10^{-22} \text{ mol.l}^{-1}$

8. Ermitteln Sie die Komplexstabilitätskonstante (bei $25^\circ \text{C} = 298,15 \text{ K}$) für den nach der Gleichung $\text{Ag}^+ + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ entstehenden Komplex aus dem Potential $E = 0,72 \text{ V}$ der Konzentrationskette $\text{Ag}/\text{Ag}^+(a_1) // \text{Ag}^+(a_2)/\text{Ag}$; a_1 stellt sich ein, wenn man zu AgNO_3 ($c = 0,01 \text{ mol.l}^{-1}$) soviel Natriumthiosulfat zugibt, daß $a (\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,25 \text{ mol.l}^{-1}$; $a_2 = 0,01 \text{ mol.l}^{-1}$. (Hohe Rechengenauigkeit erforderlich)

Lösung: $a_1 = 6,752 \cdot 10^{-15} \text{ mol.l}^{-1}$ (Zwischenergebnis)
 $K = 2,37 \cdot 10^{13}$

9. Kernchemie
 =====

9. 1. Zerfallsreihen

Die Atomkerne enthalten einfach positive Protonen p und neutrale Neutronen n. Diese Teilchen werden als "Nukleonen" bezeichnet. Ein bestimmter Atomkern ("Nuklid") ist durch die Angabe der Zahl seiner Protonen bzw. Neutronen definiert (von Kernisomeren abgesehen).

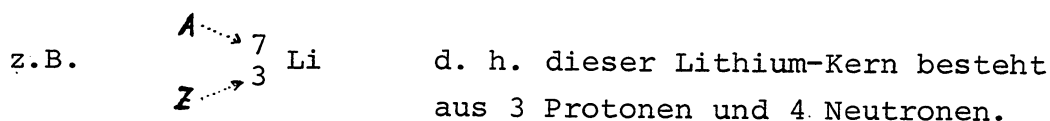
Bezeichnungen und Abkürzungen:

Z Protonenzahl (=Ordnungszahl = Kernladungszahl)

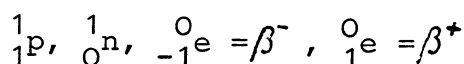
N Neutronenzahl

A Nukleonenzahl $A = Z + N$

Schreibweise für Nuklide:



Dementsprechend lautet die Schreibweise für Protonen, Neutronen, Elektronen, Positronen:



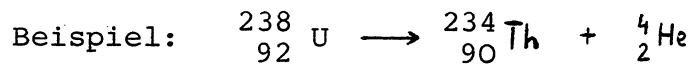
Isotope sind Nuklide gleicher Protonen- aber verschiedener Neutronenzahl.

Instabile Kerne zeigen Zerfallsreaktionen, deren Resultat letztlich stabile Kerne sind. Die entstandenen Zerfallsprodukte haben geringere Masse als die zerfallenen Kerne: Diese Massendifferenz wird nach der Einstein-Gleichung $E = mc^2$ in kinetische Energie der Teilchen und energiereiche γ -Strahlung umgesetzt.

Bei Gleichungen für Kernreaktionen werden Veränderungen in der Elektronenhülle nicht berücksichtigt.

Alpha-Zerfall:

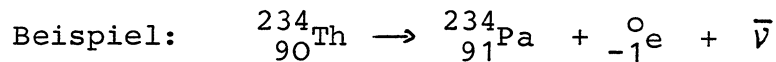
Nuklide mit einem Zuviel an Protonen stabilisieren sich durch Emission von α -Teilchen (= He-Kerne).



Der neue Kern hat also eine um 4 verminderte Nukleonenzahl (\approx Masse) und um 2 verminderte Protonenzahl.

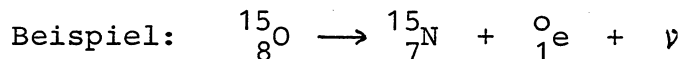
Beta⁻-Zerfall:

Nuklide mit zu hoher Neutronenanzahl stoßen Elektronen ab, die aber nicht aus der Elektronenhülle sondern von einer Kernreaktion stammen: Ein Neutron wird in ein Proton und ein Elektron, das abgeschleudert wird, umgewandelt. Dadurch steigt die Kernladungszahl um 1 während die Masse etwa gleichbleibt. Die Überschussenergie wird zum Teil von einem ebenfalls emittierten Antineutrino $\bar{\nu}$ aufgenommen.



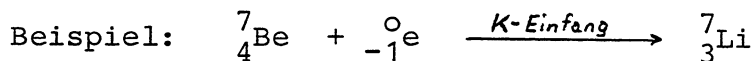
Beta⁺-Zerfall:

Nuklide mit Neutronendefizit wandeln Protonen in Neutronen, Positronen und Neutrinos um. Das Positron als Antiteilchen zerstrahlt bei Kollision mit einem Elektron zu μ -Strahlung.



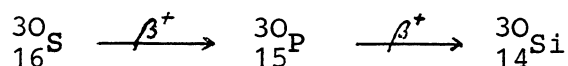
K-Elektroneneinfang:

Der Kern fängt ein Elektron (meist aus der K-Schale) ein, wobei dieses Elektron ein Proton in ein Neutron umwandelt.



Zu Zerfallsreihen kommt es deshalb, weil die bei den oben genannten Reaktionen entstehenden Nuklide meist ebenfalls instabil sind und sich daher so lange weitere Zerfälle anschließen, bis schließlich ein stabiles Nuklid den Endpunkt der Reihe darstellt. Bei den in der Natur auftretenden Zerfallsreihen werden nur α - und β -Zerfälle beobachtet.

Beispiel für eine kurze (zweistufige) Zerfallsreihe eines künstlichen Nuklids:



9. 2. Die Geschwindigkeit des radioaktiven Zerfalls

Zerfallsgeschwindigkeiten gehorchen einem Gesetz erster Ordnung (Kap. 10.2.) und sind temperaturunabhängig. Die Zerfallsgeschwindigkeiten hängen daher nur von der Menge des gerade vorhandenen radioaktiven Materials ab.

Die Abnahme der Anzahl der radioaktiven Atome (= Zahl der zerfallenden Atome) ΔN innerhalb eines Zeitintervalles Δt ist proportional der Anzahl der vorhandenen Atome:

$$- \frac{\Delta N}{\Delta t} = \lambda N \quad \lambda \dots \text{"Zerfallskonstante"}$$

Korrekt wäre es, diese Gleichung in der Differentialform anzuschreiben:

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

Wenn man dann eine Integration durchführt (was hier nicht im Detail gezeigt werden soll) erhält man

$$\ln \frac{N}{N_0} = - \lambda t \quad \text{oder} \quad N = N_0 \cdot e^{-\lambda t}$$

wobei N die Anzahl der Atome der Muttersubstanz ist, die sich nach einer Zeit t in einer Probe befinden, die ursprünglich N_0 Atome enthielt.

Eine weitere nützliche Konstante für ein Radionuklid ist seine Halbwertszeit τ : es ist dies die Zeit, in der die Atome in einer Probe (deren Masse beliebig groß ist) durch radioaktiven Zerfall auf die Hälfte der ursprünglichen Anzahl reduziert werden.

Die Relation zwischen Zerfallskonstante und Halbwertszeit erhält man, indem man $\frac{N_0}{2}$ für N einsetzt:

$$\frac{N_0}{2} = N_0 \cdot e^{-\lambda \tau}$$

Wenn man N_0 aus der Gleichung kürzt und den Logarithmus bildet, so erhält man $\tau = \frac{\ln 2}{\lambda}$

Beispiel: Wieviel einer Probe von 0,01 g ${}^{60}_{27}\text{Co}$ ist nach einem Jahr noch vorhanden? ($\tau = 5,27$ a)

Lösung: $\lambda = \frac{\ln 2}{\tau} = \frac{0,693}{5,27} = 0,132 \text{ a}^{-1}$

$$\ln \frac{N}{N_0} = - \lambda t = 0,132 \cdot 1$$

$$\frac{N}{N_0} = 0,876$$

d. h. es sind noch 0,00876 g vorhanden

Die Strahlungsmenge, die von einer Quelle in der Zeiteinheit ausgeht, wird "Aktivität" A genannt.

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

Aktivitäten werden in "Zerfälle pro Sekunde" dps oder in Curie (Ci) angegeben.

$$1 \text{ Ci} = 3,70 \cdot 10^{10} \text{ dps}$$

Beispiel: Wieviel $^{100}_{43}\text{Tc}$ -Atome sind in einer Probe mit der Aktivität $A = 2 \cdot 10^{-7} \text{ Ci} = 7,4 \cdot 10^3 \text{ dps}$ vorhanden? ($\tau = 16 \text{ s}$)

$$A = \lambda N$$

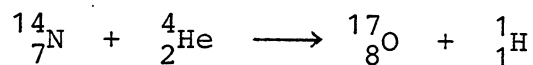
$$7,4 \cdot 10^3 = 0,0433 N$$

$$N = 1,71 \cdot 10^5 \text{ Atome}$$

9. 3. Kernreaktionen

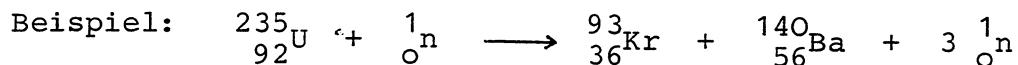
Durch Beschuß von Nukliden mit energiereichen Teilchen lassen sich zahlreiche Nuklide künstlich herstellen.

Beispiel: Beschuß von N mit α -Teilchen



Eine derartige Reaktion, bei der durch α -Beschuß neben dem neuen Nuklid ein Proton entsteht, bezeichnet man als (α, p)-Reaktion.

Große Energiemengen werden bei der Kernspaltung frei, wenn schwere Kerne durch Neutronenbeschuß zu mittelschweren Kernen und mehreren Neutronen (die durch erneute Spaltungen eine Kettenreaktion auslösen) zerfallen.



Noch größere Energiemengen treten bei der Kernfusion auf, wenn leichte Kerne zu schweren Kernen verschmelzen.



Diese Energien entstehen aus dem Masseverlust Δm während der Kernreaktion nach $E = \Delta m \cdot c^2$.

1 g Masseverlust entspricht dabei

$$0,001 \text{ kg} \cdot (3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1})^2 = 9 \cdot 10^{13} \text{ J}.$$

Die für Kernreaktionen gängige Energieeinheit ist die Einheit "Elektronenvolt" eV. (1 eV ist die Energie, die ein Elektron erhält, wenn es die Spannung 1 V durchläuft.)

Umrechnung: 1 eV = 1e · 1V

$$= 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ As} \cdot 1 \text{ V} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

1 Megaelektronenvolt MeV = 10^6 eV

Beispiel: Die Kernbindungsenergie (Bindungsenergie eines Atoms) ergibt sich aus dem Massendefekt der Kernentstehung aus seinen Nukleonen (und Elektronen).

Der Massendefekt bei einem ${}_{17}^{35}\text{Cl}$ -Atom ergibt sich aus der Differenz der Masse eines Cl-Atoms und der Summe der Massen von 17 Protonen, 18 Neutronen und 17 Elektronen:

17 Protonen + 17 Elektronen

$$\text{(d. h. } 17 \cdot {}_1^1\text{H-Atome)} = 17 \cdot 1,007825 = 17,13302 \text{ u}$$

$$18 \text{ Neutronen} = 18 \cdot 1,008665 = \underline{18,15597 \text{ u}}$$

$$\Sigma = 35,28899 \text{ u}$$

$$\text{Masse von } {}_{17}^{35}\text{Cl} = \underline{34,96885 \text{ u}}$$

$$\Delta m = 0,32014 \text{ u}$$

Diese Masse entspricht der Energie

$$4,8 \cdot 10^{-11} \text{ J.} \quad (1\text{u} \dots\dots 1,5 \cdot 10^{-10}\text{J})$$

In MeV ausgedrückt:

$$\frac{4,8 \cdot 10^{-11}}{1,6 \cdot 10^{-19}} \text{ eV} = 300 \text{ MeV}$$

Für Vergleichszwecke über die Stabilität des Kerns bezieht man sich auf ein Nukleon:

$$\text{Bindungsenergie pro Nukleon} = \frac{300}{35} = 8,57 \text{ MeV}$$

Übungsaufgaben:

1. ${}_{88}^{226}\text{Ra}$ zerfällt in einer Zerfallsreihe mit den aufeinanderfolgenden Zerfällen $\alpha, \alpha, \alpha, \beta^-, \beta^-, \alpha, \beta^-, \beta^-, \alpha$.

Welches ist das entstehende stabile Nuklid?

$$\text{Lösung: } {}_{82}^{206}\text{Pb}$$

2. Wieviel Prozent des bei der Entstehung der Erde vorhandenen ^{232}Th ($\tau = 1,4 \cdot 10^{10}$ a) sind heute noch vorhanden? (Erdalter: $4,5 \cdot 10^9$ a)

Lösung: 80 %

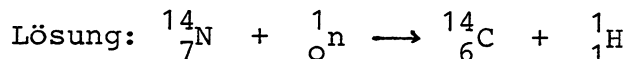
3. Das Curie Ci wurde ursprünglich als die Aktivität von 1 g ^{226}Ra ($\tau = 1,622 \cdot 10^3$ a) eingeführt. Berechnen Sie das tatsächliche Gewicht, das einem Curie äquivalent ist
Lösung: 1,025 g Ra hat eine Aktivität von 1 Ci.

4. In der Atmosphäre entsteht durch eine (n, p) Reaktion aus ^{14}N radioaktives CO_2 . Das enthaltene ^{14}C ist ein β^- -Strahler ($\tau = 5570$ a). Durch Aufnahme des radioaktiven CO_2 entsteht in allen Lebewesen ein Gleichgewicht an $^{14}\text{C}/\text{C}$, das durch Nahrungsaufnahme und Ausscheidung aufrecht erhalten wird. Durch Abnahme des ^{14}C -Gehaltes hat "tote" Materie eine geringere Aktivität als Lebewesen.

Für 1 g C aus dem Holz eines frisch geschlagenen Baumes mißt man die Zählrate 12,24 dpm (Zerfälle pro min.).

Ein Holzсар zeigt die Aktivität 10,66 dpm pro g C; schätzen Sie sein Alter!

Schreiben Sie auch die Gleichungen für obige Kernprozesse an.



Beim β^- -Zerfall entsteht wieder $^{14}_7\text{N}$.

Alter des Sarges: 1100 a.

5. Berechnen Sie die Energie, die frei wird, wenn 1 mol ^4_2He ($M = 4,002604$ g) durch Fusion von Neutronen und Wasserstoffatomen entsteht. Geben Sie diese Energie in Joule und in kWh an.

Lösung: $2,73 \cdot 10^{12}$ J bzw. $7,59 \cdot 10^5$ kWh

10. Reaktionskinetik

=====

Voraussetzung für eine chemische Reaktion sind Zusammenstöße von Reaktandenmolekülen. Ob dabei neue Produktmoleküle in einer meßbaren Zeit gebildet werden, ist von mehreren

Faktoren abhängig.

- Die Wahrscheinlichkeit von Zusammenstößen steigt mit der Teilchenzahl. Ebenfalls mit der Teilchenzahl steigt die Wahrscheinlichkeit, daß die Zusammenstöße in der richtigen räumlichen Orientierung der Moleküle zueinander erfolgt. Die Reaktionsgeschwindigkeit (RG) ist daher konzentrationsabhängig.
- Zur Überwindung der gegenseitigen Abstoßung der Elektronenhüllen müssen die stoßenden Moleküle genügend kinetische Energie besitzen. Damit ist die RG temperaturabhängig.
- Heterogene Reaktionen finden an Oberflächen bzw. Phasengrenzen statt. Hier die RG abhängig von der Größe der Oberfläche bzw. dem Durchmischen der Phasen.

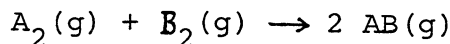
10. 1. Reaktionsgeschwindigkeit (RG) und Geschwindigkeitskonstanten

Der mathematische Ausdruck einer chemischen Reaktion ist die Geschwindigkeitsgleichung, in der RG und Konzentrationen der Partner in Beziehung gebracht sind. Da sich im Verlauf einer Reaktion die Konzentrationen laufend verändern, muß die Geschwindigkeitsgleichung eigentlich über den Differentialquotienten formuliert werden:

$$\frac{dc}{dt} = v = \dots\dots\dots \quad v = \text{Reaktionsgeschwindigkeit}$$

Häufig laufen chemische Reaktionen nach einem Mehrstufenmechanismus ab, in dem jeder Teilschritt eine definierte Geschwindigkeit besitzt, die von den jeweiligen Konzentrationen der Reaktionspartner und/oder der Zwischenprodukte abhängt. In einer solchen Reaktion muß die RG der Gesamtreaktion experimentell ermittelt werden.

Nur in Einstufenprozessen (was experimentell festgestellt werden muß) kann die RG aus der chemischen Gleichung abgeleitet werden. Folgende Einstufenreaktion sei angenommen:



Durch Verdoppelung der Teilchenzahl (= Konzentration) von A_2 wird die Anzahl der A_2 - B_2 -Zusammenstöße und somit die RG verdoppelt.

Wird die Konzentration von A_2 konstant gehalten und die von B_2 verdoppelt, beobachtet man denselben Effekt. Verdoppelung

der Konzentration von A_2 und B_2 erhöht die RG um den Faktor vier, d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit ist dem Produkt der Konzentrationen von A_2 und B_2 proportional

$$v = k \cdot c(A_2) \cdot c(B_2)$$

Allgemein ausgedrückt gilt für v einer Einstufenreaktion (oder für v einer Stufe einer Mehrstufenreaktion)



$$v = k \cdot c^a(A) \cdot c^b(B) \dots$$

Dies ist eine Aussage des Massenwirkungsgesetzes (siehe Kap. 7. 1.)

Bei Gasreaktionen ist die Teilchenzahl dem Partialdruck p proportional; v kann in diesem Fall auch über die Partialdrucke formuliert werden:

$$v = k \cdot p^a(A) \cdot p^b(B) \dots$$

Die Proportionalitätskonstante k wird Geschwindigkeitskonstante genannt und stellt ein Maß für die RG bei gegebener Temperatur dar.

10. 2. Reaktionsordnung

Die experimentell bestimmbare Reaktionsordnung beschreibt, wie die Reaktionsgeschwindigkeit von den Potenzen der Konzentrationen der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionspartner abhängt.

Eine Reaktion erster Ordnung liegt vor, wenn die RG der ersten Potenz eines Ausgangsstoffes oder den Wurzeln der Konzentrationen zweier Reaktanden proportional ist.

$$v = k \cdot c(A) \quad \text{oder} \quad v = k \cdot c^{\frac{1}{2}}(A) \cdot c^{\frac{1}{2}}(B)$$

d. h. die Summe der Konzentrations-Potenzen der Reaktanden legt die Ordnung der Gesamtreaktion fest.

Radioaktive Zerfallsreaktionen oder viele Zerfallsreaktionen in der Gasphase ^{sind} erster Ordnung.

Beispiel: Für die Zersetzung von N_2O_5 -Dampf



wurde experimentell folgendes Geschwindigkeitsgesetz ermittelt:

$$v = k \cdot c(N_2O_5)$$

Welche Reaktionsordnung liegt vor?

Lösung: Eine Zersetzungsreaktion erster Ordnung.

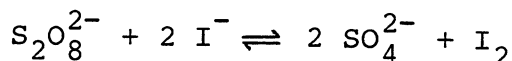
(Beachte, daß die Ordnung einer Reaktion eine nur experimentell bestimmbare Größe ist, für die es völlig gleichgültig ist, in welcher Form die Reaktionsgleichung angeschrieben wird.

Wohl kann das Massenwirkungsgesetz (siehe Kap. 7.1.) allein aus den Reaktionsgleichungen abgeleitet werden, für Reaktionsgeschwindigkeiten bzw. deren Ordnung ist dies leider nur in Einstufenprozessen der Fall).

Beispiele für Reaktionsordnungen:

Reaktion	Geschwindigkeitsgleichung	Summe der Potenzen der geschwindigkeitsbestimmenden Konzentrationen	Ordnung
$N_2O_4 \rightarrow 2NO$	$v = k \cdot c(N_2O_4)$	1	erste
$2NO_2Cl \rightarrow 2NO_2 + Cl_2$	$v = k \cdot c(NO_2Cl)$	1	erste
$2NO_2 \rightarrow 2NO + O_2$	$v = k \cdot c^2(NO_2)$	2	zweite
$CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO$	$v = k \cdot c^2(CH_3CHO)$	2	zweite
$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$	$v = k \cdot c^2(NO) \cdot c(O_2)$	3	dritte

Beispiel: Bei 25° C wurden für die Reaktion



in drei Experimenten folgende Daten bestimmt:

Experiment	Ausgangskonzentration $c(S_2O_8^{2-})$ (mol.l ⁻¹)	Ausgangskonzentration $c(I^-)$ (mol.l ⁻¹)	Anfangsgeschwindigkeit = Konzentrationszunahme $\Delta c(I_2)$ (mol.l ⁻¹ min ⁻¹)
1	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$0,65 \cdot 10^{-6}$
2	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,30 \cdot 10^{-6}$
3	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$1,30 \cdot 10^{-6}$

Wie lautet die Geschwindigkeitsgleichung und wie groß ist k?
Lösung: Vergleich von Experiment 1 und 2 zeigt, daß sich die Geschwindigkeit verdoppelt, wenn $c(S_2O_8^{2-})$ verdoppelt wird. Vergleich von Experiment 1 und 3 zeigt, daß die Verdoppelung der $c(I^-)$ die gleiche Wirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit

keit hat.

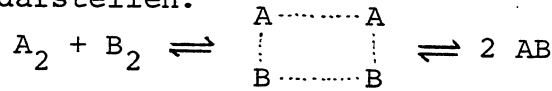
Die Reaktion ist daher erster Ordnung in Bezug auf $S_2O_8^{2-}$ sowie I^- , aber zweiter Ordnung in Bezug auf die Gesamtreaktion.

$$v = k \cdot c(S_2O_8^{2-}) \cdot c(I^-); k = 0,65 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ min}^{-1}.$$

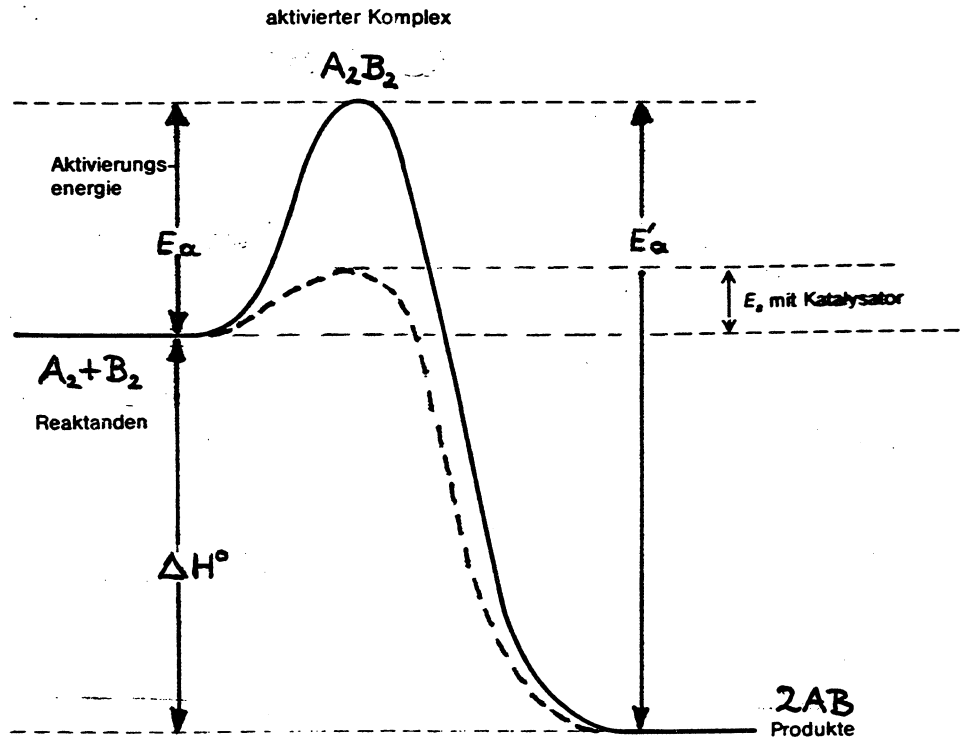
10. 3. Aktivierungsenergie - Katalyse - Arrhenius-Gleichung

Sowohl bei exothermen wie bei endothermen Reaktionen nimmt die RG jeder Reaktion mit steigender Temperatur zu. Hauptsächlich wird dabei der Anteil erfolgreicher Zusammenstöße vergrößert, bei dem die reagierenden Moleküle einen Übergangszustand (aktivierten Komplex) bilden.

Für eine hypothetische Reaktion läßt sich dies folgendermaßen darstellen:



Die Bindungsanordnung des aktivierten Komplexes ist instabiler als die der Ausgangs- und Endstoffe. Er stellt damit einen Zustand relativ hoher Gibbs-Energie dar, wie das folgende Energiediagramm zeigt:



E_a = Aktivierungsenergie (genauer: Gibbs-Aktivierungsenergie)

E'_a = Aktivierungsenergie der Rückreaktion

Im vorne abgebildeten Energiediagramm ist auch der Reaktionsverlauf den ein Katalysator bewirkt, dargestellt. Katalysatoren sind Stoffe, die im allgemeinen die Aktivierungsenergiebarriere einer Reaktion erniedrigen, d. h. die Reaktion beschleunigen, ohne selbst verbraucht zu werden. Da ein Katalysator Hin- und Rückreaktion gleichermaßen beschleunigt (E_a wird ebenfalls erniedrigt), hat der Katalysator keinen Einfluß auf den Gleichgewichtszustand. Ebenso bleibt, wie in der Abbildung ersichtlich, ΔH° unbeeinflusst. Man könnte damit sagen, daß durch einen Katalysator eine spontane, aber langsame Reaktion den Gleichgewichtszustand schneller erreichen kann.

Schon früher wurde die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k erwähnt. Mathematisch läßt sie sich ausdrücken durch die

Arrhenius-Gleichung

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

A ist eine für die untersuchte Reaktion charakteristische Konstante

e = Basis des natürlichen Logarithmus (2,7183)

E_a = Aktivierungsenergie (in $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)

$R = 8,3144 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

T = absolute Temperatur

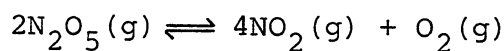
Der Term $e^{-\frac{E_a}{RT}}$ gibt jenen Bruchteil von zusammenstoßenden Molekülen an, der einen größeren Energieinhalt als E_a hat. Bei Verwendung des natürlichen Logarithmus ergibt sich für die Arrhenius-Gleichung

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad \text{oder mit dekadischen Logarithmen}$$

$$2,303 \log k = 2,303 \log A - \frac{E_a}{RT}$$

$$\log k = \log A - \frac{E_a}{2,303 RT}$$

Beispiel: Für die Reaktion



ist $A = 4,3 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ und $E_a = 103,414 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Wie groß ist k bei 300 K?

Lösung:

$$\log k = \log A - \frac{E_a}{2,303 RT} = \log(4,3 \cdot 10^{13}) - \frac{103414 \text{ J mol}^{-1}}{2,303 \cdot 8,3144 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 300}$$

$$\log k = 13,63 - \frac{103414}{5744} = -4,40$$

$$k = 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

Da die Arrhenius-Gleichung in der Form

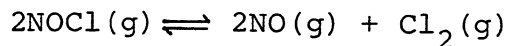
$$\log k = - \frac{E_a}{2,303 RT} + \log A$$

der Hauptform einer Geradengleichung entspricht ($y = ax+b$), entsteht beim Auftragen von $\log k$ gegen $\frac{1}{T}$ eine Gerade

mit der Steigung $-\frac{E_a}{2,303 R}$ und einem Ordinatenabschnitt

$\log A$. Demnach kann bei experimenteller Bestimmung von k bei verschiedenen Temperaturen E_a und A auch graphisch ermittelt werden.

Beispiel: Die Geschwindigkeitskonstante der Gleichung



beträgt bei 300 K $k_1 = 2,8 \cdot 10^{-5} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ und

bei 400 K $k_2 = 7,0 \cdot 10^{-1} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Wie groß

ist die Aktivierungsenergie der Reaktion?

Ermitteln Sie sie rechnerisch und graphisch.

Lösung:

$$\log k_2 = \log A - \frac{E_a}{2,303 RT_2}$$

$$\log k_1 = \log A - \frac{E_a}{2,303 RT_1}$$

Subtraktion ergibt:

$$\log k_2 - \log k_1 = \frac{E_a}{2,303 RT_1} - \frac{E_a}{2,303 RT_2} \quad \text{oder}$$

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2,303R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \right)$$

Durch Auflösen nach E_a erhält man

$$E_a = 2,303 R \left(\frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \right) \cdot \log \left(\frac{k_2}{k_1} \right)$$

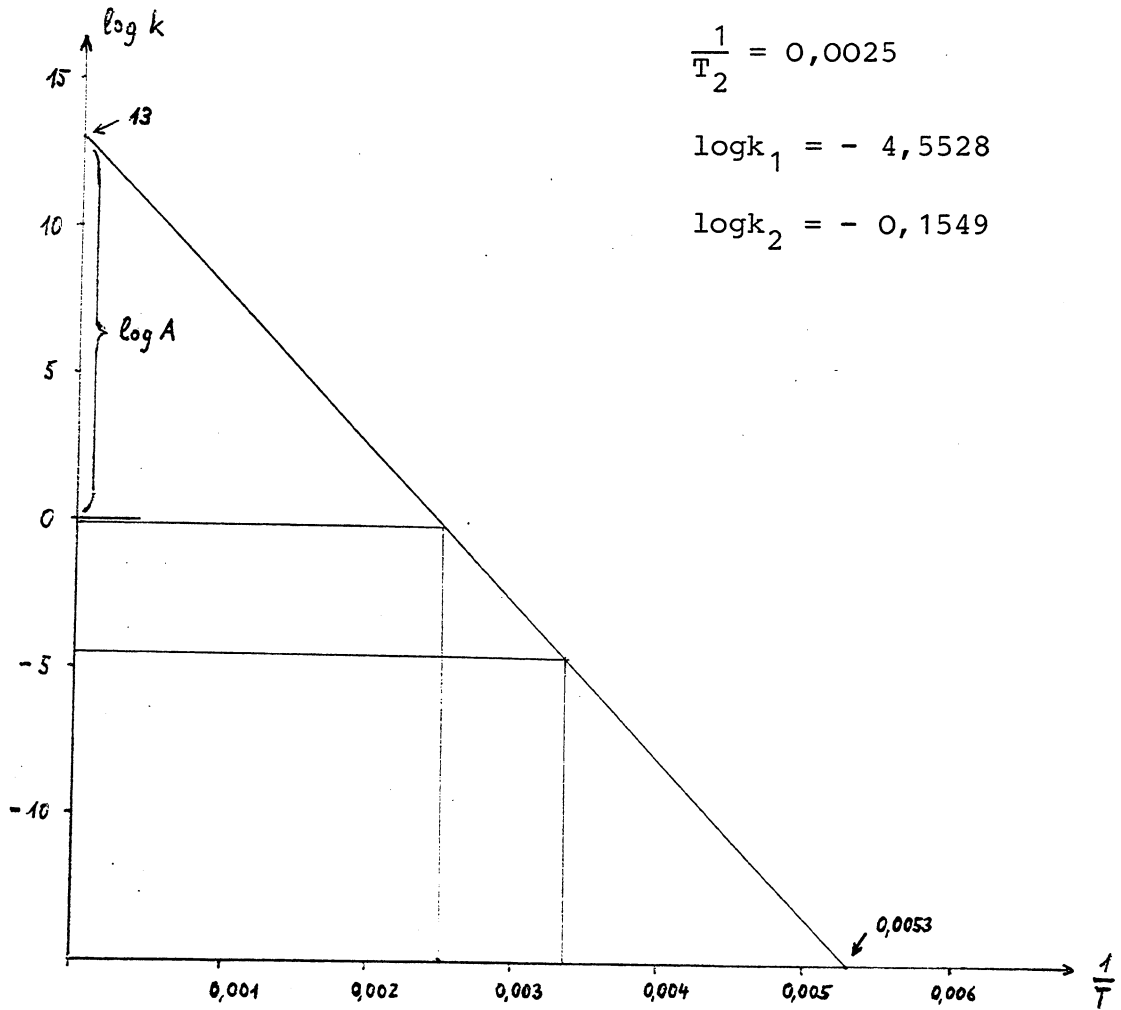
Daraus folgt:

$$E_a = 2,303 \cdot 8,314 \cdot \left(\frac{300 \cdot 400}{400 - 300} \right) \cdot \log \frac{7,0 \cdot 10^{-1}}{2,8 \cdot 10^{-5}}$$

$$E_a = 23000 \cdot \log (2,5 \cdot 10^4) = 23000 \cdot 4,39$$

$$E_a = 100000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

graphisch:



$$\frac{1}{T_1} = 0,0033$$

$$\frac{1}{T_2} = 0,0025$$

$$\log k_1 = - 4,5528$$

$$\log k_2 = - 0,1549$$

$$\text{Steigung} = \frac{y}{x} = \frac{13 - (-15)}{-0,0053} = - 5283 = - \frac{E_a}{2,303R}$$

$$E_a = 5283 \cdot 2,303 \cdot 8,314 = 101000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

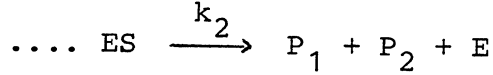
10. 4. Enzymkinetik - Grundlagen

Nach der Theorie von Michaelis und Menten laufen enzymatische Reaktionen so ab, daß aus dem Enzym (E) und dem Substrat (S) ein intermediärer Enzym/Substrat-Komplex (ES) gebildet wird,



(Enzym = biochemischer Katalysator, Substrat = Stoff der die Enzymreaktion eingeht)

Dieser Enzym-Substrat-Komplex zerfällt weiter, wobei Produkte gebildet werden und das Enzym regeneriert wird:



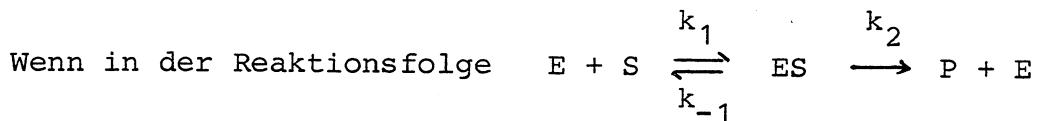
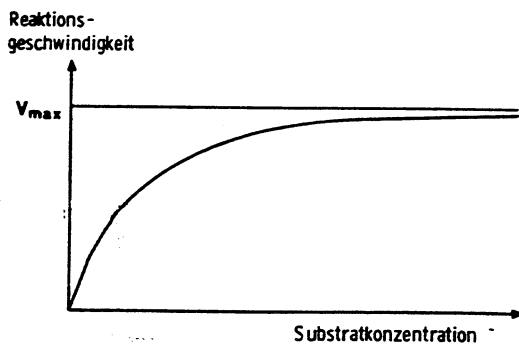
Michealis und Menten setzen voraus, daß bei dieser zweiten Reaktion das Gleichgewicht sehr weit rechts bei den Produkten liegt (die Reaktion also praktisch irreversibel ist) und dieser zweite Schritt geschwindigkeitsbestimmend ist, d. h. wesentlich langsamer abläuft, als die Bildung des ES-Komplexes (was beides für den Großteil der enzymatischen Reaktionen zutrifft).

Damit wird die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion, die man direkt messen kann, der Konzentration des Enzym-Substrat-Komplexes proportional

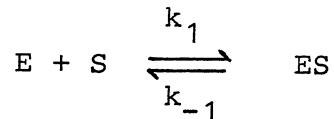
$$v = k_2 \cdot c(ES) \quad k_2 = \text{Geschwindigkeitskonstante des Zerfalls von ES}$$

Enzymreaktionen werden so untersucht, daß die Substratkonzentrationen kontinuierlich gesteigert werden, bis der Überschuß an Substrat so groß geworden ist, daß praktisch alles Enzym als Enzym-Substratkomplex vorliegt. Damit erreicht auch die Reaktionsgeschwindigkeit ihren maximalen Wert (v_{\max}).

Folgende Darstellung soll das verdeutlichen:



die Umwandlung von ES in P + E sehr viel langsamer verläuft als die beiden anderen Prozesse, kann für die Reaktion



angenommen werden, daß sie sich im Gleichgewicht befindet. Das bedeutet, daß die Geschwindigkeit der Bildung von ES praktisch gleich der des Zerfalls von ES sein wird.

$$k_1 \cdot c(E) \cdot c(S) = k_{-1} \cdot c(ES)$$

oder umgeformt:

$$K_m = \frac{k_{-1}}{k_1} = \frac{c(E) \cdot c(S)}{c(ES)} \quad K_m = \text{Michaelis-Konstante.}$$

Dieser Quotient $\frac{k_{-1}}{k_1} = K_m$ ist ein Maß für den Zerfall (= Rückreaktion) des Enzym-Substrat-Komplexes. Da für die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion aber die Stabilität des ES-Komplexes ausschlaggebend ist, bedeutet großes K_m eine geringe Konzentration von ES im Gleichgewicht und daher eine kleine Gesamtgeschwindigkeit.

Die Maximalgeschwindigkeit (v_{\max}) ist für eine bestimmte Enzymreaktion dann erreicht, wenn das Enzym mit Substrat gesättigt ist, also praktisch vollständig als ES-Komplex vorliegt.

Wenn man nun die Gesamtmenge des Enzyms mit E_t (= E_{total}) bezeichnet, dann ist

$$v_{\max} = k_2 \cdot c(E_t)$$

Andererseits ist $c(E) = c(E_t) - c(ES)$. (D. h. von der ursprünglich eingesetzten Menge Enzym ist praktisch nichts mehr vorhanden; die hier betrachtete Enzymmenge stammt aus dem Zerfall von Enzym-Substrat-Komplex, der ja geschwindigkeitsbestimmend ist.)

In die Gleichung der Michaelis-Konstanten eingesetzt ergibt das

$$\frac{(c(E_t) - c(ES)) \cdot c(S)}{c(ES)} = K_m$$

bzw. umgeformt

$$c(ES) = \frac{c(E_t) \cdot c(S)}{K_m + c(S)}$$

Durch Einsetzen in $v = k_2 \cdot c(ES)$ ergibt sich

$$v = \frac{k_2 \cdot c(E_t) \cdot c(S)}{K_m + c(S)}$$

oder, da $v_{\max} = k_2 \cdot c(E_t)$

$$v = \frac{v_{\max} \cdot c(S)}{K_m + c(S)} \quad (\text{Michaelis-Menten-Gleichung})$$

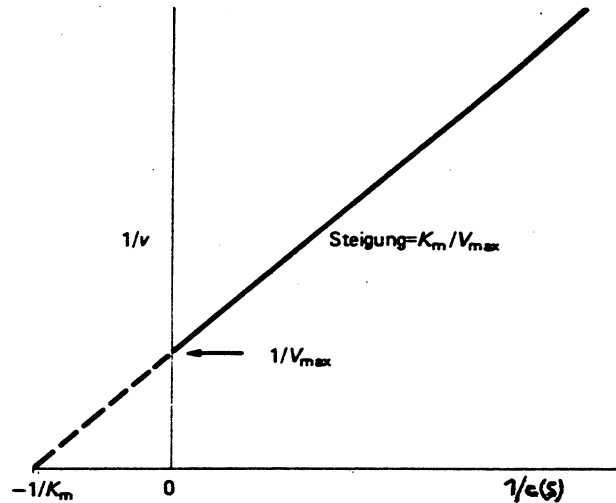
In dieser Gleichung sind außer K_m nur noch leicht meßbare Größen enthalten:

Die bei der jeweiligen Substratkonzentration gemessene Reaktionsgeschwindigkeit v , und die bei Sättigung erreichte Maximalgeschwindigkeit v_{\max} . Man kann durch solche Messungen K_m ermitteln, bzw. wenn K_m und v_{\max} bekannt sind, v für die entsprechende Substratkonzentration berechnen.

Die Auswertung des Meßergebnisses kann auch graphisch mit dem Lineweaver-Burk-Diagramm erfolgen, wenn der Reziprokwert der Michaelis-Menten-Gleichung verwendet wird:

$$\frac{1}{v} = \frac{K_m + c(S)}{v_{\max} \cdot c(S)} \quad \text{bzw.} \quad \frac{1}{v} = \frac{K_m}{v_{\max}} \cdot \frac{1}{c(S)} + \frac{1}{v_{\max}}$$

wobei letzterer Ausdruck der Hauptform einer Geradengleichung ($y = ax + b$) entspricht.



Auftragung nach Lineweaver und Burk

Durch eine solche Auftragung der Messung der Geschwindigkeiten bei verschiedenen Substratkonzentrationen lassen sich v_{\max} und K_m aus den Koordinatenabschnitten ermitteln.

Übungsaufgaben:

- 1) Die Geschwindigkeitsgleichung für folgende Reaktion
 $2\text{NO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
 ist für $\text{NO}(\text{g})$ zweiter Ordnung, für $\text{H}_2(\text{g})$ erster Ordnung.
- Geben Sie eine Gleichung an, die die Geschwindigkeit der $\text{N}_2(\text{g})$ -Zunahme ausdrückt.
 - Welche Einheiten besitzt k , wenn die Konzentrationen in $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ angegeben sind.
 - Welche Dimension besitzt k , wenn die Konzentrationen in bar ausgedrückt werden
 - Geben Sie eine Gleichung an, die die Geschwindigkeit der Abnahme von $\text{NO}(\text{g})$ ausdrückt. Besitzt k in dieser Gleichung den gleichen numerischen Wert wie k in der Gleichung von a) ?

Lösung: a) $v(\text{N}_2) = k_1 c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{H}_2)$
 b) $\text{l}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
 c) $\text{bar}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
 d) $v(\text{NO}) = k_2 \cdot c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{H}_2) \quad k_2 = 2 k_1$

- 2) Folgende Daten gelten für den Zerfall von Phosphan bei 950 K.
 $4 \text{PH}_3(\text{g}) \longrightarrow \text{P}_4(\text{g}) + 6\text{H}_2(\text{g})$

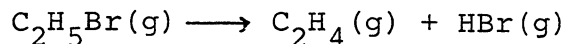
Experiment	Anfangsdruck von $\text{PH}_3(\text{g})$	Anfängliche Zunahme des Gesamtdrucks
1	0,122 bar	0,00334 bar $\cdot \text{s}^{-1}$
2	0,162 bar	0,00446 bar $\cdot \text{s}^{-1}$

- Von welcher Ordnung ist diese Reaktion?
- Wie groß ist die Geschwindigkeitskonstante?

Lösung: a) $n = \frac{\log(\frac{v_1}{v_2})}{\log(\frac{p_1}{p_2})} = \frac{\log(0,75)}{\log(0,75)} = 1$ (erster Ordnung)

b) $k = 0,0275 \text{ s}^{-1}$

- 3) Für die Reaktion



beträgt bei 650 K die Geschwindigkeitskonstante $k_1 = 2,0 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ und die Aktivierungsenergie

$$E_a = 225,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Bei welcher Temperatur beträgt die Geschwindigkeitskonstante $k_2 = 6,0 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$?

Lösung: $T_2 = 667 \text{ K}$

4. Bei 400 K ist eine bestimmte Reaktion in 1,50 Minuten zu 50 % abgelaufen. Bei 430 K ist dieselbe Reaktion bereits in 0,5 Minuten abgelaufen. Berechnen Sie die Aktivierungsenergie der Reaktion.

Lösung: Die Reaktion wird bei 430 K dreimal schneller, d. h.

$$\log \left(\frac{k_2}{k_1} \right) = \log 3 = 0,477 \quad E_a = 5,22 \cdot 10^4 \text{ J}$$

5. Wie groß ist die Aktivierungsenergie einer Reaktion, deren Geschwindigkeit sich bei Temperaturerhöhung von 300 K auf 310 K verdoppelt?

Lösung: $E_a = 5,36 \cdot 10^4 \text{ J}$

6. Eine enzymatische Reaktion zeige die folgenden Parameter:

$$v_{\max} = 1000 \mu\text{mol Substratumsatz}/\text{min} \cdot \text{mg Protein}$$

$$(\mu\text{mol mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$$

$$K_m = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Berechnen Sie v für die folgenden Substratkonzentrationen

a) $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

b) $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

Lösung: a) $286 \mu\text{mol} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

b) $670 \mu\text{mol} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

7. Im folgenden sind die Geschwindigkeiten zweier enzymatischer Reaktionen bei den jeweiligen Substratkonzentrationen aufgelistet:

$c(S)$ (mmol.l ⁻¹)	$\frac{1}{c(S)}$ (mol ⁻¹ .l)	a) $\frac{1}{v_1}$ (min)	b) $\frac{1}{v_2}$ (min)
1,0	1000	0,043	0,024
0,5	2000	0,018	0,028
0,25	4000	0,025	0,035
0,167	6000	0,033	0,043
0,125	8000	0,040	0,050

Tragen Sie die Werte der zwei Reaktionen in einem Koordinatensystem auf und bestimmen Sie aus den Diagrammen K_m und v_{\max} beider Reaktionen.

Lösung: a) $v_{\max} = 100$; $K_m = 3,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

b) $v_{\max} = 50$; $K_m = 1,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

1. Grundlegende Konstanten

Avogadro-Konstante N_A	$6,022045 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Faraday-Konstante F	$96485 \text{ As} \cdot \text{mol}^{-1}$
Elementarladung e	$1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ As}$
Ruhemasse des Elektrons m_e	$9,109534 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
Ruhemasse des Protons m_p	$1,6726485 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
Ruhemasse des Neutrons m_n	$1,6749543 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
Lichtgeschwindigkeit c	$2,997925 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}$
Planck-Konstante h	$6,626176 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$
Molare Gaskonstante R	$8,31441 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Boltzmann-Konstante k	$1,38066 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

2. Thermodynamische Daten einiger anorganischer Verbindungen

	ΔH_f°	S°
	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
Al_2O_3	-1676	51
C (Diamant)	2	2
C (Graphit)	0	6
CH_4	-75	186
CO	-111	198
CO_2	-393	214
Cl_2	0	223
CuO	-157	43
H_2	0	131
HCl	-92	187
HF	-271	174
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-242	70
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-285	189
H_2O_2	-188	109
H_2SO_4	-814	157
N_2	0	192
NH_3	-46	192
NO	90	211
NO_2	33	240
O_2	0	205
O_3	143	239
S_8	0	32
SO_2	-297	248

3. pK_S-Werte einiger Säuren (pK_B = 14 - pK_S)

Ameisensäure HCOOH	3,74
Benzoessäure C ₆ H ₅ COOH	4,20
Blausäure HCN	9,22
Chlorige Säure HClO ₂	1,94
Essigsäure CH ₃ COOH	4,76
Fluorwasserstoff HF	3,17
Hypochlorige Säure HClO	7,54
Kohlensäure H ₂ CO ₃	I. 6,35
	II. 10,33
Oxalsäure H ₂ C ₂ O ₄	I. 1,25
	II. 4,29
Phosphorsäure H ₃ PO ₄	I. 2,13
	II. 7,20
	III. 12,36
Salpetrige Säure HNO ₂	3,14
Schwefelige Säure H ₂ SO ₃	I. 1,90
	II. 7,20
Schwefelsäure H ₂ SO ₄	I. < 0
	II. 1,99
Schwefelwasserstoff H ₂ S	I. 7,02
	II. 12,98

4. pK_B-Werte einiger Basen (pK_S = 14 - pK_B)

Ammoniak NH ₃	4,76
Anilin C ₆ H ₅ NH ₂	9,39
Hydrazin N ₂ H ₄	6,06
Methylamin CH ₃ NH ₂	3,41
Pyridin C ₅ H ₅ N	8,82

5. Löslichkeitsprodukte (bei 25° C)

AgBr	$5,0 \cdot 10^{-13}$	CuS	$8,0 \cdot 10^{-37}$
AgCN	$1,6 \cdot 10^{-14}$	Fe(OH) ₂	$1,8 \cdot 10^{-15}$
AgCNS	$1,0 \cdot 10^{-12}$	Fe(OH) ₃	$6,0 \cdot 10^{-38}$
AgCl	$1,6 \cdot 10^{-10}$	FeS	$4,0 \cdot 10^{-19}$
AgI	$8,5 \cdot 10^{-17}$	HgS	$1,6 \cdot 10^{-54}$
Ag ₂ S	$5,5 \cdot 10^{-51}$	Mg(OH) ₂	$8,9 \cdot 10^{-12}$
Al(OH) ₃	$5,0 \cdot 10^{-33}$	MnS	$7,0 \cdot 10^{-16}$
BaSO ₄	$1,5 \cdot 10^{-9}$	PbCl ₂	$1,6 \cdot 10^{-5}$
CaC ₂ O ₄	$1,3 \cdot 10^{-9}$	PbS	$7,0 \cdot 10^{-29}$
Ca(OH) ₂	$1,3 \cdot 10^{-6}$	PbSO ₄	$1,3 \cdot 10^{-8}$
CaSO ₄	$2,4 \cdot 10^{-5}$	ZnS	$2,5 \cdot 10^{-22}$
CdS	$1,0 \cdot 10^{-28}$		

6. Redox-Potentiale:

		E°/V
Li ⁺ /Li	Li ⁺ + e ⁻ ⇌ Li	-3,04
Al ³⁺ /Al	Al ³⁺ + 3e ⁻ ⇌ Al	-1,66
Zn ²⁺ /Zn	Zn ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Zn	-0,76
Cd ²⁺ /Cd	Cd ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Cd	-0,40
Ni ²⁺ /Ni	Ni ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Ni	-0,25
Pt/H ⁺ /H ₂	2H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ H ₂	0
Cu ²⁺ /Cu	Cu ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Cu	+0,35
Pt/I ₂ /I ⁻	I ₂ + 2e ⁻ ⇌ 2I ⁻	+0,54
Pt/Fe ³⁺ /Fe ²⁺	Fe ³⁺ + e ⁻ ⇌ Fe ²⁺	+0,77
Ag ⁺ /Ag	Ag ⁺ + e ⁻ ⇌ Ag	+0,80
Pt/Cl ₂ /Cl ⁻	Cl ₂ + 2e ⁻ ⇌ 2Cl ⁻	+1,36
Pt/MnO ₄ ⁻ /Mn ²⁺	MnO ₄ ⁻ + 8H ⁺ + 5e ⁻ ⇌ Mn ²⁺ + 4H ₂ O	+1,51
Pt/F ₂ /F ⁻	F ₂ + 2e ⁻ ⇌ 2F ⁻	+2,87

7. Einige wichtige Formeln

Allgemeine Gasgleichung

$$pV = nRT$$

Gibbs-Helmholtz-Gleichung

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

Beziehung zw. ΔG und K

$$\Delta G = - RT \cdot \ln K$$

van't Hoff-Gleichung

$$\log\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = \frac{\Delta H}{2,303R} \cdot \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2}\right)$$

Beziehung zw. ΔG und E

$$\Delta G = - zFE$$

Nernst-Gleichung

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln K$$

pH einer schwachen Säure

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_S - \log c)$$

pH einer schwachen Base

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2}(\text{p}K_B - \log c)$$

pH eines Salzes aus schwacher Säure und starker Base

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2}(\text{p}K_B - \log c)$$

pH eines Salzes aus schwacher Base und starker Säure

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_S - \log c)$$

Literatur:

- Aylward/Findlay, Datensammlung Chemie, Verlag Chemie
Barrow, Physikalische Chemie, Vieweg
Christen, Grundlagen der allgem. und anorg. Chemie, Diesterweg
Christen, Struktur und Energie, Diesterweg
Christen, Thermodynamik und Kinetik, Diesterweg
Dickerson/Geis, Chemie, Verlag Chemie
Dickerson/Gray, Prinzipien der Chemie, de Gruyter
Ebert, Elektrochemie, Vogel Verlag
Gutmann/Hengge, Allg. und Anorg. Chemie, Verlag Chemie
Holleman/Wiberg, Anorganische Chemie, de Gruyter
Januschewsky/Jarisch, Chemie 1, Braumüller
Keller, Radiochemie, Diesterweg
Markert, Chemische Affinität, Diesterweg
Mortimer, Chemie-Basiswissen, Thieme
Näser, Physikalische Chemie, VEB Verlag für Grundstoffindustrie
Näser, Physikalisch-chemische Rechenaufgaben, s.o.
Nylen-Wigren, Einführung in die Stöchiometrie, Steinkopff
Schaum, Übungen zur Allgemeinen Chemie, McGraw-Hill
Tag, Elektrochemie, Diesterweg
Wedler, Lehrbuch der Physikalischen Chemie, Verlag Chemie

Zusatzaufgaben zu Kapitel 1 (Stöchiometrie):

1. Geben Sie für nachstehende Substanzmengen die jeweilige Masse an:
1 Molekül Schwefeldioxid, 2 Moleküle Wasser bzw. 2 mol Wasser, 3 mol Sauerstoff, 1 mol Stickstoff, 5 mol Kochsalz.
2. Wieviel Moleküle sind in 100 g Wasserstoff enthalten?
Lösung: $3 \cdot 10^{25}$
3. Berechnen Sie die Masse (in Gramm) von 10^{24} Wasser-Molekülen.
Lösung: 30 g
4. Erstellen Sie die Gleichung für die Verbrennung von Schwefelwasserstoff H_2S (es entstehen Schwefeldioxid und Wasser).
5. Erstellen Sie die Gleichung für die Herstellung von Silicium (Quarz SiO_2 wird mit Aluminium reduziert, als Nebenprodukt fällt Al_2O_3) an. Berechnen Sie auch, wieviel Aluminium man für die Herstellung von 1 kg Silicium benötigt.
Lösung: 1,286 kg Al

Zusatzaufgaben zu Kapitel 2 (Gasgesetze):

1. Berechnen Sie das Volumen von 10 g Propan C_3H_8 bei $25^\circ C$ und 0,95 bar.
Berechnen Sie auch die Anzahl der Propan-Moleküle im 1 ml des Gases.
Lösung: 5,93 l ; $2,3 \cdot 10^{23}$ Moleküle
2. Ein Gasgemisch besteht aus 50 Volumsprozent Methan CH_4 , 40 Volumsprozent Ethan C_2H_6 und 10 Volumsprozent Kohlendioxid.
Berechnen Sie den Partialdruck der drei Komponenten bei einem Gesamtdruck von 980 mbar.
Berechnen Sie auch, wieviel g Methan in 1 Liter des Gemisches bei $20^\circ C$ enthalten sind.
Lösung: 0,32 g
3. Kaliumchlorat $KClO_3$ zerfällt beim Erhitzen in Gegenwart von Braunstein als Katalysator in Kaliumchlorid KCl und Sauerstoff.
Wieviel Kaliumchlorat ist zur Herstellung von 10 Liter Sauerstoff (bei Normalbedingungen) erforderlich?
Lösung: 36,5 g $KClO_3$
4. Methan kann man in recht reiner Form durch Zersetzung von Aluminiumcarbid Al_4C_3 mit Wasser erhalten (Nebenprodukt = Aluminiumhydroxid).
Wieviel Carbid ist zur Herstellung von $1 m^3$ Methan von $20^\circ C$ und 1013 mbar anzuwenden, wenn die Ausbeute 92% beträgt?
Lösung: 2,17 kg Al_4C_3
5. Trockene Luft enthält 21 Volumsprozent Sauerstoff, 78 % Stickstoff und 1 % Argon. Die weiteren Gase können vernachlässigt werden.
Berechnen Sie die Masse von 1 Liter Luft bei $20^\circ C$ und 980 mbar.
Lösung: 1,16 g/l

Zusatzaufgaben zu Kapitel 3 (Lösungen):

1. Wie gehen Sie vor, wenn Sie 500 ml einer Kochsalzlösung mit der Konzentration $c = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ herstellen sollen?
2. Berechnen Sie die Massenkonzentration und die Massenprozentage einer Salpetersäure der Stoffmengenkonzentration $c = 2 \text{ mol.l}^{-1}$ (Dichte $d = 1,07 \text{ g/ml}$).
Lösung: 11,8%
3. Aus 35%iger Salzsäure und Wasser sollen 2 Liter 10%ige Salzsäure hergestellt werden. Berechnen Sie die benötigten Mengen.
Lösung: 0,57 l HCl und 1,43 l H₂O
4. Iod löst sich in Ether 200 Mal besser als in Wasser.
 - a) Wieviel Iod bleibt in der wässrigen Phase zurück, wenn 30 ml einer wässrigen Lösung von 2 mg Iod mit 30 ml Ether ausgeschüttelt werden?
Lösung: 0,00995 mg
 - b) Wieviel Iod würde im Wasser zurückbleiben, wenn man nur mit 15 ml Ether ausschüttelt?
Lösung: 0,0198 mg
 - c) Wieviel Iod bleibt im Wasser, wenn man noch ein zweites Mal mit 15 ml Ether ausschüttelt?
Lösung: 0,000196 mg

Zusatzaufgaben zu Kapitel 4 (Atome-Ionen-Moleküle):

1. Berechnen Sie die Grenzwellenlänge (kurzwelligste Linie) der Balmer-Serie und geben Sie die zugehörige "Farbe" an.
Lösung: 365 nm
2. Eine Spektrallinie der Lyman-Serie hat die Wellenzahl 103000 cm^{-1} . Welchem Übergang entspricht das?
Lösung: Von 4 auf 1.
3. Ordnen Sie nach steigender Energie:
3s, 2p, 4f, 3d, 3p, 4s, 4p, 4d
4. Lassen Sie sich von Ihrem Lehrer zeigen, wie man das Energieniveauschema eines Atoms (mit Elektronen in Form von Pfeilen) zeichnet. - Skizzieren Sie das Energieniveauschema von Schwefel.
5. Wieviel Energiezustände sind für die Hauptquantenzahl 4 möglich?
6. Welche Aussage ist richtig:
Halogene haben niedrige Ionisierungsenergie / mittlere Elektronegativität / geringe Elektronegativität / hohe Elektronenaffinität / niedrige Elektronenaffinität.
7. Geben Sie die Art der chemischen Bindung (Ionenbindung / stark polare Atombindung / schwach polare Atombindung / Atombindung / Metallbindung) an:
Aluminiumchlorid, Kohlendisulfid (= Schwefelkohlenstoff),
Bronze, Bromwasserstoff, Calciumfluorid (= Flußspat).
8. Kreuzen Sie an, auf welche Bindungsart (Bindungsarten) folgende Aussagen zutreffen (A=Atombindung, I=Ionenbindung, M=Metallbindung):
A I M

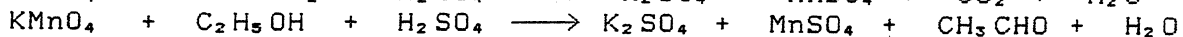
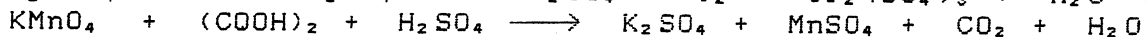
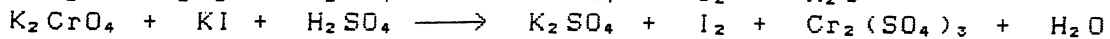
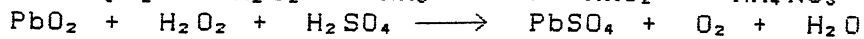
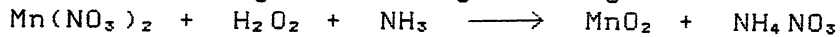
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	Die aufbauenden Elemente sind Nichtmetalle.
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	Die aufbauenden Elemente sind Metall und Nichtmetall.
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	Die aufbauenden Elemente sind Edelgase.
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	Der Stoff ist salzartig.
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	Die Elemente erreichen Edelgaskonfiguration.
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	Die feste Substanz leitet den elektr. Strom.
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	Die wäßrige Lösung des Stoffes ist stromleitend.
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	Der Stoff ist eine gasförmige Substanz.
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	Die Bindung enthält elektropositive Atome.
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	Die Elektronendichte zwischen den Atomen ist hoch.
9. Zeichnen Sie von nachstehenden Substanzen die Valenzstrichformeln und geben Sie dazu an, welche Molekülgestalten vorliegen (oder ob es sich um eine Gittersubstanz handelt):
 CCl_4 , SCl_2 , Lithiumoxid, Schwefeldioxid, BCl_3 , SF_6 , PCl_3 , PCl_5 .
Geben Sie weiters an, welche Substanzen aus Dipolmolekülen bestehen.

Zusatzaufgaben zu Kapitel 5 (Reaktionstypen):

1. Geben Sie die Oxidationszahlen der Elemente in folgenden Verbindungen bzw. Ionen an:

O_2 , OF_2 , BBr_4^- , BaO_2 , $W_{12}O_{39}^{6-}$, Fe_3O_4 , $LiAlH_4$.

2. Lösen Sie folgende Redoxgleichungen:



3. Schreiben Sie die Formeln folgender Komplexe an:

Kalium-hexacyanoferrat(III),

Natrium-tetrachloroaluminat(III),

Kalium-tetrafluorooxochromat(V),

Kalium-hexafluoroniccolat(IV),

Pentamminchlorocobalt(III)-chlorid,

Pentaquydroxoaluminium(III)-bromid.

Zusatzaufgaben zu Kapitel 6 (Energieumsatz bei Reaktionen):

1. Ermitteln Sie das ΔH_R für die Reaktion von Quarz mit Aluminium.
 $\Delta H_f^\circ(\text{SiO}_2) = -911 \text{ kJ/mol}$
 $\Delta H_f^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3) = -1676 \text{ kJ/mol}$

2. Ein Liter eines gasförmigen Kohlenwasserstoffes (KW) benötigt 3 Liter Sauerstoff für seine vollständige Verbrennung, wobei neben Wasser noch 2 Liter Kohlendioxid gebildet werden. Alle Volumangaben gelten für Normalbedingungen.

a) Ermitteln Sie die Formel des Kohlenwasserstoffes.

b) Berechnen Sie die Reaktionsenthalpie ΔH_R dieser Reaktion aus folgenden Werten:

$$\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -285 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) = -393 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{KW}) = 52 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{Lösung: } -1408 \text{ kJ}$$

c) Errechnen Sie die Gibbs-Energie (bei 25°C) aus

$$S(\text{KW}) = 220 \text{ J/mol.K}$$

$$S(\text{H}_2\text{O}) = 70 \text{ J/mol.K}$$

$$S(\text{CO}_2) = 214 \text{ J/mol.K}$$

$$S(\text{O}_2) = 205 \text{ J/mol.K}$$

$$\text{Lösung: } -1328 \text{ KJ}$$

3. Ein Benzintestmotor mit einem Wirkungsgrad von 28% wird mit n-Octan (C_8H_{18}) betrieben. Er gibt eine Leistung von 30 kW ab.

Folgende Daten bekannt:

$$\text{Dichte } d(\text{Octan}) = 0,698 \text{ kg/dm}^3$$

$$\text{Bildungsenthalpie } \Delta H_f^\circ(\text{Octan}) = -208 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{Verdampfungsenthalpie } \Delta H_v^\circ(\text{Octan}) = 42 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -285 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) = -393 \text{ kJ/mol}$$

a) Berechnen Sie die Verbrennungswärmen ΔH_R° in kJ/mol für flüssiges bzw. für gasförmiges n-Octan.

$$\text{Lösung: } -5501 \text{ kJ/mol für flüssiges Octan}$$

b) Wie lange läuft der Motor mit 2,5 Liter n-Octan?

$$\text{Lösung: } 13 \text{ min}$$

Zusatzaufgaben zu Kapitel 7 (Chemisches Gleichgewicht):

1. Für die großtechnische Gewinnung von Wasserstoff spielt die Umsetzung von CO mit Wasserdampf zu CO₂ eine Rolle. Wenn man ein Mol CO mit einem Mol Wasserdampf mischt, sind nach Einstellung des Gleichgewichtes nur mehr 40% der Ausgangsstoffe vorhanden.
 - a) Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante K.
Lösung: 2,25
 - b) Berechnen Sie, welche Stoffmengen im Gleichgewicht vorliegen, wenn man 1 mol CO mit 3 mol Wasserdampf umsetzt.
Lösung: 2,15 mol Wasserdampf

2. Berechnen Sie folgende pH-Werte:
HCl (c = 0,2 mol/l)
H₂SO₄ (c = 0,2 mol/l)
CH₃COOH (c = 0,2 mol/l)
NaOH (c = 0,5 mol/l)
NH₃ (c = 0,02 mol/l)
KCN (c = 0,5 mol/l)
NH₄Cl (c = 0,02 mol/l)

3. Berechnen Sie den pH-Wert einer Mischung, die 0,5 mol/l an Natriumacetat und 0,3 mol/l an Essigsäure enthält.

4. Welches Konzentrationsverhältnis sollte ein Ameisensäure/Formiat-Puffer zeigen, damit er den gleichen pH-Wert wie eine Essigsäure der Konzentration c = 0,001 mol/l aufweist? (Formiate sind Salze der Ameisensäure)
Lösung: 1,38:1 (Salz:Säure)

Zusatzaufgaben zu Kapitel 8 (Elektrochemie):

1. Ein Dynamo liefert 15 A bei einer Spannung von 120 V.
 - a) Geben Sie die Leistung des Dynamo in kW an.
 - b) Welche Arbeit liefert der Dynamo in 2 Stunden?
Lösung: 3,6 kWh

2. In eine Zinksalz-Lösung taucht ein Eisendraht von 0,8 m Länge und 5 mm Durchmesser ein. Er wird 40 Minuten lang von einem Strom der Stärke 2 A durchflossen. Wie dick ist der Belag von Zink auf dem Draht, wenn eine Ausbeute von 92% erreicht wird?
Dichte d von Zink: 7140 kg/m^3
Lösung: 0,017 mm

3. Wie lange muß bei 18°C und 100 kPa ein Strom von 2,5 A durch verdünnte Schwefelsäure geleitet werden, um 2,5 Liter Knallgas zu erhalten?
Lösung: 88 min 13 s

4. Kann Fe^{3+} beim Vorliegen von Einheitskonzentrationen Cl^- zu Cl_2 oxidieren?

5. Welche (theoretischen!) Konzentrationsverhältnisse müßten in den Halbelementen zumindest vorliegen, damit sich bei einem $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}/\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ -Element die Elektronen nicht vom Zink zum Kupfer, sondern in umgekehrter Richtung bewegen? (25°C)
Lösung: $\text{Cu}^{2+} : \text{Zn}^{2+} = 1 : 3,5 \cdot 10^{37}$

Zusatzaufgaben zu Kapitel 9 (Kernchemie):

1. Berechnen Sie, wieviel Gramm Iod-131 eine Probe mit der Aktivität $A = 640 \text{ Bq}$ enthält.
(Halbwertszeit τ von $^{131}\text{I} = 8,04 \text{ d}$)
Lösung: $1,39 \cdot 10^{-13} \text{ g}$
2. 1 g C aus frischem Holz hat die Aktivität $A = 735 \text{ dph}$ (Zerfälle pro Stunde). 1 g C aus einer alten Schiffsplanke zeigt die Aktivität $A = 560 \text{ dph}$; berechnen Sie das Alter.
(Halbwertszeit τ von $^{13}\text{C} = 5570 \text{ a}$)
Lösung: 2185 a
3. a) Ein Präparat des Uran-Nuklids ^{238}U mit der Masse 0,45 g hat eine Aktivität von 5580 Becquerel.
b) ^{238}U zerfällt nach dem Schema: $\alpha, \alpha, \alpha, \beta, \beta$ (die Zerfallsreihe geht noch weiter und endet bei ^{206}Pb).
c) Uranerze enthalten aufgrund des radioaktiven Zerfalls je nach Alter eine gewisse Bleimenge. Die Bleimenge ist nur von der Halbwertszeit des Urans abhängig, da die Zwischenprodukte wesentlich schneller zerfallen. Die Analyse des afrikanischen Mongoro-Erzes ergibt ein Massenverhältnis von $m(\text{U}) : m(\text{Pb}) = 1 : 0,0926$.
a) Berechnen Sie die Zerfallskonstante und die Halbwertszeit von ^{238}U .
Lösung: $1,55 \cdot 10^{-10} \text{ a}^{-1}$ bzw. $4,48 \cdot 10^9 \text{ a}$
b) Ermitteln Sie die Zerfallsprodukte von ^{238}U nach obigem Schema.
Lösung: 5. Zwischenstufe = ^{226}Ra
c) Wie alt ist die Lagerstätte des Mongoro-Erzes?
Lösung: $6,57 \cdot 10^8 \text{ a}$
4. In der Natur vorkommendes Kalium setzt sich aus den zwei stabilen Nukliden ^{39}K und ^{41}K sowie dem radioaktiven Nuklid ^{40}K ($\tau = 1,29 \cdot 10^9 \text{ a}$; Häufigkeit = 0,0118 Atomprozent) zusammen. Beim Zerfall von ^{40}K werden ^{40}Ca (in 89% der Zerfälle) bzw. ^{40}Ar (in 11% der Zerfälle) gebildet.
a) Schreiben Sie die Zerfallsgleichungen an.
b) Durch Messung des in einem K-haltigen Gestein eingeschlossenen Ar kann das Alter des Gesteins bestimmt werden. Berechnen Sie das Molverhältnis $^{40}\text{Ar}/^{40}\text{K}$ bzw. $^{40}\text{Ar}/\text{K}$ in einem vor 700 Millionen Jahren erstarrten Gestein.
Lösung: 0,0502 : 1 bzw. $5,92 \cdot 10^{-6} : 1$

Zusatzaufgaben zu Kapitel 10 (Kinetik):

Zur Berechnung von Reaktionen 1. Ordnung können Sie auf die Gleichungen zurückgreifen, die Sie für radioaktive Zerfälle kennengelernt haben (z.B. $\ln \frac{c}{c_0} = -kt$).

Für Reaktionen 0. Ordnung gilt: $c = c_0 - kt$

Für Reaktionen 2. Ordnung gilt: $\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + kt$

Für eine graphische Ermittlung der Reaktionsordnung gilt:

Wenn c gegen t aufgetragen eine Gerade ergibt = Reaktion 0. Ordnung;

Wenn $\ln c$ gegen t aufgetragen eine Gerade ergibt = Reaktion 1. Ordnung;

Wenn $\frac{1}{c}$ gegen t aufgetragen eine Gerade ergibt = Reaktion 2. Ordnung.

1. Die Reaktion $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ wurde mit einer Anfangskonzentration $c_0 = 0,03 \text{ mol/l}$ untersucht. Nach 30, 60 bzw. 90 Minuten wurden N_2O_5 -Konzentrationen von 0,0235, 0,0184 bzw. 0,0144 mol/l gemessen.

a) Berechnen Sie die Geschwindigkeitskonstante k .

(Hinweis für faule Leute, die nicht zuerst die Reaktionsordnung graphisch ermitteln wollen: Wenn Sie die richtige Reaktionsordnung "erraten", erhalten Sie für alle Meßzeiten das gleiche k .)

Lösung: $8,15 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$

b) Nach welcher Zeit haben sich 90% des N_2O_5 zersetzt?

Lösung: Nach 4 h 43 min.

2. Die Halbwertszeit einer Reaktion 1. Ordnung beträgt 0,3 s.

a) Berechnen Sie die Geschwindigkeitskonstante k .

Lösung: $2,31 \text{ s}^{-1}$

b) Nach welcher Zeit sind 95% der Ausgangssubstanz verbraucht?

Lösung: Nach 1,3 s.

3. Bei der Zersetzung von NOCl(g) zu NO und Cl_2 bei 200°C wurden nachstehende Meßwerte erhalten. Die Reaktionsordnung ist (graphisch) zu ermitteln.

t/s	c(NOCl)/mol.l ⁻¹
0	0,0250
200	0,0202
400	0,0169
700	0,0136
900	0,0120

4. Dimethylether zerfällt beim Erwärmen nach der Gleichung $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO} + \text{H}_2$, d.h. der Druck muß infolge der Zunahme der Molzahlen steigen.

Ermitteln Sie aus den nachstehenden Meßwerten die Reaktionsordnung und die Geschwindigkeitskonstante k . (Hinweis: Zunächst muß der jeweilige Partialdruck des Ethers berechnet werden.)

Lösung: 1. Ordnung; $0,97 \text{ h}^{-1}$.

t/h	p/kPa
0	60,0
0,5	106,1
0,7	119,2
1,0	134,7

5. Für die Dimerisation von Butadien ermittelte man folgende Geschwindigkeitskonstanten:

k_1 (bei 240°C) = $0,751 \text{ s}^{-1}$

k_2 (bei 267°C) = $2,434 \text{ s}^{-1}$

Berechnen Sie die Aktivierungsenergie dieser Reaktion.

(Hinweis: Stellen Sie zunächst zwei Arrhenius-Gleichungen auf und eliminieren Sie dann die Konstante A.)

Lösung: $100,3 \text{ kJ/mol}$