

Scio - Skript



*Allgemeine &
Anorganische Chemie*

Atomaufbau und Aufbau des PSE

Allgemeiner Atomaufbau

Ein Atom besteht aus:

- dem positiv geladenen Kern (10^{-15} m), bestehend aus den Nukleonen
 - Protonen (Ladung +1, relative Atommasse 1)
 - Neutronen (keine Ladung, relative Atommasse 1)
- der Elektronenhülle (10^{-10} m), dort befinden sich die Elektronen (Ladung -1, relative Atommasse $1/1836$)

Kernladungszahl / Ordnungszahl OZ \equiv Protonenzahl

Massenzahl MZ \equiv Nukleonenzahl

\rightarrow MZ - OZ = Neutronenzahl

Symbolschreibweise:

$\frac{MZ}{OZ}$ Elementsymbol, Beispiele: ${}^{12}_6\text{C}$, ${}^{14}_6\text{C}$ (Altersbestimmung) oder ${}^{16}_8\text{O}$

Definitionen

Element: ein Stoff, der weder durch chemische oder physikalische Methoden weiter zerlegt werden kann, ein Element besteht aus Atomen gleicher OZ, aber evtl. unterschiedlicher MZ (\rightarrow Isotope)

Nuklid: eine bestimmte Atomsorte mit charakteristischer Ordnungszahl OZ

Isotop: eine Atomsorte gleicher OZ, aber verschiedener Neutronenzahl, z. B.: ${}^1_1\text{H}$; ${}^2_1\text{D}$; ${}^3_1\text{T}$

Reinelement: es gibt nur eine Atomsorte mit stets gleicher OZ und Neutronenzahl, also nur einem Isotop (es gibt 22 Reinelemente, u.a.: Na, Cs, Be, Al, P, F, I, Mn, Au)

Mischelement: es gibt mehrere Atomsorten mit gleicher OZ, aber verschiedener Anzahl Neutronen, also unterschiedlicher MZ

Beispiel: ${}^{35}_{17}\text{Cl}$ (77.35 %); ${}^{37}_{17}\text{Cl}$ (22.65 %) \rightarrow Atommasse Cl = 35.453 g/mol

absolute Atommasse: Masse eines Atoms in Gramm oder in atomaren Masseneinheiten (AME) $u = 1.6606 \cdot 10^{-24}$ g ($\equiv 1/12$ ${}^{12}_6\text{C}$)

Beispiele: H: 1.008 u, C: 12.011 u, O: 15.9994 u

relative Masse: Zahlenwert der in atomaren Masseneinheiten u gemessenen absoluten Atommasse $\equiv 6.022 \cdot 10^{23}$ Teilchen (Avogadrozahl oder Avogadro-Konstante)

Beispiele: H: 1.008, C: 12.011, O: 15.9994

molare Masse: bezeichnet die Masse in Gramm von $6.022 \cdot 10^{23}$ Teilchen (1 Mol) eines Elementes

Beispiele: H: 1.008 g/mol, C: 12.011 g/mol, O: 15.9994 g/mol

Radioaktivität

Es existieren 3 Arten radioaktiver Strahlung:

- α -Strahlung: besteht aus ${}^4_2\text{He}^{2+}$ -Kernen, bei Freisetzung von α -Strahlung verringern sich Ordnungs- und Massenzahl



- β^- -Strahlung: besteht aus Elektronen, damit wandelt sich formal ein Neutron in ein Proton um



- β^+ -Strahlung: besteht aus Positronen, es wandelt sich hier ein Proton formal in ein Neutron um
- γ -Strahlung: elektromagnetische Strahlung, Ordnungs- und Massenzahl bleiben gleich

Halbwertszeit: Zeit, nach der die Hälfte des radioaktiven Materials zerfallen ist. Die Halbwertszeit ist für jedes Isotop eine Konstante.

Radiocarbonmethode: ${}^{14}\text{C}$ ist ein radioaktives Isotop (${}^{14}_6\text{C} \xrightarrow{-\beta^-} {}^{14}_7\text{N}$) und besitzt eine Halbwertszeit von 5730 Jahren. Da in lebender und auch unbelebter Materie ein Austausch des eigenen Kohlenstoffes mit dem Kohlenstoff der Atmosphäre stattfindet, ist das Isotopenverhältnis der Kohlenstoff-Isotope identisch mit dem Isotopenverhältnis der Atmosphäre. Wird Materie fossil, stoppt dieser Ausgleich, das Isotopenverhältnis ändert sich zu Ungunsten des radioaktiven Isotops ${}^{14}\text{C}$. Durch Bestimmung des Restgehaltes an ${}^{14}\text{C}$ im Verhältnis zu den anderen Kohlenstoffisotopen kann so das Alter des Materials bestimmt werden.

Atommodelle

Bohrsches Atommodell

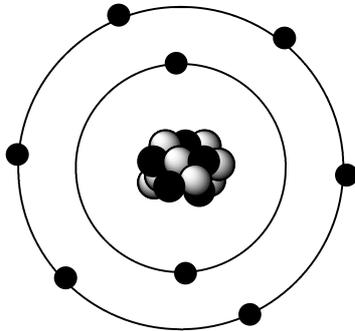


Abbildung 1: schematische Darstellung eines Sauerstoff-Atoms nach Bohr

- Elektronen bewegen sich strahlungsfrei auf kreisförmigen Bahnen um den Kern.
- Die Elektronen können nicht jede beliebige Energie annehmen, sondern besitzen diskrete Energiezustände, es sind nur bestimmte Umlaufbahnen erlaubt. Mit dem Abstand vom Kern wächst die Energie des Elektrons.
- Elektronen annähernd gleicher Energie bilden eine Elektronenschale, jede Schale kann bis zu $2n^2$ Elektronen aufnehmen, wobei n die Nummer der Schale ist.
 - K-Schale: $n=1 \rightarrow 2n^2 \equiv 2$ Elektronen
 - L-Schale: $n=2 \rightarrow 2n^2 \equiv 8$ Elektronen
 - M-Schale: $n=3 \rightarrow 2n^2 \equiv 18$ Elektronen
 - N-Schale: $n=4 \rightarrow 2n^2 \equiv 32$ Elektronen usw.

Das Bohrsche Atommodell eignet sich gut zur Erklärung von Linienspektren der Elemente:

- Absorption: Zuerst kommt es durch Energiezufuhr (Bunsenbrenner) zu einer Anregung eines Elektrons, welches auf eine höhere Schale wechselt.
- Emission: Das Elektron fällt in seinen Grundzustand zurück und emittiert dabei eine Strahlung charakteristischer Wellenlänge, der Energieunterschied zwischen den Schalen ist gegeben durch: $\Delta E = h \cdot \nu$

h : Plancksches Wirkungsquantum ($6.626 \cdot 10^{-34}$ Js)

ν : Frequenz

Allerdings steht das Bohrsche Atommodell im Widerspruch zur Heisenbergschen Unschärferelation, nach dieser sind Ort und Impuls eines Teilchens nicht gleichzeitig exakt bestimmbar.

Wellenmechanisches Atommodell

Bei diesem Atommodell werden für den Aufenthaltsort der Elektronen Wahrscheinlichkeiten angegeben, die durch Orbitale beschrieben werden. Ein Orbital umfasst den Raum, innerhalb dessen die Wahrscheinlichkeit bei ca. 99 % liegt, das Elektron anzutreffen.

Die Energiezustände der Elektronen werden durch sogenannte *Quantenzahlen* beschrieben:

- Hauptquantenzahl n
 - beschreibt das Hauptenergieniveau des Elektrons (\equiv Schale im Bohrschen Atommodell)
 - beschreibt die Größe des Orbitals, bzw. den mittleren Abstand von Kern und Elektron
 - $n = 1, 2, 3, 4, \dots$
(K, L, M, N, ... - Schale)
- Nebenquantenzahl l
 - beschreibt den Bahndrehimpuls des Elektrons
 - beschreibt die Form des Orbitals
 - $l = 0, 1, 2, 3, \dots, (n-1)$
(s, p, d, f, ... -Orbital)
- magnetische Quantenzahl m
 - beschreibt die Ausrichtung des Bahndrehimpulses des Elektrons im Magnetfeld
 - beschreibt die räumliche Orientierung der Orbitale
 - $m = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l$
Beispiel: die Aufspaltung der p-Orbitale in p_x, p_y, p_z
- Spinquantenzahl s
 - beschreibt die Rotation des Elektrons um die eigene Achse
 - $s = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$

Pauli-Verbot: Keine zwei Elektronen eines Atoms dürfen in allen vier Quantenzahlen übereinstimmen

→ pro Orbital maximal 2 Elektronen

→ pro Hauptquantenzahl (Schale) maximal $2n^2$ Elektronen

Hundsche Regel: Entartete Zustände (Orbitale gleicher Energie) werden zunächst einfach besetzt (mit Elektronen parallelen Spins), dann erst werden die Elektronen gepaart. Grund: Die Abstoßung der Elektronen untereinander ist so geringer.

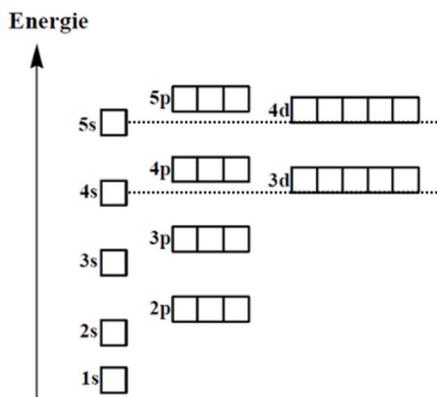
Das Auffüllen der Orbitale der ersten beiden Perioden unter Anwendung von Pauli-Verbot und Hundscher Regel ergibt folgende Quantenzahlen:

1. Elektron	n=1	l=0	m=0	s= ½	H
2. Elektron	n=1	l=0	m=0	s=- ½	He
3. Elektron	n=2	l=0	m=0	s= ½	Li
4. Elektron	n=2	l=0	m=0	s=- ½	Be
5. Elektron	n=2	l=1	m=-1	s= ½	B
6. Elektron	n=2	l=1	m=0	s= ½	C
7. Elektron	n=2	l=1	m=1	s= ½	N
8. Elektron	n=2	l=1	m=-1	s=- ½	O
9. Elektron	n=2	l=1	m=0	s=- ½	F
10. Elektron	n=2	l=1	m=1	s=- ½	Ne

Elektronenkonfigurationen der ersten beiden Perioden

H	1s ¹	
He	1s ²	
Li	[He]2s ¹	([He] ≡ 1s ²)
Be	[He]2s ²	
B	[He]2s ² p ¹	
C	[He]2s ² p ²	
N	[He]2s ² p ³	
O	[He]2s ² p ⁴	
F	[He]2s ² p ⁵	
Ne	[He]2s ² p ⁶	

Übung: Trage das Energieniveauschema von Sauerstoff ein



Geometrie der Orbitale

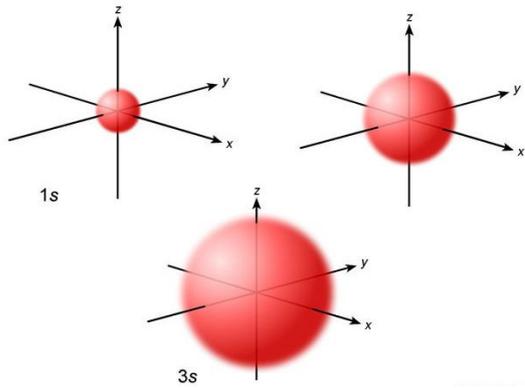


Abbildung 2: s-Orbitale

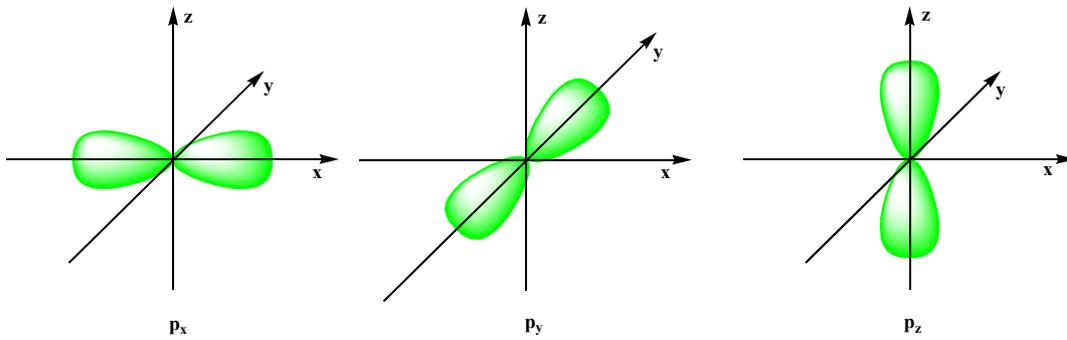


Abbildung 3: p-Orbitale

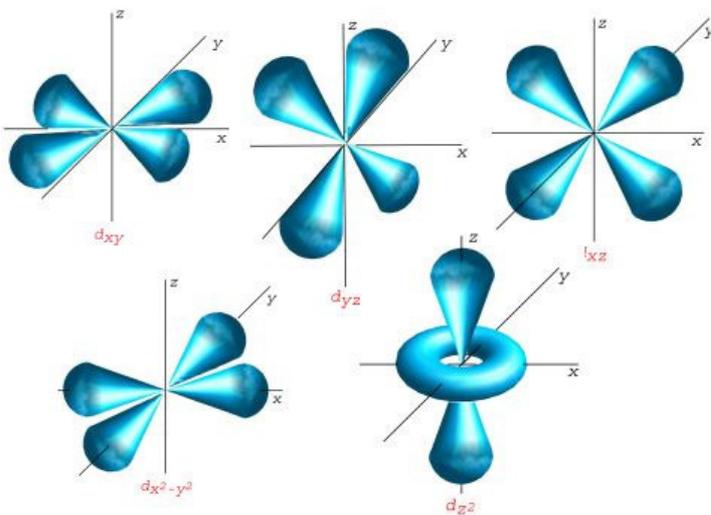


Abbildung 4: d-Orbitale

Werden die Orbitale nach zunehmender Energie mit Elektronen aufgefüllt, so ergibt sich der Aufbau des Periodensystems der Elemente (PSE). Im PSE sind die Elemente nach steigender Ordnungszahl angeordnet. Die Ordnungszahl entspricht auch immer der Gesamtzahl der Elektronen. Die Elektronen der äußersten Schale werden als Valenzelektronen bezeichnet.

In den Hauptgruppen werden die s- und p-Orbitale besetzt, bei den Nebengruppenelementen werden die d-Orbitale aufgefüllt, bei den Lanthaniden und Actiniden die f-Orbitale.

Die Hauptgruppen sind folgendermaßen benannt:

- 1. HG: Alkalimetalle
- 2. HG: Erdalkalimetalle
- 3. HG: Bor-Gruppe
- 4. HG: Kohlenstoff-Gruppe
- 5. HG: Stickstoff-Gruppe
- 6. HG: Chalkogene
- 7. HG: Halogene
- 8. HG: Edelgase

Metall-Nichtmetall-Charakter: Im Periodensystem kann man folgende (grobe) Einteilung vornehmen: B, Si, As, Te und At sind Halbmetalle; im PSE rechts davon stehende Elemente sind Nichtmetalle. Elemente, die im PSE links von diesen Elementen stehen, haben metallischen Charakter.

Generell befinden sich im linken Teil des PSE Metalle mit wenigen Valenzelektronen, während die Nichtmetalle viele Valenzelektronen aufweisen. Edelgase besitzen eine abgeschlossene Valenzschale. Sie sind deshalb besonders stabil und gehen (fast) keine Reaktionen ein.

Innerhalb des Periodensystems lassen sich verschiedene Tendenzen bzgl. der Eigenschaften der Elemente erkennen:

- die Massenzahl nimmt von links nach rechts und von oben nach unten zu
- der Atomradius nimmt von rechts nach links und von oben nach unten zu
- der metallische Charakter nimmt von rechts nach links und von oben nach unten zu
- die Elektronegativität nimmt von links nach rechts und von unten nach oben zu

Periodensystem der Elemente

1. Hg	2. Hg	3. Ng	4. Ng	5. Ng	6. Ng	7. Ng	8. Ng	8. Ng	1. Ng	2. Ng	3. Hg	4. Hg	5. Hg	6. Hg	7. Hg	8. Hg
1 1H Wasserstoff	9 4Be Beryllium	45 21Sc Scandium	48 22Ti Titan	51 23V Vanadium	52 24Cr Chrom	55 25Mn Mangan	56 26Fe Eisen	59 27Co Cobalt	64 29Cu Kupfer	65 30Zn Zink	11 5B Bor	12 6C Kohlenstoff	14 7N Stickstoff	16 8O Sauerstoff	19 9F Fluor	4 2He Helium
2 3Li Lithium	24 12Mg Magnesium	89 39Y Yttrium	91 40Zr Zirkonium	93 41Nb Niobium	96 42Mo Molybdän	[98] 43Tc Technetium	101 44Ru Ruthenium	103 45Rh Rhodium	106 46Pd Palladium	112 48Cd Cadmium	27 13Al Aluminium	28 14Si Silicium	31 15P Phosphor	32 16S Schwefel	35 17Cl Chlor	20 10Ne Neon
3 11Na Natrium	40 20Ca Calcium	103 89 - 103 La - Lu	178 72Hf Hafnium	181 73Ta Tantal	184 74W Wolfram	186 75Re Rhenium	190 76Os Osmium	192 77Ir Iridium	195 78Pt Platin	201 80Hg Quecksilber	70 31Ga Gallium	73 32Ge Germanium	75 33As Arsen	79 34Se Selen	80 35Br Brom	84 36Kr Krypton
4 19K Kalium	88 38Sr Strontium	57 - 71	178 72Hf Hafnium	181 73Ta Tantal	184 74W Wolfram	186 75Re Rhenium	190 76Os Osmium	192 77Ir Iridium	195 78Pt Platin	201 80Hg Quecksilber	115 49In Indium	119 50Sn Zinn	122 51Sb Antimon	128 52Te Tellur	127 53I Iod	131 54Xe Xenon
5 37Rb Rubidium	137 56Ba Barium	89 - 103	[261] * 104Rf Rutherfordium	[262] * 105Db Dubnium	[263] * 106Sg Seaborgium	[264] * 107Bh Bohrium	[265] * 108Hs Hassium	[268] * 109Mt Meitnerium	[269] * 110Ds Darmstadtium	[277] * 112Cn Copernicium	204 81Tl Thallium	207 82Pb Blei	209 83Bi Bismut	[209] 84Po Polonium	[210] 85At Astat	[222] 86Rn Radon
6 55Cs Cäsium	[226] 88Ra Radium	89 - 103	[261] * 104Rf Rutherfordium	[262] * 105Db Dubnium	[263] * 106Sg Seaborgium	[264] * 107Bh Bohrium	[265] * 108Hs Hassium	[268] * 109Mt Meitnerium	[269] * 110Ds Darmstadtium	[277] * 112Cn Copernicium	204 81Tl Thallium	207 82Pb Blei	209 83Bi Bismut	[209] 84Po Polonium	[210] 85At Astat	[222] 86Rn Radon
7 87Fr Francium	[223] 88Ra Radium	89 - 103	[261] * 104Rf Rutherfordium	[262] * 105Db Dubnium	[263] * 106Sg Seaborgium	[264] * 107Bh Bohrium	[265] * 108Hs Hassium	[268] * 109Mt Meitnerium	[269] * 110Ds Darmstadtium	[277] * 112Cn Copernicium	204 81Tl Thallium	207 82Pb Blei	209 83Bi Bismut	[209] 84Po Polonium	[210] 85At Astat	[222] 86Rn Radon
			[261] * 104Rf Rutherfordium	[262] * 105Db Dubnium	[263] * 106Sg Seaborgium	[264] * 107Bh Bohrium	[265] * 108Hs Hassium	[268] * 109Mt Meitnerium	[269] * 110Ds Darmstadtium	[277] * 112Cn Copernicium	204 81Tl Thallium	207 82Pb Blei	209 83Bi Bismut	[209] 84Po Polonium	[210] 85At Astat	[222] 86Rn Radon
			[261] * 104Rf Rutherfordium	[262] * 105Db Dubnium	[263] * 106Sg Seaborgium	[264] * 107Bh Bohrium	[265] * 108Hs Hassium	[268] * 109Mt Meitnerium	[269] * 110Ds Darmstadtium	[277] * 112Cn Copernicium	204 81Tl Thallium	207 82Pb Blei	209 83Bi Bismut	[209] 84Po Polonium	[210] 85At Astat	[222] 86Rn Radon
			[261] * 104Rf Rutherfordium	[262] * 105Db Dubnium	[263] * 106Sg Seaborgium	[264] * 107Bh Bohrium	[265] * 108Hs Hassium	[268] * 109Mt Meitnerium	[269] * 110Ds Darmstadtium	[277] * 112Cn Copernicium	204 81Tl Thallium	207 82Pb Blei	209 83Bi Bismut	[209] 84Po Polonium	[210] 85At Astat	[222] 86Rn Radon
			[261] * 104Rf Rutherfordium	[262] * 105Db Dubnium	[263] * 106Sg Seaborgium	[264] * 107Bh Bohrium	[265] * 108Hs Hassium	[268] * 109Mt Meitnerium	[269] * 110Ds Darmstadtium	[277] * 112Cn Copernicium	204 81Tl Thallium	207 82Pb Blei	209 83Bi Bismut	[209] 84Po Polonium	[210] 85At Astat	[222] 86Rn Radon
			[261] * 104Rf Rutherfordium	[262] * 105Db Dubnium	[263] * 106Sg Seaborgium	[264] * 107Bh Bohrium	[265] * 108Hs Hassium	[268] * 109Mt Meitnerium	[269] * 110Ds Darmstadtium	[277] * 112Cn Copernicium	204 81Tl Thallium	207 82Pb Blei	209 83Bi Bismut	[209] 84Po Polonium	[210] 85At Astat	[222] 86Rn Radon
			[261] * 104Rf Rutherfordium	[262] * 105Db Dubnium	[263] * 106Sg Seaborgium	[264] * 107Bh Bohrium	[265] * 108Hs Hassium	[268] * 109Mt Meitnerium	[269] * 110Ds Darmstadtium	[277] * 112Cn Copernicium	204 81Tl Thallium	207 82Pb Blei	209 83Bi Bismut	[209] 84Po Polonium	[210] 85At Astat	[222] 86Rn Radon
			[261] * 104Rf Rutherfordium	[262] * 105Db Dubnium	[263] * 106Sg Seaborgium	[264] * 107Bh Bohrium	[265] * 108Hs Hassium	[268] * 109Mt Meitnerium	[269] * 110Ds Darmstadtium	[277] * 112Cn Copernicium	204 81Tl Thallium	207 82Pb Blei	209 83Bi Bismut	[209] 84Po Polonium	[210] 85At Astat	[222] 86Rn Radon
			[261] * 104Rf Rutherfordium	[262] * 105Db Dubnium	[263] * 106Sg Seaborgium	[264] * 107Bh Bohrium	[265] * 108Hs Hassium	[268] * 109Mt Meitnerium	[269] * 110Ds Darmstadtium	[277] * 112Cn Copernicium	204 81Tl Thallium	207 82Pb Blei	209 83Bi Bismut	[209] 84Po Polonium	[210] 85At Astat	[222] 86Rn Radon
			[261] * 104Rf Rutherfordium	[262] * 105Db Dubnium	[263] * 106Sg Seaborgium	[264] * 107Bh Bohrium	[265] * 108Hs Hassium	[268] * 109Mt Meitnerium	[269] * 110Ds Darmstadtium	[277] * 112Cn Copernicium	204 81Tl Thallium	207 82Pb Blei	209 83Bi Bismut	[209] 84Po Polonium	[210] 85At Astat	[222] 86Rn Radon
			[261] * 104Rf Rutherfordium	[262] * 105Db Dubnium	[263] * 106Sg Seaborgium	[264] * 107Bh Bohrium	[265] * 108Hs Hassium	[268] * 109Mt Meitnerium	[269] * 110Ds Darmstadtium	[277] * 112Cn Copernicium	204 81Tl Thallium	207 82Pb Blei	209 83Bi Bismut	[209] 84Po Polonium	[210] 85At Astat	[222] 86Rn Radon
			[261] * 104Rf Rutherfordium	[262] * 105Db Dubnium	[263] * 106Sg Seaborgium	[264] * 107Bh Bohrium	[265] * 108Hs Hassium	[268] * 109Mt Meitnerium	[269] * 110Ds Darmstadtium	[277] * 112Cn Copernicium	204 81Tl Thallium	207 82Pb Blei	209 83Bi Bismut	[209] 84Po Polonium	[210] 85At Astat	[222] 86Rn Radon
			[261] * 104Rf Rutherfordium	[262] * 105Db Dubnium	[263] * 106Sg Seaborgium	[264] * 107Bh Bohrium	[265] * 108Hs Hassium	[268] * 109Mt Meitnerium	[269] * 110Ds Darmstadtium	[277] * 112Cn Copernicium	204 81Tl Thallium	207 82Pb Blei	209 83Bi Bismut	[209] 84Po Polonium	[210] 85At Astat	[222] 86Rn Radon
			[261] * 104Rf Rutherfordium	[262] * 105Db Dubnium	[263] * 106Sg Seaborgium	[264] * 107Bh Bohrium	[265] * 108Hs Hassium	[268] * 109Mt Meitnerium	[269] * 110Ds Darmstadtium	[277] * 112Cn Copernicium	204 81Tl Thallium	207 82Pb Blei	209 83Bi Bismut	[209] 84Po Polonium	[210] 85At Astat	[222] 86Rn Radon
			[261] * 104Rf Rutherfordium	[262] * 105Db Dubnium	[263] * 106Sg Seaborgium	[264] * 107Bh Bohrium	[265] * 108Hs Hassium	[268] * 109Mt Meitnerium	[269] * 110Ds Darmstadtium	[277] * 112Cn Copernicium	204 81Tl Thallium	207 82Pb Blei	209 83Bi Bismut	[209] 84Po Polonium	[210] 85At Astat	[222] 86Rn Radon
			[261] * 104Rf Rutherfordium	[262] * 105Db Dubnium	[263] * 106Sg Seaborgium	[264] * 107Bh Bohrium	[265] * 108Hs Hassium	[268] * 109Mt Meitnerium	[269] * 110Ds Darmstadtium	[277] * 112Cn Copernicium	204 81Tl Thallium	207 82Pb Blei	209 83Bi Bismut	[209] 84Po Polonium	[210] 85At Astat	[222] 86Rn Radon
			[261] * 104Rf Rutherfordium	[262] * 105Db Dubnium	[263] * 106Sg Seaborgium	[264] * 107Bh Bohrium	[265] * 108Hs Hassium	[268] * 109Mt Meitnerium	[269] * 110Ds Darmstadtium	[277] * 112Cn Copernicium	204 81Tl Thallium	207 82Pb Blei	209 83Bi Bismut	[209] 84Po Polonium	[210] 85At Astat	[222] 86Rn Radon
			[261] * 104Rf Rutherfordium	[262] * 105Db Dubnium	[263] * 106Sg Seaborgium	[264] * 107Bh Bohrium	[265] * 108Hs Hassium	[268] * 109Mt Meitnerium	[269] * 110Ds Darmstadtium	[277] * 112Cn Copernicium	204 81Tl Thallium	207 82Pb Blei	209 83Bi Bismut	[209] 84Po Polonium	[210] 85At Astat	[222] 86Rn Radon
			[261] * 104Rf Rutherfordium	[262] * 105Db Dubnium	[263] * 106Sg Seaborgium	[264] * 107Bh Bohrium	[265] * 108Hs Hassium	[268] * 109Mt Meitnerium	[269] * 110Ds Darmstadtium	[277] * 112Cn Copernicium	204 81Tl Thallium	207 82Pb Blei	209 83Bi Bismut	[209] 84Po Polonium	[210] 85At Astat	[222] 86Rn Radon
			[261] * 104Rf Rutherfordium	[262] * 105Db Dubnium	[263] * 106Sg Seaborgium	[264] * 107Bh Bohrium	[265] * 108Hs Hassium	[268] * 109Mt Meitnerium	[269] * 110Ds Darmstadtium	[277] * 112Cn Copernicium	204 81Tl Thallium	207 82Pb Blei	209 83Bi Bismut	[209] 84Po Polonium	[210] 85At Astat	[222] 86Rn Radon
			[261] * 104Rf Rutherfordium	[262] * 105Db Dubnium	[263] * 106Sg Seaborgium	[264] * 107Bh Bohrium	[265] * 108Hs Hassium	[268] * 109Mt Meitnerium	[269] * 110Ds Darmstadtium	[277] * 112Cn Copernicium	204 81Tl Thallium	207 82Pb Blei	209 83Bi Bismut	[209] 84Po Polonium	[210] 85At Astat	[222] 86Rn Radon
			[261] * 104Rf Rutherfordium	[262] * 105Db Dubnium	[263] * 106Sg Seaborgium	[264] * 107Bh Bohrium	[265] * 108Hs Hassium	[268] * 109Mt Meitnerium	[269] * 110Ds Darmstadtium	[277] * 112Cn Copernicium	204 81Tl Thallium	207 82Pb Blei	209 83Bi Bismut	[209] 84Po Polonium	[210] 85At Astat	[222] 86Rn Radon
			[261] * 104Rf Rutherfordium	[262] * 105Db Dubnium	[263] * 106Sg Seaborgium	[264] * 107Bh Bohrium	[265] * 108Hs Hassium	[268] * 109Mt Meitnerium	[269] * 110Ds Darmstadtium	[277] * 112Cn Copernicium	204 81Tl Thallium	207 82Pb Blei	209 83Bi Bismut	[209] 84Po Polonium	[210] 85At Astat	[222] 86Rn Radon
			[261] * 104Rf Rutherfordium	[262] * 105Db Dubnium	[263] * 106Sg Seaborgium	[264] * 107Bh Bohrium	[265] * 108Hs Hassium	[268] * 109Mt Meitnerium	[269] * 110Ds Darmstadtium	[277] * 112Cn Copernicium	204 81Tl Thallium	207 82Pb Blei	209 83Bi Bismut	[209] 84Po Polonium	[210] 85At	

Zustandsformen der Materie

Aggregatzustände

Es gibt drei klassische Aggregatzustände: fest, flüssig und gasförmig.

- beim festen Zustand können zwei Modifikationen unterschieden werden
 - amorph:
 - es gibt bestenfalls eine Nahordnung
 - Beispiel: unterkühlte Flüssigkeiten, z.B. Gläser
 - kristallin:
 - die Bausteine des Festkörpers weisen eine Fernordnung auf
 - Beispiel: Kristalle, z.B. NaCl, CsCl etc.

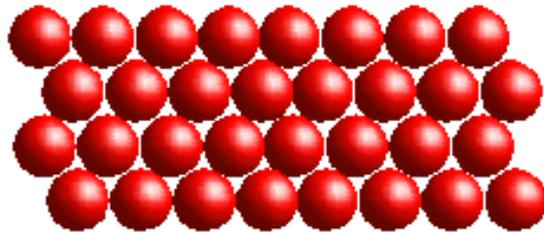


Abbildung 6: Teilchenmodell eines kristallinen Feststoffes

- flüssiger Zustand:
 - keine Fernordnung
 - größere Kompressibilität
 - Stoffe besitzen im flüssigen Zustand im Allgemeinen eine kleinere Dichte (ein größeres Volumen) als im festen Zustand (Ausnahme: Wasser)

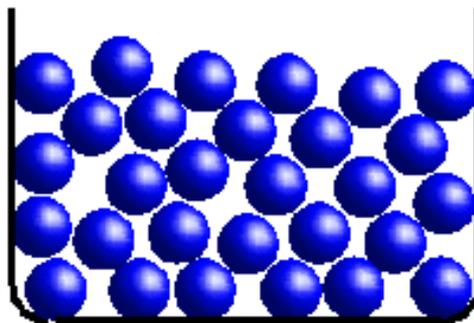


Abbildung 7: Teilchenmodell einer Flüssigkeit bzw. eines amorphen Feststoffes

- gasförmiger Zustand
 - stark verminderte Dichte (verglichen mit Flüssigkeiten) ($\approx 1000 : 1$, bei 1 atm)
 - regellose, statistische Verteilung der Teilchen
 - keine (ideales Gas) oder nur geringe (reales Gas) Wechselwirkungen der Teilchen untereinander
 - Ausdehnung in jedes beliebige Volumen

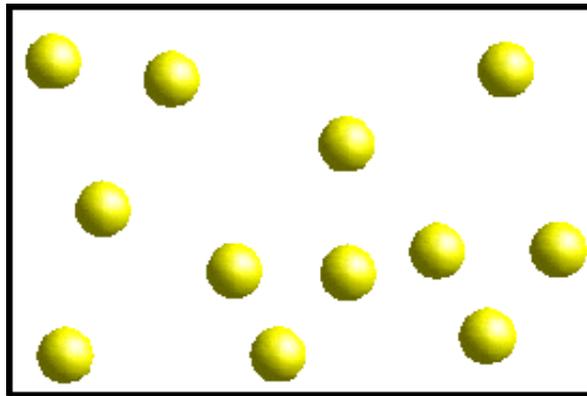


Abbildung 8: Teilchenmodell eines Gases

Allgemein lässt sich sagen, dass die Ordnung in der Reihenfolge fest \rightarrow flüssig \rightarrow gasförmig abnimmt, die kinetische Energie der Teilchen in der Reihenfolge fest \rightarrow flüssig \rightarrow gasförmig steigt.

Stoffe können von einem in den anderen Aggregatzustand wechseln, so kann Wasser als Flüssigkeit, als Wasserdampf und als festes Eis vorliegen.

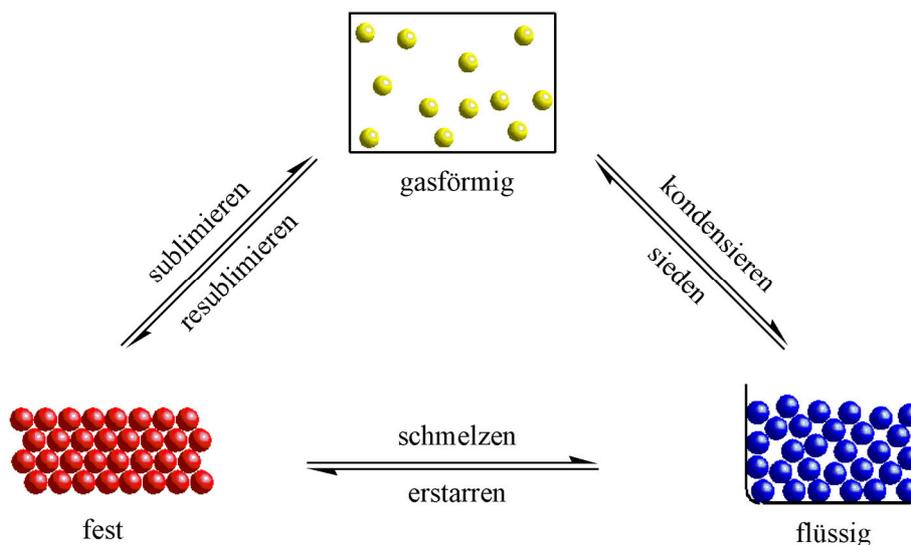


Abbildung 9: Übergänge zwischen den verschiedenen Aggregatzuständen

Die Übergänge zwischen den drei Aggregatzuständen werden durch Phasendiagramme veranschaulicht. In diesen Diagrammen werden die Bereiche der einzelnen Aggregatzustände in Abhängigkeit vom Druck und von der Temperatur dargestellt.

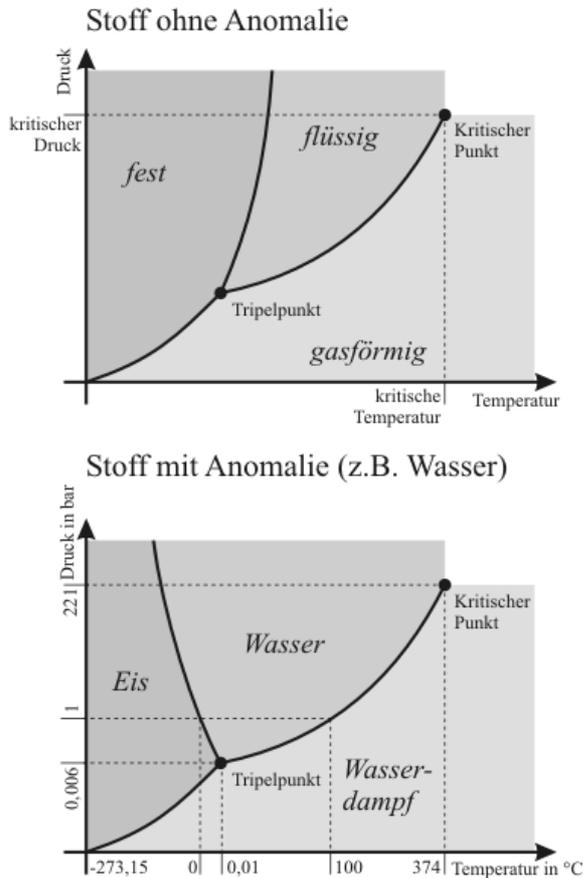


Abbildung 10: Phasendiagramme

Homogene und heterogene Stoffe

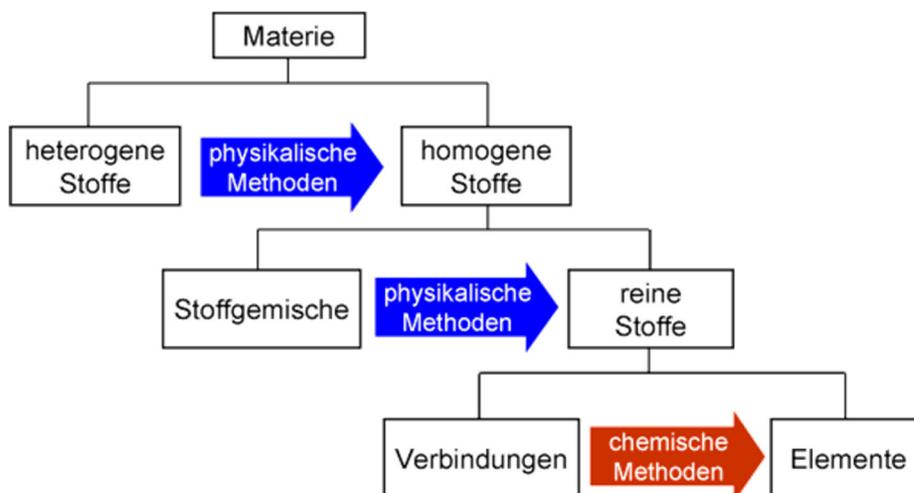


Abbildung 11: Stoffe und Stoffgemische

Reine Stoffe: Substanzen, die mit physikalischen Methoden nicht weiter zerlegt werden können

Stoffgemische: sind durch physikalische Methoden in reine Stoffe zerlegbar

Eine **Dispersion** ist ein Gemenge von mindestens zwei Stoffen, die nicht oder kaum ineinander löslich sind und sich nicht chemisch miteinander verbinden. Dabei wird ein Stoff (dispergierte Phase, disperse Phase) möglichst fein in einem anderen Stoff (Dispersionsmittel, Dispergens) verteilt. Die Größe der Teilchen der dispergierten Phase entscheidet, ob es sich um eine echte Lösung, um eine kolloide Lösung oder um eine Suspension handelt.

System	Teilchendurchmesser	Art der Lösung	Beispiel
molekular	< 1 nm	echte Lösung	Kochsalz-Lösung
kolloid dispers	1 nm – 1 µm	kolloide Lösung	Proteinlösungen
grob dispers	> 1 µm	Suspension	Aktivkohle in Wasser

Tabelle 1: Einteilung der Lösungen

Kolloide Lösungen zeigen den Tyndall-Effekt: Fällt ein Lichtstrahl auf eine kolloide Lösung, so kann man senkrecht zu diesem eine Streustrahlung beobachten (z.B. Sonnenstrahlen in verstaubten Räumen).

Heterogene Stoffgemische lassen sich je nach Aggregatzustand der beteiligten Stoffe in verschiedene disperse Systeme einteilen.

Dispersionsmittel	disperse Phase	System	Beispiel
fest	fest	Gemenge	Granit
fest	flüssig	Suspension	Butter
fest	gasförmig	fester Schaum	ausgehärteter Isolierschaum
flüssig	fest	Suspension	Kalkmilch
flüssig	flüssig	Emulsion	Milch
flüssig	gasförmig	Schaum	Seifenschaum
gasförmig	fest	Aerosol	Rauch
gasförmig	flüssig	Aerosol	Nebel

Tabelle 2: Dispersionsarten

Ein Gemisch aus zwei Gasen ist immer homogen, bildet demnach kein disperses System.

Reinigungs- und Trennverfahren

- **Filtration:** Trennung von Feststoffen und Flüssigkeiten mit Hilfe eines geeigneten Filters
- **Destillation:** Trennung aufgrund unterschiedlicher Siedepunkte
- **Umkristallisation:** Der Feststoff und evtl. vorhandene Verunreinigungen werden in der Hitze gelöst. In der Kälte kristallisiert die reine Verbindung wieder aus und die Verunreinigung bleibt gelöst.
- **Sublimation:** Ein fester Stoff wird durch Erhitzen in die Gasphase überführt und an einer kalten Stelle der Apparatur wieder auskristallisiert.
- **Chromatographie:** Verfahren zur Trennung eines Stoffgemisches in seine Einzelbestandteile mit Hilfe zweier Phasen: An der stationären Phase (z.B. ein fein verteilter Feststoff) adsorbieren die zu trennenden Stoffe unterschiedlich stark, die mobile Phase (z.B. ein Gas oder Lösungsmittel) eluiert die adsorbierten Substanzen wieder unterschiedlich gut von der stationären Phase.

Je nach stationärer und mobiler Phase unterscheidet man verschiedene Arten der Chromatographie: Bei der Dünnschichtchromatographie wird als stationäre Phase Kieselgel oder Al_2O_3 auf einer Trägerplatte aus Glas, Metall oder Folie verwendet, als mobile Phase (auch Laufmittel oder Fließmittel) dient ein geeignetes Lösungsmittel. Die Detektion verläuft durch UV-Licht.

Eine wichtige Größe ist der substanzspezifische R_f -Wert, der für eine bestimmte Kombination von stationärer und mobiler Phase stets konstant ist. Der R_f -Wert ist definiert als das Verhältnis der Substanzlaufstrecke und zurückgelegter Strecke des Laufmittels.

Bei der Papierchromatographie besteht die stationäre Phase aus Wasser auf Zellulosefasern als Träger, die mobile Phase ist ein mit Wasser begrenzt mischbares, wassergesättigtes organisches Lösungsmittel.

Für die Säulenchromatographie wird als stationäre Phase Kieselgel oder Al_2O_3 eingesetzt, die mobile Phase besteht aus einem geeigneten Lösungsmittel. Diese Art der Chromatographie ist vor allem präparativ sehr gut einsetzbar.

- **Dialyse:** Kolloide Teilchen werden von Papierfiltern nicht zurückgehalten, daher bedarf es zum Filtrieren einer kolloiden Lösung einer semipermeablen Membran, welche niedermolekulare Moleküle und Ionen durchlässt, kolloide Teilchen dagegen zurückhält.
- **Extraktion:** Trennung von Substanzen aufgrund verschiedener Lösungseigenschaften. Man verwendet zwei nicht miteinander mischbare Flüssigkeiten, in denen sich die Substanz unterschiedlich stark löst. Nach dem Nernstschen Verteilungssatz ist das Verhältnis der Konzentrationen eines Stoffes in den beiden Phasen immer konstant.

$$K = \frac{[A]_{\text{Phase1}}}{[A]_{\text{Phase2}}} \quad (1)$$

Osiose

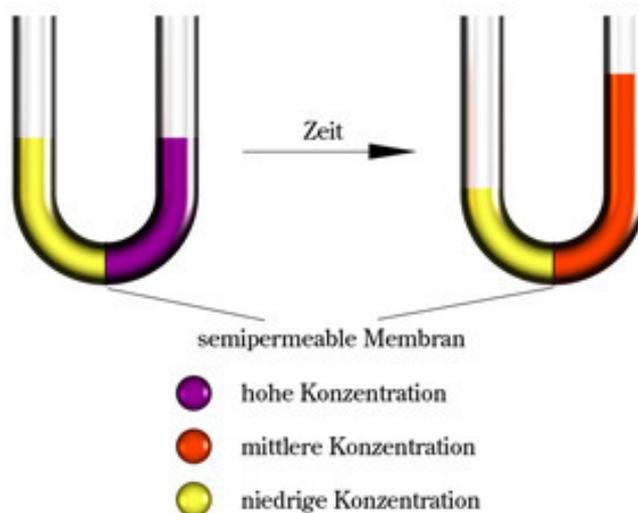


Abbildung 12: Links ein U-Glas mit verschieden konzentrierten Lösungen direkt nach den Einfüllen, rechts dasselbe Glas nach Erreichen des osmotischen Gleichgewichtes

Bei der Osmose diffundieren Lösungsmittelmoleküle aus der Lösung der geringeren Konzentration in die Lösung der höheren Konzentration, beide Konzentrationen gleichen sich einander an.

Es entsteht ein osmotischer Druck, der sich berechnen lässt:

$$p = [A] \cdot R \cdot T \quad (2)$$

Dabei ist der osmotische Druck allein von der Teilchenanzahl abhängig, nicht von der Größe oder Ladung der Teilchen.

Lösungen

Löst sich ein Salz (z.B. NaCl) in einem Lösungsmittel (z.B. Wasser) auf, so laufen zwei Vorgänge ab:

1. Die Ionen des Salzes werden aus dem Kristallgitter herausgelöst, hierfür muss Energie aufgewendet werden. Diese Energie entspricht der Gitterenergie ΔH_G des Ionengitters, für die Energie des endothermen Vorgangs des HerauslöSENS gilt: $\Delta H_G > 0$.

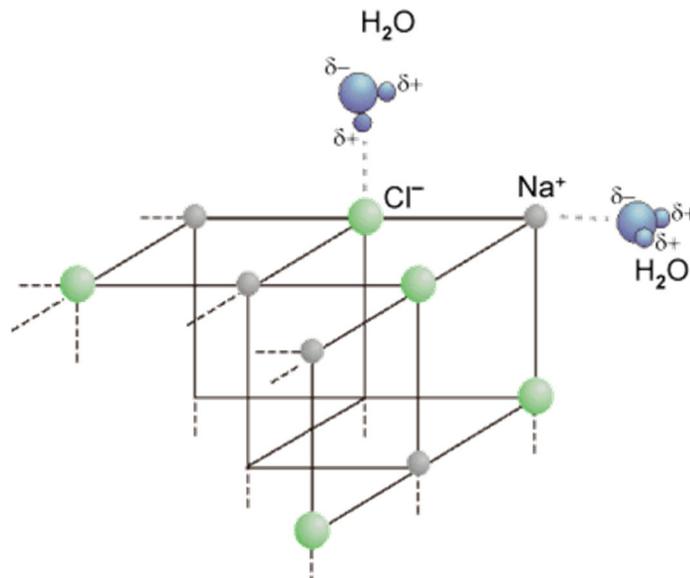


Abbildung 13: Lösungsvorgang von Natriumchlorid in Wasser

2. Die entstehenden freien Ionen werden hydratisiert (allgemein: solvatisiert), d.h. von Lösungsmittelmolekülen umgeben. Bei der Hydratation wird Energie frei, die sogenannte *Hydratationsenergie* ΔH_H , hier gilt: $\Delta H_H < 0$.

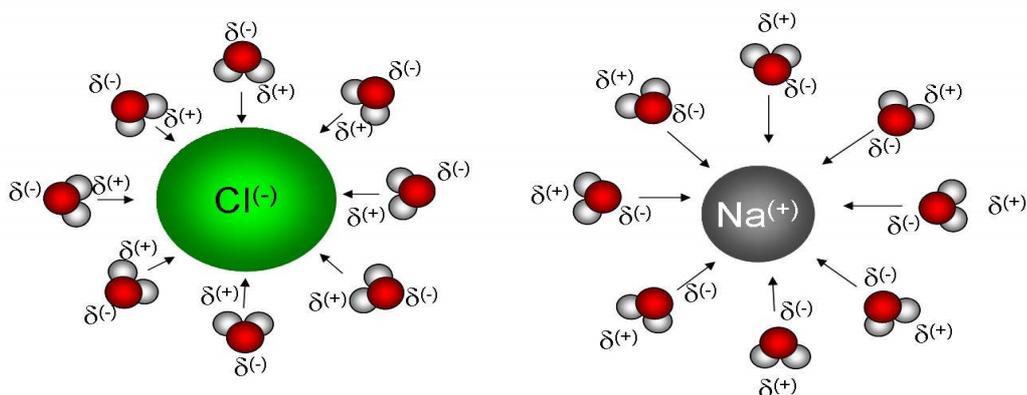


Abbildung 14: Hydratation von Natriumchlorid

Für die Energie des Gesamtvorgangs, die Lösungswärme ΔH_L , gilt:

$$\Delta H_L = \Delta H_H + \Delta H_G \quad (3)$$

Aus der Gleichung geht hervor, dass ΔH_L einen negativen Wert annimmt, wenn die Hydratationsenergie größer ist als die Gitterenergie, wenn also mehr Energie frei wird, als zur Freisetzung der Ionen aus dem Gitter aufgebracht werden muss. Diese freiwerdende Energie wird in Wärmeenergie umgewandelt, die Lösung erwärmt sich. Beispiel: Lösen von CaCl_2 in Wasser.

Wenn bei dem Lösungsvorgang mehr Energie zur Freisetzung der Ionen aufgebracht werden muss als bei der anschließenden Hydratation frei wird, wird die zusätzlich benötigte Energie der Umgebung entzogen und die Lösung kühlt sich ab. Beispiel: Lösen von $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in Wasser. Erklärung: Die Ionen sind schon von Wassermolekülen des Kristallwassers umgeben, d.h. es können sich nicht mehr so viele Wassermoleküle des Lösungsmittels um die Ionen herum gruppieren, damit wird weniger Hydratationsenergie frei.

Es ist in diesem Zusammenhang wichtig, sich klarzumachen, dass es sich beim Lösungsvorgang nicht um den Wechsel des Aggregatzustandes handelt, sondern um das Zerfallen einer größeren Einheit. Hierbei gibt es nicht nur Ionengitter, sondern auch Molekülgitter, diese zerfallen unter dem Einfluss der Lösungsmittel-Moleküle in Ionen (NaCl) oder Moleküle (Glucose).

Dabei sind die Bindungskräfte in Molekülgittern kleiner als in Ionenkristallen, in denen die elektrostatischen Anziehungskräfte einen sehr starken Zusammenhalt bewirken.

In Molekülgittern sind die wirksamen Kräfte, die das Gitter zusammenhalten, die London-Kräfte, manchmal auch noch Dipol-Dipol-Kräfte oder Wasserstoffbrückenbindungen. Unter London-Kräften (auch oft als die „eigentlichen“ Van-der-Waals-Wechselwirkungen bezeichnet) versteht man die schwachen Anziehungskräfte, die zwischen unpolaren Molekülen existiert. Diese kommen durch induzierte Dipole zustande, welche durch die Bewegung der Elektronen und der damit verbundenen temporären Verschiebung der Ladungsdichte bewirkt wird. Im zeitlichen Mittel heben sich diese Dipole auf, daher besitzen unpolare Moleküle kein permanentes Dipolmoment.

Dieser Unterschied macht sich auch in den physikalischen Eigenschaften bemerkbar, da Ionenkristalle im Vergleich zu Molekülkristallen einen höheren Schmelzpunkt besitzen und auch härter sind.

Die chemische Bindung

Die Edelgasregel besagt, dass im Allgemeinen jedes Ion und jedes Atom in Molekülen bestrebt ist, die energetisch besonders günstige sogenannte *Edelgaskonfiguration* zu erreichen. Im Falle der Elemente der ersten Periode (H und He) sowie der Ionen der ersten Hauptgruppen der zweiten Periode (Li^+ , Be^{2+} und B^{3+}) sind dies zwei Valenzelektronen (2-Elektronen-Regel), für die nachfolgenden Elemente ist es energetisch besonders günstig, acht Valenzelektronen zu besitzen (Oktettregel). Um diese Edelgaskonfiguration zu erreichen, gibt es generell zwei Möglichkeiten: So kann ein Atom Elektronen aufnehmen bzw. abgeben, so dass Ionen entstehen oder es kann sich mit anderen Atomen Elektronen teilen. Dies führt zu verschiedenen Arten der chemischen Bindung.

Atombindung

(auch Elektronenpaarbindung oder kovalente Bindung)

Hier kommt es zu einem Zusammenhalt mehrerer Atome durch die gemeinsame Nutzung von Elektronenpaaren. Betrachtet man z.B. ein Chloratom, welches sieben Valenzelektronen besitzt, so braucht dieses Atom noch ein weiteres Valenzelektron, um der Oktettregel zu genügen.

Dies gelingt, indem es sich mit einem weiteren Chloratom ein Elektronenpaar teilt, zu dem jedes der beiden Atome ein Elektron beigesteuert hat. Es entsteht eine Einfachbindung, auch σ -Bindung genannt.

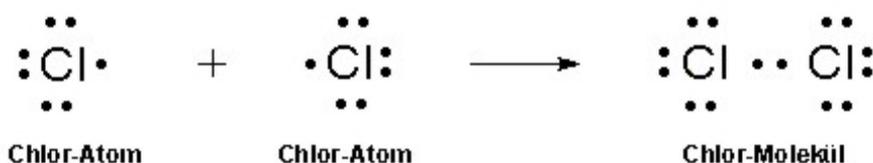


Abbildung 15: Bildung eines Chlor-Moleküls Cl_2 aus zwei Chlor-Atomen

Natürlich kann das Chlor-Atom auch Bindungen mit Atomen anderer Elemente eingehen, z.B. im Chlorwasserstoff HCl .



Abbildung 16: Ein Wasserstoff-Atom und ein Chlor-Atom verbinden sich zum Chlorwasserstoff-Molekül

Im Gegensatz zu der Bildung des Cl₂-Moleküls sind hier die Bindungselektronen ungleichmäßig zwischen den Bindungspartnern verteilt, dies liegt an den unterschiedlichen Elektronegativitäten der Elemente Wasserstoff und Chlor.

Als Elektronegativität EN bezeichnet man das Bestreben eines Elementes, Bindungselektronen an sich zu ziehen. Um Aussagen über die Elektronegativität von Elementen in Molekülen machen zu können, bedient man sich u.a. der Skala von Allred-Rochow, der Skala von Mulliken oder der Pauling-Skala. Die Werte dieser Skalen resultieren weder aus Messungen noch aus Berechnungen und haben nur eine qualitative Aussagekraft.

	1. Hg																				8. Hg					
1	H 2.2																			He -						
	2. Hg																		3. Hg 4. Hg 5. Hg 6. Hg 7. Hg		8. Hg					
2	Li 1.0	Be 1.6																	B 2.0	C 2.55	N 3.0	O 3.44	F 4.0	Ne -		
3	Na 0.93	Mg 1.3																	Al 1.6	Si 1.9	P 2.2	S 2.6	Cl 3.16	Ar -		
			3. Ng		4. Ng		5. Ng		6. Ng		7. Ng		8. Ng		8. Ng		1. Ng		2. Ng							
4	K 0.82	Ca 1	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.9	Ni 1.9	Cu 1.9	Zn 1.65	Ga 1.8	Ge 2.0	As 2.2	Se 2.55	Br 2.96	Kr -								
5	Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.2	Zr 1.33	Nb 1.6	M 2.16	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.28	Pd 2.2	Ag 1.93	Cd 1.7	In 1.8	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.1	I 2.66	Xe -								
6	Cs 0.8	Ba 0.9	La 1.1	Hf 1.3	Ta 1.5	W 2.36	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.2	Au 2.4	Hg 1.9	Tl 1.8	Pb 1.8	Bi 1.9	Po 2	At 2.2	Rn -								
7	Fr 0.7	Ra 0.9	Ac 1.1	Rf -	Db -	Sg -	Bh -	Hs -	Mt -	Ds -	Rg -	Cn -	Nh -	Fl -	Mc -	Lv -	Ts -	Og -								

Tabelle 3: Pauling-Skala der Elektronegativitäten

Sind die Elektronegativitäten der Bindungspartner gleich, so spricht man von einer unpolaren kovalenten Bindung, bei polaren kovalenten Bindungen unterscheiden sich die Elektronegativitäten der Bindungspartner und es entstehen sogenannte *Partialladungen*, welche mit dem Symbol δ^+ bzw. δ^- bezeichnet werden. Ist die Elektronegativitätsdifferenz ΔEN der Bindungspartner sehr groß (Richtwert ~ 1.8), so werden die Bindungselektronen ganz dem elektronegativeren Atom zugeordnet, es entsteht eine Ionenbindung.

Dem Kohlenstoff-Atom fehlen noch vier Elektronen zur Erfüllung der Oktettregel, daher ist es für dieses Atom günstig, vier Bindungen einzugehen, z.B. mit vier Wasserstoff-Atomen, es entsteht Methan.

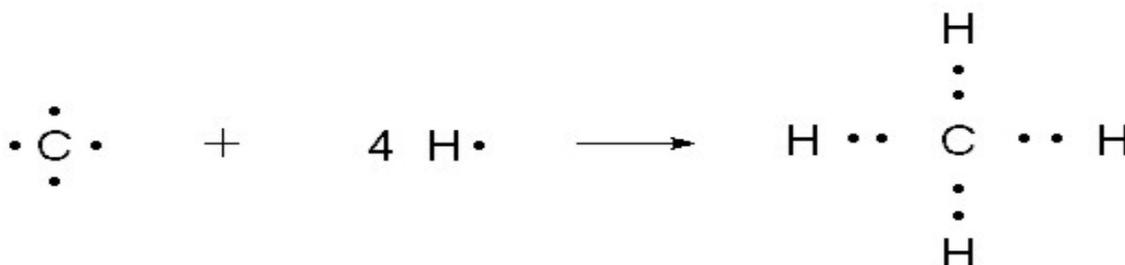


Abbildung 17: Bildung von Methan

Sieht man sich die Elektronenkonfiguration des Elementes Kohlenstoff an, so erkennt man, dass sich zwei Valenzelektronen im 2s-Orbital, die anderen beiden Valenzen sich in zwei 2p-Orbitalen befinden. Da die 2s- und 2p-Orbitale unterschiedliche Energien haben, müssten daher zwei der Bindungen im Methan energiereicher sein als die anderen. Dies ist jedoch nicht der Fall, sämtliche Bindungslängen und Bindungsenergien der vier Bindungen sind identisch.

Als Erklärungsansatz dient die Theorie der Hybridisierung: Darunter versteht man die Kombination von Atom-Orbitalen zu sogenannten *Hybrid-Orbitalen*. Beim Kohlenstoff befinden sich zwei der vier Valenzelektronen im 2s-Orbital, die beiden anderen befinden sich im 2p_x- bzw. 2p_y-Orbital.

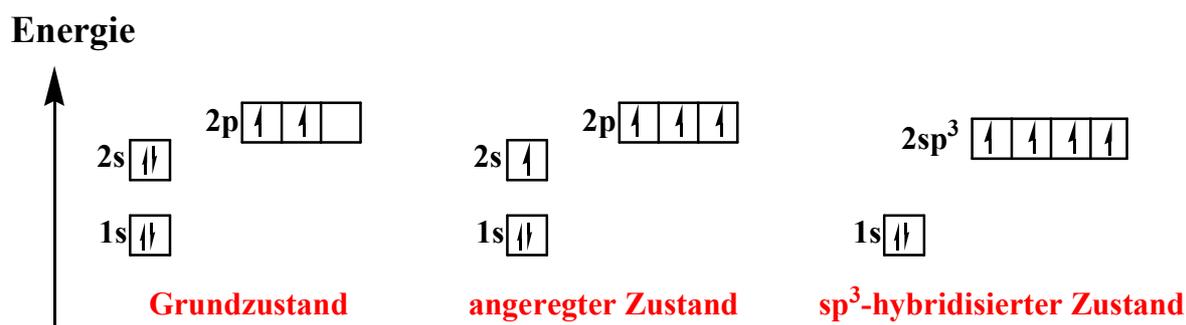


Abbildung 18: Bildung von vier energiegleichen sp³-Hybridorbitalen

Durch Energiezufuhr wird eines der 2s-Elektronen in das dritte leere p_z-Orbital angehoben. Danach erfolgt die eigentliche Hybridisierung und es entstehen vier energiegleiche sp³-Hybridorbitale.

Achtung: Dem gesamten Vorgang der Hybridisierung liegen keine wirklichen Elektronenübergänge zugrunde, es handelt sich bei der Hybridisierung lediglich um ein mathematisches Konstrukt, um bestimmte experimentelle Beobachtungen zu erklären!!!

Aufgrund der Abstoßung der Elektronen in den Hybridorbitalen, sind diese Hybridorbitale bestrebt, einen möglichst großen Abstand einzuhalten. Eine Geometrie, die das ermöglicht, ist die Tetraederform, in der die vier Hybridorbitale in die Ecken des Tetraeders zeigen. Befinden sich mehr Elektronen in den Orbitalen, wie z.B. beim Stickstoff- oder Sauerstoff-Atom, so ist die Geometrie des Tetraeders leicht deformiert.

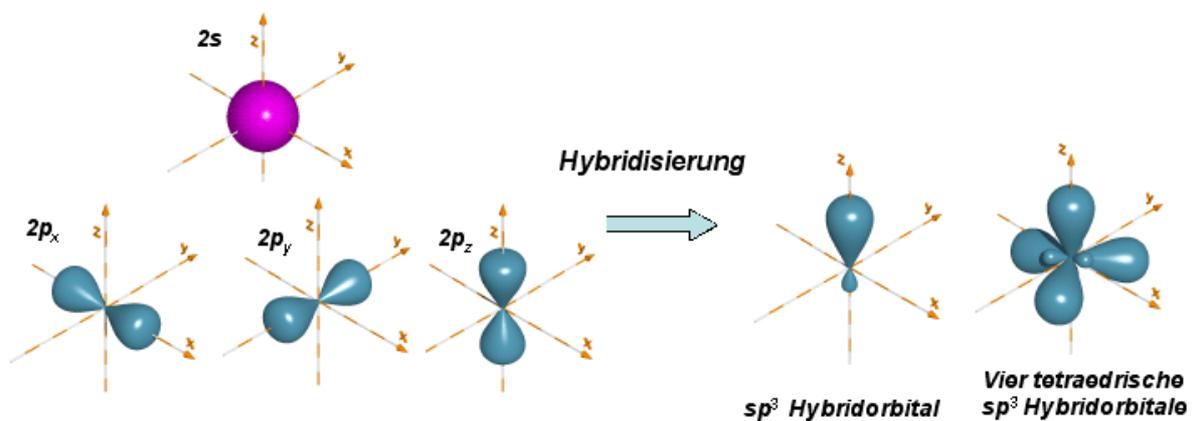


Abbildung 19: Geometrie der sp^3 -Orbitale

Kombiniert man ein $2s$ -Orbital mit nur zwei $2p$ -Orbitalen, entstehen drei sp^2 -Hybridorbitale. Das dritte $2p$ -Orbital bleibt übrig und kann zur Ausbildung einer π -Bindung herangezogen werden, σ -Bindung und π -Bindung zusammen ergeben dann eine Doppelbindung.

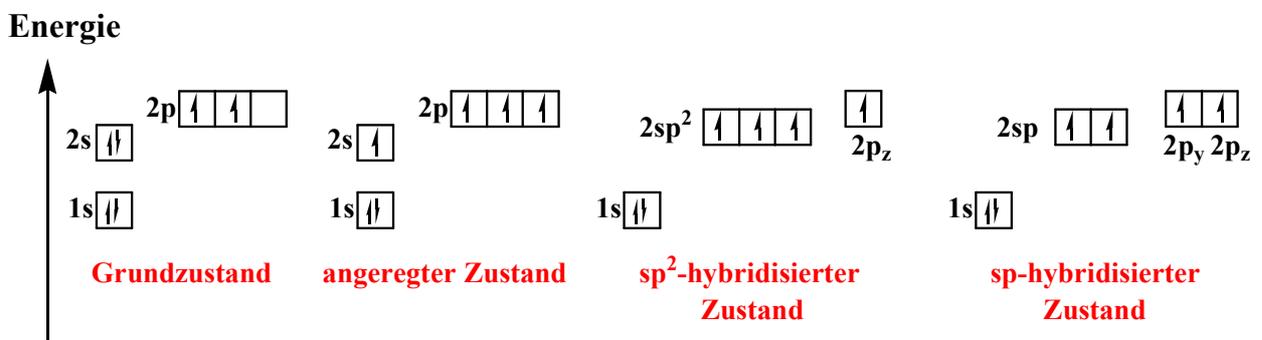


Abbildung 20: Bildung von sp^2 -Hybridorbitalen und sp -Hybridorbitalen

Die drei sp^2 -Hybridorbitale liegen in einer Ebene und nehmen eine trigonale Geometrie ein, das p-Orbital steht senkrecht auf dieser Ebene. Zur Ausbildung einer π -Bindung wechselwirkt dieses p-Orbital mit einem weiteren parallelen p-Orbital. Im Gegensatz zu einer σ -Bindung liegt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Bindungselektronen bei einer π -Bindung nicht zwischen den Bindungspartnern, sondern ober- und unterhalb der Molekülebene.

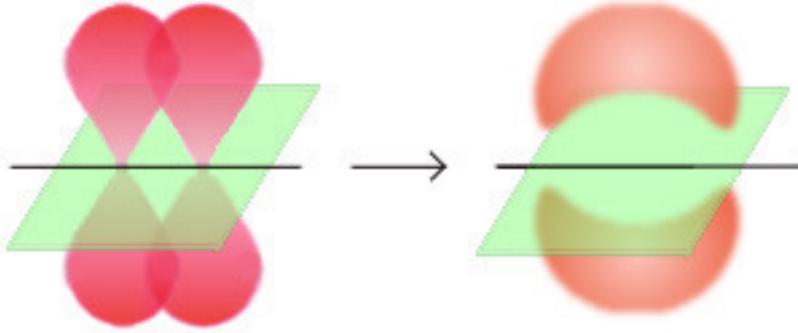


Abbildung 21: Zwei parallele p-Orbitale überlappen, es entsteht eine π -Bindung

Als Beispiel sind hier die Bindungen in Ethen dargestellt. Sämtliche Atome des Moleküls liegen in einer Ebene.

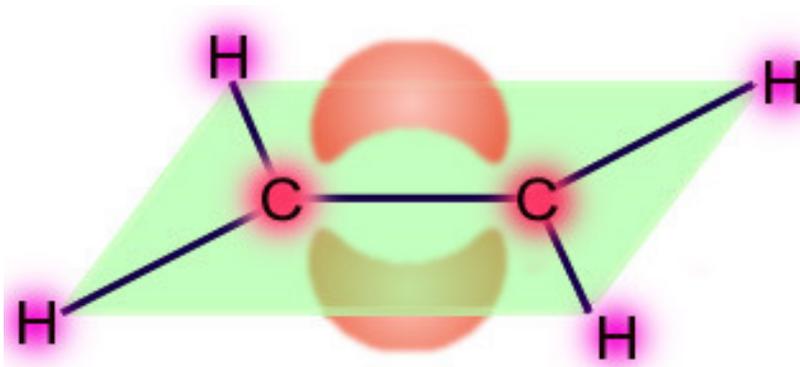


Abbildung 22: Bindungsverhältnisse in Ethen

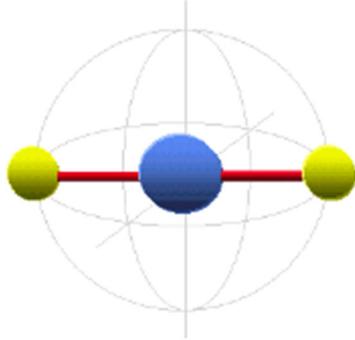
Zwei sp -Orbitale erhält man, wenn man ein $2s$ -Orbital mit einem $2p$ -Orbital des Kohlenstoffatoms miteinander kombiniert. Die entstehenden Hybridorbitale sind entgegengesetzt zueinander gerichtet. Zwei senkrecht zueinander stehende p-Orbitale bleiben unberührt und stehen für die Ausbildung zweier π -Bindungen. Der Kohlenstoff kann demnach zwei Doppelbindungen oder eine Dreifachbindung eingehen.

Um zu bestimmen, wie ein bestimmtes Atom innerhalb eines Moleküls hybridisiert ist, bestimmt man die Koordinationszahl KZ des Atoms. Diese ergibt sich wie folgt:

$$\text{KZ} = \text{Anzahl Nachbaratome} + \text{Anzahl freie Elektronenpaare}$$

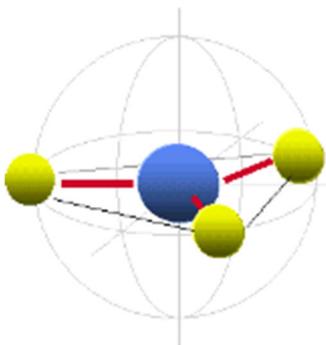
KZ = 2

Am Atom ergibt sich eine lineare Geometrie, Beispiel: CO₂.

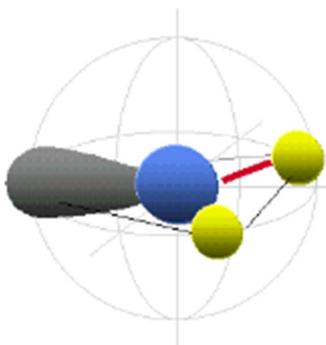


KZ = 3

Es ergeben sich je nach der Anzahl der freien Elektronenpaare unterschiedliche Molekülgeometrien. Die Hybridorbitale sind jeweils trigonal-planar ausgerichtet, ist das Zentralatom von drei Nachbaratomen umgeben, resultiert dementsprechend eine trigonal-planare Anordnung der Atome. z.B. im BF₃.

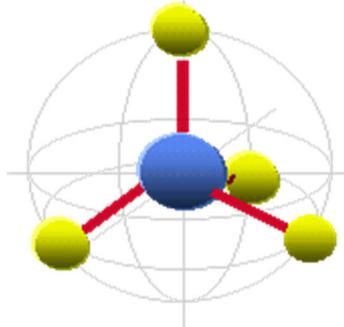


Bei Anwesenheit eines freien Elektronen-Paares kommt es zu einer gewinkelten Molekülgeometrie, Beispiele: SO₂, Ozon.

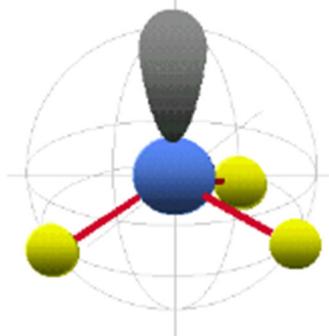


KZ = 4

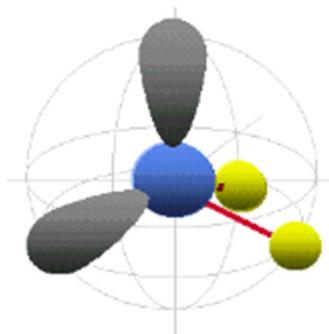
Für $KZ = 4$ sind die Hybridorbitale so angeordnet, dass sie in die Ecken eines Tetraeders zeigen, bei vier Nachbaratomen ergibt sich demnach eine tetraedrische Molekülgeometrie, z.B. beim Methan.



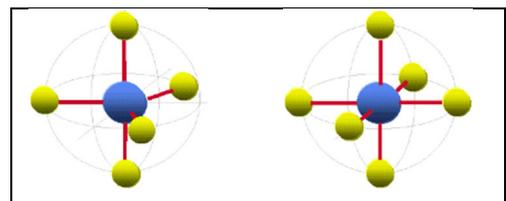
Wird ein Nachbaratom durch ein freies Elektronenpaar ersetzt, bilden die restlichen Atome eine trigonale Pyramide, Beispiel: NH_3



Bei dem Vorhandensein zweier Nachbaratome und zweier freier Elektronenpaare kommt es wieder zu einer gewinkelten Molekülstruktur, z.B. im Wassermolekül.



Bei höheren Koordinationszahlen ergeben sich komplexere Geometrien, auf die hier jedoch nicht weiter eingegangen werden soll.



Ionenbindung

Bei einem Elektronegativitätsunterschied größer ~ 1.8 (ungefährer Richtwert) kommt es zu einem vollständigen Elektronenübergang von einem elektropositiven Element (meist aus der 1. oder 2. Hauptgruppe) zu einem elektronegativen Element (z.B. aus der 7. Hauptgruppe).

Es entstehen Ionen positiver Ladung (Kationen) und Ionen negativer Ladung (Anionen), welche jeweils Edelgaskonfiguration besitzen.



Es kommt zu elektrostatischen Wechselwirkungen (Coulombkräfte) zwischen Anionen und Kationen, die Anziehungskräfte wirken in alle Richtungen, es bildet sich ein dreidimensionales Ionengitter.

Beispiel:

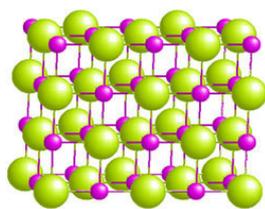


Abbildung 23: NaCl-Gitter

Die Ionenladung hängt von der Zahl der aufgenommenen ($X + ne^- \rightarrow X^{n-}$) oder abgegebenen Elektronen ab ($M - ne^- \rightarrow M^{n+}$), das Vorzeichen der Ladung wird bestimmt von den Elektronegativitäten der Elemente.



Metallbindung

Metallatome bilden ein Gitter aus positiven Ionen, indem sie ihre Valenzelektronen abgeben, diese bewegen sich als sogenanntes *Elektronengas* frei im Gitterverbund. Aus der Delokalisierung der Elektronen resultiert die hohe elektrische Leitfähigkeit sowie die hohe thermische Leitfähigkeit von Metallen.

Koordinative Bindung

Koordinative Bindungen finden sich in Komplexen. Ein Komplex besteht aus einem Zentralteilchen, meist ein Metallkation, vor allem aus den Gruppen der Übergangsmetalle, welches von mehreren sogenannten *Liganden* umgeben ist. Als Liganden fungieren dabei Teilchen oder Moleküle mit mindestens einem freien Elektronenpaar. Es gibt anorganische Liganden (Wasser, Ammoniak) und organische Liganden (Ethyldiamin, Ethyldiamintetraessigsäure (EDTA)).

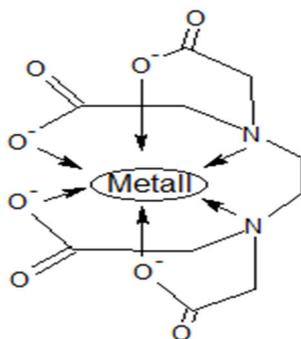


Abbildung 24: Metall-EDTA-Komplex

Liganden können sowohl neutral als auch ionisch sein. Die Ladung eines Komplexes ergibt sich dabei aus der Summe der Ladungen der Liganden und des Zentralteilchens.

Bei Komplexen gibt die Koordinationszahl an, mit wie vielen freien Elektronenpaaren das Zentralteilchen eine koordinative Bindung eingeht. Bei einem Komplex mit einzähnigen Liganden (Liganden mit nur einem freien Elektronenpaar, das für koordinative Bindungen zur Verfügung steht) ist die Koordinationszahl gleich der Anzahl der Liganden. EDTA ist ein Beispiel für einen sechszähnigen Liganden. Mehrzählige Liganden bilden sogenannte *Chelat-Komplexe*, welche gegenüber Komplexen mit einzähnigen Liganden stabiler sind (Chelat-Effekt).

Die Koordinationszahl KZ des Komplexes bestimmt dessen Geometrie:

KZ	mögliche Komplex-Geometrie
2	linear
3	trigonal-planar
4	tetraedrisch
4	quadratisch-planar
5	quadratisch-pyramidal
5	trigonal-bipyramidal
6	oktaedrisch

Nomenklatur von Komplexen

- Als erstes werden die Liganden in alphabetischer Reihenfolge genannt, bei mehrfachem Vorkommen mit einer griechischen Vorsilbe (2 = di, 3 = tri, 4 = tetra, 5 = penta, 6 = hexa, 7 = hepta, 8 = okta, 9 = nona).
- Anionische Liganden erhalten die Endung „-o“ (fluoro, chloro, hydroxo, sulfato, oxo, peroxy etc.).
- Ist der gesamte Komplex anionisch, so erhält er die Endung „-at“, diese wird an den Namen des Zentralteilchens angehängt, ist der Komplex neutral oder kationisch, wird der unveränderte Name des Zentralteilchens verwendet.
- Hinter dem Namen des Zentralteilchens kommt dessen Oxidationszahl in römischen Ziffern. Die Oxidationszahl des Zentralteilchens ergibt sich, indem man berücksichtigt, dass die Summe der Ladungen der Liganden und die Oxidationszahl (Ladung) des Zentralteilchens die Gesamtladung des Komplexes ergibt.
- Besitzt der Komplex noch ein Gegenion, so wird dieses, falls es sich um ein Kation handelt, dem Komplex-Namen vorangestellt; Anionen werden als letztes genannt.
- Die formelmäßige Wiedergabe folgt nachstehenden Regeln:
 - Der eigentliche Komplex wird in eckige Klammern gesetzt.
 - In den eckigen Klammern wird zuerst das Zentralteilchen geschrieben, dann folgen die Liganden in alphabetischer Reihenfolge.
- Beispiele (die Bindestriche sind nur der Übersichtlichkeit halber eingefügt):
 - $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ Natrium-tetrahydroxo-aluminat(III)
 - $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ Kalium-hexacyano-ferrat(II)
 - $(\text{NH}_4)_2[\text{PbCl}_6]$ Ammonium-hexachloro-plumbat(IV)
 - $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ Pentammin-(monochloro)cobalt(III)-chlorid
 - $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]\text{Cl}_2$ Pentaquohydroxo-aluminium(III)-chlorid

Chemische Grundgesetze

Gesetz von der Erhaltung der Masse

Bei einer chemischen Reaktion bleibt die Gesamtmasse der beteiligten Stoffe unverändert.

$$\text{Einschränkung: } E = m \cdot c^2 \quad (1)$$

mit c = Lichtgeschwindigkeit (299 792 458 m/s)

Damit ergibt sich: $1 \text{ kg} \equiv 89\,875\,517\,873\,681\,764 \text{ J}$

Gesetz von der Erhaltung der Energie

Energie kann nicht vernichtet oder erzeugt werden, sondern nur umgewandelt.

Gesetz von der Erhaltung der Ladung

Ladungen können weder erzeugt noch vernichtet werden.

Gesetz der konstanten Proportionen

Elemente treten in einer bestimmten Verbindung immer im gleichen Massenverhältnis auf.

Gesetz der multiplen Proportionen

Bilden zwei Elemente miteinander mehrere Verbindungen, so stehen die Massenverhältnisse, mit denen die Elemente in diesen Verbindungen auftreten, zueinander immer im Verhältnis kleiner ganzer Zahlen.

Beispiel: Verbindungen zwischen Stickstoff und Sauerstoff



Gasgesetze

Bei Gasen unterscheidet man zwischen idealen Gasen und realen Gasen. In idealen Gasen kommt es zu keinen Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Molekülen des Gases, abgesehen von den Wechselwirkungen durch Stöße. Die Gasmoleküle bzw. Gasatome besitzen keine Ausdehnung. Wasserstoff und die Edelgase und kommen diesem Zustand am nächsten.

Bei realen Gasen wird dagegen berücksichtigt, dass reale Gasmoleküle sehr wohl über eine Ausdehnung verfügen und außer durch Stöße zusätzlich auch durch Van-der-Waals-Kräfte miteinander wechselwirken. Van-der-Waals-Kräfte sind intermolekulare elektrostatische Wechselwirkungen, welche durch kurzzeitig auftretende Ladungsverschiebungen innerhalb eines Moleküls auftreten.

Allgemeines Gasgesetz für ideale Gase

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (2)$$

mit p = Druck

V = Volumen

n = Stoffmenge in Mol

R = allgemeine Gaskonstante ($8.31 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$)

T = Temperatur

Gesetz von Avogadro

Ein Mol eines idealen Gases nimmt unter Normalbedingungen (1013 mbar, 0 °C) immer ein Volumen von 22,4 l ein.

Gesetz von Boyle-Mariotte

$$p \cdot V = \text{const.} \quad \text{bei konstanter Temperatur} \quad (3)$$

Gesetze von Gay-Lussac

$$\frac{V}{T} = \text{const.} \quad \text{bei konstantem Druck} \quad (4)$$

$$\frac{p}{T} = \text{const.} \quad \text{bei konstantem Volumen} \quad (5)$$

Die Temperaturabhängigkeit eines Gasvolumens wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$V_t = V_0 \cdot \left(1 + \frac{t}{273.15^\circ\text{C}}\right) = V_0 \cdot \frac{T}{273.15\text{K}} \quad (6)$$

mit V_0 = Volumen bei 0 °C

t = Temperatur in °C

T = Temperatur in Kelvin

Zustandsgleichung für reale Gase

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right) \cdot (V - b) = R \cdot T \quad (7)$$

mit a = Binnendruck

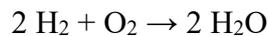
b = Eigenvolumen

Stöchiometrie

Die Stöchiometrie befasst sich mit den quantitativen Informationen, die sich aus einer Reaktionsgleichung ableiten lassen. Sie beruht auf dem Gesetz von der Erhaltung der Masse. Mit ihrer Hilfe lässt sich z.B. ausrechnen, wie viel man an Edukt einsetzen muss, um eine bestimmte Menge an Produkt zu erhalten und umgekehrt.

Ein Beispiel soll dies verdeutlichen:

Die zugrunde liegende Reaktionsgleichung sei:



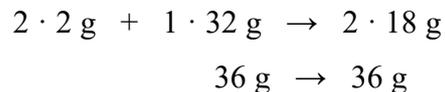
Gelesen wird diese Reaktionsgleichung wie folgt:

Zwei Mol Wasserstoff reagieren mit einem Mol Sauerstoff zu 2 Mol Wasser.

Das Molverhältnis der beteiligten Stoffe ist demnach 2 : 1 : 2

Zu beachten ist hier, dass Wasserstoff und Sauerstoff, wie alle gasförmigen Elemente mit Ausnahme der Edelgase, jeweils als Molekül und nicht atomar vorliegen, um der 2-Elektronen- bzw. der Oktett-Regel zu genügen!

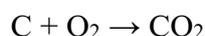
Mit Hilfe der molaren Massen der Moleküle lässt sich die Massenbilanz aufstellen:



Das Gesetz von der Erhaltung der Masse ist damit erfüllt. Lässt man Reaktionen außer Acht, bei denen Kernumwandlungen eine Rolle spielen, so befinden sich auf beiden Seiten des Reaktionspfeils immer die gleiche Anzahl Atome einer bestimmten Atomsorte. Auch das Gesetz von der Erhaltung der Ladung wird immer eingehalten, die Summe der Ladungen auf der Eduktseite entspricht stets der Summe der Ladungen auf der Produktseite. Im obigen Beispiel ist die Summe der Ladungen auf beiden Seiten gleich Null.

Beispiel 1: Es sollen 110 g Kohlendioxid aus Kohlenstoff und Sauerstoff synthetisiert werden. Wie viel Gramm Kohlenstoff und wie viel Liter Sauerstoff müssen eingesetzt werden?

Zuerst wird die Reaktionsgleichung der Synthese aufgestellt:



Das Molverhältnis der beteiligten Stoffe ist demnach 1 : 1 : 1

Nun wird berechnet, wie viel Mol 110 g Kohlendioxid entsprechen. Dies geschieht mit Hilfe der Gleichung (8).

$$\frac{m}{M} = n \quad ; \quad m = n \cdot M \quad ; \quad M = \frac{m}{n} \quad (8)$$

mit m = eingewogene Masse in Gramm

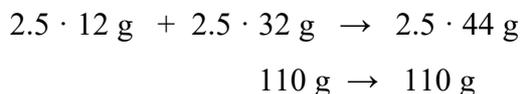
M = molare Masse der Substanz in g/mol

n = Anzahl Mol

Es ergibt sich:

$$n = \frac{110 \text{ g}}{44 \text{ g/mol}} = 2.5 \text{ mol}$$

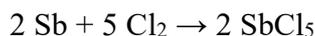
Da das Verhältnis der Molzahlen zueinander für diese Reaktion nicht veränderbar ist, ergibt sich nun für das Molverhältnis: 2.5 : 2.5 : 2.5 (d.h. das ursprüngliche molare Verhältnis wurde um den Faktor 2.5 erweitert). Es müssen demnach 2.5 mol Kohlenstoff und 2.5 mol Sauerstoff eingesetzt werden, um 110 g Kohlendioxid darzustellen. Die Berechnung der entsprechenden Massen der Edukte erfolgt wiederum über die Gleichung (8), die nach der eingewogenen Masse m umgestellt wird. Es ergibt sich, dass 30 g Kohlenstoff und 80 g Sauerstoff benötigt werden. Die Massenbilanz lautet demnach:



Über das Gesetz von Avogadro lässt sich aus der Reaktionsgleichung auch das Volumen des eingesetzten Sauerstoffes berechnen: $2.5 \cdot 22.4 \text{ l} = 56 \text{ l}$ Sauerstoff.

Beispiel 2: Es soll berechnet werden, wie viel Gramm SbCl_5 bei der Umsetzung von 50 g Antimon und 50 g Chlor maximal entstehen können.

Die Reaktionsgleichung dieser Synthese ist:



Das Molverhältnis der beteiligten Stoffe ist 2 : 5 : 2

(AME: Sb = 122 ; Cl = 35.5 ; SbCl_5 = 299.5)

Mit Gleichung (8) ergibt sich: $50 \text{ g Sb} \equiv 0.41 \text{ mol}$

$50 \text{ g Cl}_2 \equiv 0.71 \text{ mol}$

Die Stoffmengen 0.41 zu 0.71 entsprechen nicht dem Verhältnis 2 zu 5, daher kann nicht die gesamte Menge beider Substanzen gleichzeitig zur Reaktion gebracht werden.

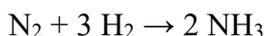
Würde man das gesamte Antimon einsetzen, ergäbe sich ein hypothetisches Molverhältnis von 0.41 : 1.03 : 0.41, bei Verwendung der gesamten 0.71 mol Chlor ergäbe sich ein Molverhältnis von 0.28 : 0.71 : 0.28. Von diesen beiden Möglichkeiten kann nur die zweite realisiert werden, da bei dem ersten errechneten Molverhältnis 1.03 mol Chlor benötigt werden, aber nur 0.71 mol zur Verfügung stehen.

Es werden also 0.71 mol Chlor (die gesamte zur Verfügung stehende Menge) und 0.28 mol Antimon eingesetzt (0.13 mol Antimon bleiben übrig). Chlor ist in diesem Beispiel der sogenannte *limitierende Faktor*. Hat man durch Aufstellen der hypothetischen Molverhältnisse diesen limitierenden Faktor und damit die realen Molverhältnisse ermittelt, lassen sich die restlichen Informationen mittels Gleichung (8) berechnen.

Im vorliegenden Beispiel wurde errechnet, dass 0.28 mol SbCl_5 entstehen, dies entspricht 83.9 g.

Beispiel 3: Wie viel Gramm Ammoniak bilden sich aus 15 g Wasserstoff bei einer Ausbeute von 80 %?

Die Reaktionsgleichung der Ammoniak-Synthese (Haber-Bosch-Verfahren) ist:



Das Molverhältnis der Substanzen ist demnach 1 : 3 : 2.

15 g Wasserstoff entsprechen 7.5 mol Wasserstoffgas, damit muss das Molverhältnis zu 2.5 : 7.5 : 5 erweitert werden. Es entstehen damit 5 mol Ammoniak bei einer Ausbeute von 100 %. Bei 80%iger Ausbeute entstehen 4 mol Ammoniak, dies entspricht 68 g.

Ein weiterer Aufgabentyp befasst sich mit der Berechnung von Konzentrationen. Hier einige dazu notwendige Definitionen:

Molarität: Die Konzentration einer Lösung eines Stoffes wird in mol/l angegeben. Um zu kennzeichnen, dass von der Konzentration eines Stoffes die Rede ist, werden eckige Klammern verwendet, z.B. $[\text{NaCl}] = 2.5 \text{ mol/l}$, die NaCl-Lösung ist 2.5-molar.

Normalität: Bei der Bestimmung der Normalität einer Lösung gibt es zwei Arten:

Die Normalität von Säuren und Basen richtet sich nach der Anzahl der Protonen bzw. Hydroxidionen, die pro Mol Säure oder Base frei werden. Die molare Konzentration wird dazu mit der Protonen- bzw. Hydroxidionen-Anzahl multipliziert. Ein Mol Phosphorsäure (H_3PO_4) enthält drei Mol Protonen. Eine Lösung der Molarität 1 besitzt damit die Normalität 3, man spricht dann von 1 M bzw. 3 N Phosphorsäure.

Die Normalität eines Oxidations- bzw. Reduktionsmittels ergibt sich aus der Anzahl Mol der Elektronen, die pro Mol Oxidations- bzw. Reduktionsmittel aufgenommen oder abgegeben werden. Kaliumpermanganat ist ein Oxidationsmittel, welches im sauren Milieu pro Mol fünf Mol Elektronen aufnimmt, eine 1-molare Lösung ist damit 5-normal.

Um Lösungen einer bestimmten Konzentration herzustellen, wiegt man zuerst die der gewünschten Molzahl entsprechende Menge der Substanz in Gramm ein und füllt dann mit dem Lösungsmittel (im Normalfall Wasser) auf einen Liter auf.

Beispiel 4: Es soll die Molarität und die Normalität einer 30%igen Schwefelsäure mit der Dichte von 1.22 g/cm^3 berechnet werden.

Aus der Dichte erhält man die Information, wie viel ein Liter der Lösung wiegt. In diesem Falle wiegt ein Liter 1220 g. Da es sich um 30%ige Schwefelsäure handelt, bedeutet das, 30% dieser 1220 g, also 366 g sind Schwefelsäure, der Rest ist Wasser. Mit der molaren Masse der Schwefelsäure (98 g/mol) ergibt sich, dass sich in einem Liter der Lösung 3.73 mol Schwefelsäure befinden, die Lösung ist demnach 3.73-molar. Ein Mol Schwefelsäure kann 2 Mol Protonen freisetzen. Die Normalität berechnet sich zu $2 \cdot 3.73 = 7.46$.

Kinetik

Die Kinetik befasst sich mit dem zeitlichen Ablauf einer Reaktion. Chemische Reaktionen lassen sich nach ihrer Reaktionsordnung einteilen. Die Ordnung einer Reaktion beschreibt die die Anzahl der Reaktanden, von deren Konzentrationen die Reaktionsgeschwindigkeit abhängt, so gibt es Reaktionen 1. Ordnung, 2. Ordnung, 3. Ordnung etc. Ist die Reaktionsgeschwindigkeit von keiner Stoffkonzentration abhängig, handelt es sich um eine Reaktion 0. Ordnung.

So sei eine folgende allgemeine zweistufige Reaktion gegeben:



Die erste Teilreaktion sei eine erste Reaktion erster Ordnung, die zweite Teilreaktion eine Reaktion zweiter Ordnung. Bei der Gesamtreaktion handelt es sich dann um eine Reaktion 2. Ordnung, denn der langsamste Teilschritt einer Reaktion ist immer der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. In diesem Fall die Reaktion von B und C zu dem Endprodukt D. Dass der langsamste Teilschritt geschwindigkeitsbestimmend ist, kann man sich klarmachen, indem man einfach fiktive Zahlenwerte einsetzt. Läuft die Reaktion von A nach B innerhalb zwei Minuten ab und der zweite Teilschritt dauert zwei Stunden, so beträgt die Gesamtreaktionszeit 122 Minuten und wird damit maßgeblich von der Geschwindigkeit des zweiten Teilschrittes bestimmt.

Thermodynamik

Die Thermodynamik ist die Lehre von den energetischen Zusammenhängen bei chemischen Reaktionen. So wird bei allen Vorgängen entweder Energie geliefert oder verbraucht. Betrachtet man die energetischen Anfangs- und Endzustände, so lassen sich Aussagen über die Richtung der Reaktion treffen.

Der energetische Ablauf einer Reaktion wird durch zwei Größen bestimmt: die Entropieänderung ΔS und die Enthalpieänderung ΔH . Ein geschlossenes System ist immer bestrebt, den Zustand geringster Energie (Enthalpie H) und größter Unordnung (Entropie S) einzunehmen. Diese beiden Größen sind über die Gibbs-Helmholtz-Gleichung verbunden:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

ΔG wird als freie Reaktionsenthalpie bezeichnet und repräsentiert den Gesamtenergieumsatz der betrachteten Reaktion. Die Bezeichnung ΔG^0 bezieht sich auf Standardbedingungen:

Temperatur	$T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$
Druck	$p = 1013 \text{ mbar}$
Konzentrationen der Substrate	$c = 1 \text{ mol / l}$

Für ΔG als Maß für die Gleichgewichtslage ergeben sich folgende Möglichkeiten:

- ist $\Delta G < 0$, so läuft die Reaktion freiwillig ab (exergone Reaktion)
- ist $\Delta G > 0$, spricht man von einer endergonen Reaktion, hier muss Energie zugeführt werden, damit die Reaktion ablaufen kann (streng genommen muss bei jeder Reaktion Energie zugeführt werden, und zwar die sogenannte *Aktivierungsenthalpie* ΔG^\ddagger)
- ist $\Delta G = 0$, so ist der Gleichgewichtszustand erreicht

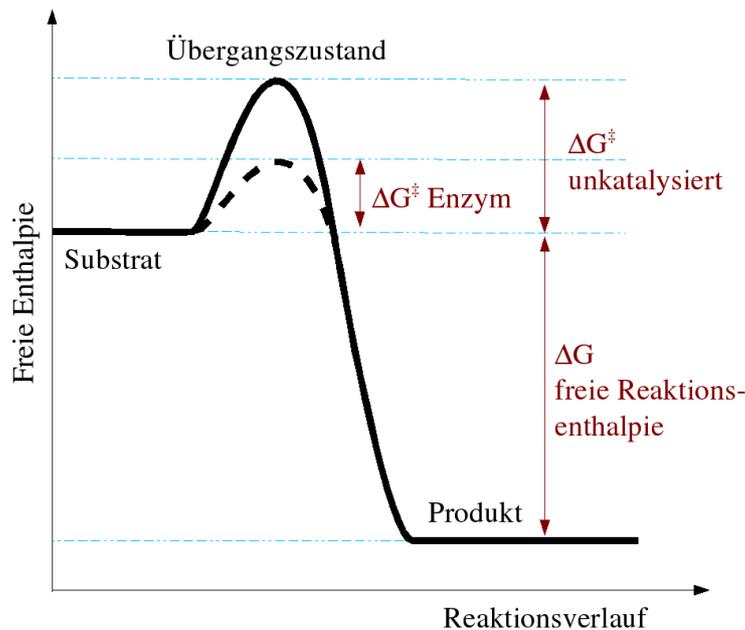


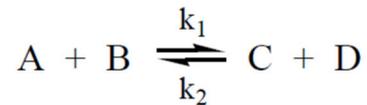
Abbildung 25: Energiediagramm für eine enzymkatalysierte exergone Reaktion

Die Gibbs-Helmholtz-Gleichung zeigt, dass ΔG nur dann kleiner Null werden kann, wenn eine Reaktion entweder exotherm ist oder eine Zunahme der Entropie mit ihr verbunden ist. Als exotherm werden Reaktionen bezeichnet, bei denen Wärmeenergie frei wird ($\Delta H < 0$). Wird Wärmeenergie verbraucht ($\Delta H > 0$), spricht man von endothermen Reaktionen.

Wenn die freie Reaktionsenthalpie im Gleichgewicht gleich Null ist, so gilt: $\Delta G^0 = -RT \ln K$. Daraus folgt für die Gleichgewichtskonstante K der Reaktion: $K > 1$ für exergone Reaktionen und $K < 1$ für endergone Reaktionen.

Chemisches Gleichgewicht

In einer einfachen Reaktion, bei der die Stoffe A und B zu den Produkten C und D umgesetzt werden, gilt das folgende Gleichgewicht:



k_1, k_2 : Geschwindigkeitskonstanten für Hin- und Rückreaktion

Die Reaktionsgeschwindigkeit v einer Reaktion ist definiert als Konzentrationsänderung pro Zeiteinheit, in diesem Fall entweder als Konzentrationsabnahme eines Eduktes A oder B, bzw. Konzentrationszunahme eines Produktes C oder D pro Zeiteinheit t :

$$v = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

Da die Konzentrationsverhältnisse in den meisten Reaktionen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben, ändert sich auch die Reaktionsgeschwindigkeit, wenn sich die Konzentrationen mit der Zeit ändern.

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Hinreaktion v_1 und der Rückreaktion v_2 sind den Konzentrationen der Reaktionspartner direkt proportional:

$$v_1 = k_1 [A][B]$$

$$v_2 = k_2 [C][D]$$

Hat sich ein chemisches Gleichgewicht eingestellt, so sind die Geschwindigkeiten der Hinreaktion und der Rückreaktion gleich ($v_1 = v_2$), d.h. die Konzentrationen der beteiligten Stoffe bleiben konstant. Man spricht von einem dynamischen Gleichgewicht, da auf molekularer Ebene weiterhin Reaktionen in beide Richtungen stattfinden, auch wenn nach außen hin keine Veränderungen der Konzentrationen zu beobachten sind, da von jeder Spezies ebenso viele Moleküle pro Zeiteinheit gebildet wie verbraucht werden.

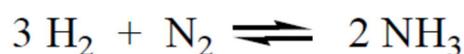
Setzt man $v_1 = v_2$, so erhält man das Massenwirkungsgesetz (MWG):

$$\begin{aligned}v_1 &= v_2 \\ \Leftrightarrow k_1 [A][B] &= k_2 [C][D] \\ \Leftrightarrow \frac{k_1}{k_2} &= K = \frac{[C][D]}{[A][B]}\end{aligned}$$

Die Gleichgewichtskonstante K , sowie die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 haben keine einheitliche Dimension und sind temperatur- und druckabhängig. Da K häufig sehr schlecht handhabbare Zahlenwerte annehmen kann, hat man zur Vereinfachung den pK -Wert eingeführt. Dieser ist als der negative dekadische Logarithmus des Zahlenwertes von K definiert: $pK = -\lg K$.

Als Beispiel für die Temperatur- und Druckabhängigkeit einer Reaktion sei hier das *Haber-Bosch-Verfahren* genannt. Dort werden Wasserstoffgas und Stickstoff in einer exothermen Reaktion zu gasförmigem Ammoniak umgesetzt. Exotherm bedeutet, bei dieser Reaktion wird Energie frei, normalerweise in Form von Wärmeenergie. Bei endothermen Reaktionen muss Energie zugeführt werden, bzw. wird der Umgebung Energie entzogen.

Die Reaktionsgleichung für das Haber-Bosch-Verfahren lautet:



Wie wirken sich Temperatur- oder Druckveränderungen auf das Gleichgewicht aus?

Da es sich bei dieser Ammoniaksynthese um eine exotherme Reaktion handelt, muss die Rückreaktion endotherm verlaufen. Daher wird eine Temperaturerhöhung die Rückreaktion begünstigen, d.h. für eine optimale Ausbeute der Ammoniaksynthese sollte eine möglichst niedrige Temperatur gewählt werden, wobei zu beachten ist, dass die Temperatur natürlich hoch genug sein muss, um die Reaktion überhaupt in Gang zu bringen (Aktivierungsenergie). Vergleicht man die Volumina der beteiligten Stoffe auf beiden Seiten der Reaktionsgleichung, so lässt sich nach dem Gesetz von Avogadro berechnen, dass die Edukte 89.6 Liter an Volumen einnehmen, der entstehende Ammoniak dagegen 44.8 Liter. Nach dem *Prinzip des kleinsten Zwanges* (Le Chatelier) begünstigt ein größerer Druck damit die Entstehung des Produktes.

Das Prinzip des kleinsten Zwanges sagt aus, dass:

- bei einer Temperaturerhöhung die Teilreaktion zurückgedrängt wird, die die Wärme liefert, die endotherme (Energie verbrauchende) Teilreaktion wird damit begünstigt
- bei einer Druckerhöhung das System so ausweicht, dass die Volumen verkleinernde Teilreaktion begünstigt wird und umgekehrt
- beim Entfernen eines Reaktanden die Teilreaktion gefördert wird, welche diesen Reaktanden nachliefert

Ein Beispiel aus der organischen Chemie soll die dritte Aussage belegen. Gegeben sei folgende Reaktion:



Aus einer Carbonsäure und einem Alkohol entsteht ein Ester und Wasser. Die Hinreaktion wird als Veresterung bezeichnet, die Rückreaktion als Verseifung. Wird nun Wasser aus dem System entfernt, so wird die Hinreaktion so lange gefördert, bis sich das Gleichgewicht wieder eingestellt hat. Auf diese Weise kann die Ausbeute der Estersynthese merklich erhöht werden.

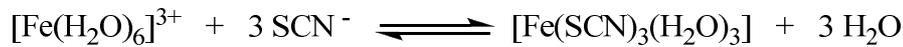
Anhand der Reaktion von Eisen(III)chlorid mit Ammoniumthiocyanat lässt sich ebenfalls die Auswirkung von Konzentrationsänderungen auf das Gleichgewicht demonstrieren.



Löst man Eisen(III)chlorid in Wasser, so erhält man eine gelbe Lösung. Bei Zugabe von Ammoniumthiocyanat bildet sich Eisen(III)thiocyanat, das die Lösung rot färbt. Nimmt man eine kleine Menge dieser roten Lösung und fügt so viel Wasser dazu, dass die Lösung sich fast entfärbt, ist die Restfarbe wiederum gelb und nicht, wie eigentlich bei einer reinen Verdünnung zu erwarten wäre, ein schwaches Rot.

Zur Erklärung dieser Tatsache müssen die ablaufenden Vorgänge genauer untersucht werden. In einem ersten Schritt dissoziiert Eisen(III)chlorid in Fe^{3+} -Ionen, welche der Lösung die gelbe Farbe verleihen und Chlorid-Ionen, letztere können im Folgenden vernachlässigt werden. Die Fe^{3+} -Ionen werden dabei jeweils von sechs Wassermolekülen hydratisiert, es entsteht $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

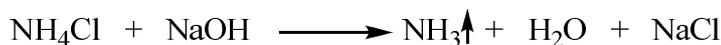
Bei Anwesenheit von Thiocyanat-Ionen läuft nun folgende Reaktion ab, die zu der Rotfärbung der Lösung führt (die Ammonium-Kationen können wieder vernachlässigt werden):



Diese Reaktionsgleichung zeigt, dass bei Zugabe von viel Wasser die Reaktion in Richtung Edukte verschoben wird, damit verschwindet das für die rote Farbe verantwortliche Eisen(III)thiocyanat und die Lösung färbt sich durch die entstehenden $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -Ionen wieder gelb.

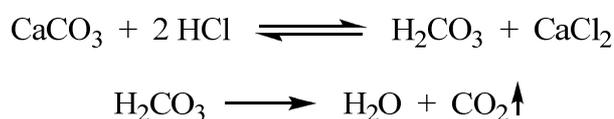
Reaktionen, die zu solchen oben beschriebenen Farbänderungen führen, sind sehr gut als Nachweisreaktionen zu verwenden.

Andere Nachweisreaktionen führen zur Entstehung von gasförmigen Stoffen, welche sich ebenfalls oft sehr gut nachweisen lassen. Versetzt man festes Ammoniumchlorid mit ein wenig Natronlauge, so entsteht unter anderem Ammoniak. Indikatorpapier zeigt eine alkalische Reaktion, sobald es mit diesem Gas in Berührung kommt.



Da der gasförmige Ammoniak nicht mehr für die Rückreaktion zur Verfügung steht, kann diese Reaktion nur in eine Richtung verlaufen, eine gute Eigenschaft für eine Nachweisreaktion.

Ein weiterer Nachweis ist der von Carbonat-Ionen. Dabei wird Calciumcarbonat mit ein wenig Salzsäure versetzt.



Das entstehende Kohlendioxid kann wiederum in Bariumhydroxid eingeleitet werden, mit dem es zu schwerlöslichem Bariumcarbonat reagiert.



Löslichkeitsprodukt

Auch Fällungsreaktionen sind typische Nachweisreaktionen. Dabei nutzt man die schlechte Löslichkeit eines Salzes aus. Unter der Löslichkeit versteht man die Menge eines Stoffes in Gramm, die in einem Liter Lösungsmittel (im Allgemeinen Wasser) bei einer bestimmten Temperatur gelöst werden kann. Wird diese Menge gelöst, erhält man eine sogenannte *gesättigte Lösung*, jede weitere Zugabe des Stoffes führt zur Bildung eines Bodensatzes.

Betrachten wir nun den Lösungsvorgang eines beliebigen Salzes AB in einer gesättigten Lösung:



Das zugehörige Massenwirkungsgesetz lautet:

$$K = \frac{[A^{\oplus}] \cdot [B^{\ominus}]}{[AB]}$$

Da es sich um eine gesättigte Lösung handelt, ist die Konzentration des undissoziierten Stoffes AB konstant. Daher kann [AB] mit der Gleichgewichtskonstanten K zu einer neuen Konstanten K_L zusammengefasst werden, dem Löslichkeitsprodukt (in einigen Büchern auch als L_p bezeichnet).

Damit ergibt sich folgende Gleichung:

$$K_L = [A^{\oplus}] \cdot [B^{\ominus}]$$

Das Löslichkeitsprodukt ist eine stoffspezifische Konstante, deren Wert nur von der Temperatur der Lösung abhängt. Die Druckverhältnisse in Lösungen sind zu vernachlässigen. Je größer der Zahlenwert von K_L , desto besser die Löslichkeit der Substanz.

Bei Aufgaben zum Löslichkeitsprodukt müssen daher immer zwei Bedingungen erfüllt sein:

- es handelt sich um eine gesättigte Lösung
- die Temperatur der Lösung bleibt konstant

Aufgaben zum Löslichkeitsprodukt werden am besten in vier Schritten gelöst:

- Aufstellen der Reaktionsgleichung der Auflösung des Salzes
- Aufstellen des Massenwirkungsgesetzes
- Aufstellen des Löslichkeitsproduktes
- Auflösen der Gleichung des Löslichkeitsproduktes nach der gesuchten Variablen

Beispiel 1: Es liegt eine gesättigte Silberchlorid-Lösung vor. Gegeben ist das Löslichkeitsprodukt von Silberchlorid $K_L(\text{AgCl}) = 10^{-8} \text{ mol}^2/\text{l}^2$. Es soll die Konzentration der Silberionen berechnet werden.



$$K = \frac{[\text{Ag}^{\oplus}] \cdot [\text{Cl}^{\ominus}]}{[\text{AgCl}]}$$

$$K_L = [\text{Ag}^{\oplus}] \cdot [\text{Cl}^{\ominus}]$$

mit $[\text{Ag}^{\oplus}] = [\text{Cl}^{\ominus}]$ ergibt sich: $K_L = [\text{Ag}^{\oplus}]^2$ bzw. $[\text{Ag}^{\oplus}] = \sqrt{K_L}$

Mit $K_L = 10^{-8} \text{ mol}^2/\text{l}^2$ berechnet sich die Silberionen-Konzentration zu 10^{-4} mol/l .

Beispiel 2: Es liegt eine gesättigte Calciumfluorid-Lösung vor. Gegeben ist eine Konzentration von Calciumionen von 1 mol/l . Gesucht ist das Löslichkeitsprodukt $K_L(\text{CaF}_2)$.



$$K = \frac{[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{F}^{\ominus}]^2}{[\text{CaF}_2]}$$

$$K_L = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{F}^{\ominus}]^2$$

aus der Reaktionsgleichung ergibt sich: $[\text{F}^{\ominus}] = 2 \cdot [\text{Ca}^{2+}]$

damit ergibt sich für das Löslichkeitsprodukt: $K_L = [\text{Ca}^{2+}] \cdot (2 \cdot [\text{Ca}^{2+}])^2$
 $= 4 \cdot [\text{Ca}^{2+}]^3$
 $= 4 \text{ mol}^3/\text{l}^3$

Beispiel 3: Es liegt eine gesättigte Silberchlorid-Lösung vor, die 0.1 mol Kaliumchlorid enthält. Gegeben ist das Löslichkeitsprodukt von Silberchlorid $K_L(\text{AgCl}) = 10^{-8} \text{ mol}^2/\text{l}^2$. Es soll die Konzentration der Silberionen berechnet werden.



$$K = \frac{[\text{Ag}^{\oplus}] \cdot [\text{Cl}^{\ominus}]}{[\text{AgCl}]}$$

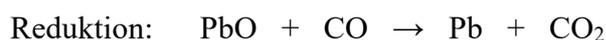
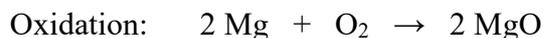
$$K_L = [\text{Ag}^{\oplus}] \cdot [\text{Cl}^{\ominus}]$$

die Konzentration an Chlorid-Ionen ist durch das dissoziierte Kaliumchlorid vorgegeben, damit berechnet sich die Silberionen-Konzentration wie folgt:

$$[\text{Ag}^{\oplus}] = \frac{K_L}{[\text{Cl}^{\ominus}]} = \frac{10^{-8} \text{ mol}^2/\text{l}^2}{10^{-1} \text{ mol/l}} = 10^{-7} \text{ mol/l}$$

Oxidation und Reduktion

Nach historischer Definition versteht man unter einer Oxidation eine Reaktion, bei der sich ein Reaktand mit Sauerstoff verbindet, bei einer Reduktion wird einer Verbindung Sauerstoff entzogen.



Heute werden diese Begriffe viel weiter gefasst. Bei einer Oxidation werden von einem Element einer Verbindung Elektronen abgegeben, wobei sich die Oxidationszahl des Elementes erhöht. Bei einer Reduktion werden von einem Element Elektronen aufgenommen, so dass sich die Oxidationszahl verringert.

Unter der Oxidationszahl versteht man eine rein formale Größe, die auf den Bindungsverhältnissen in der betreffenden Verbindung beruht oder die Ladung von Ionen direkt wiedergibt. Elemente, die mit sich selbst Verbindungen eingehen, haben immer die Oxidationsstufe Null.

Findet eine Oxidation statt, geht mit dieser auch immer eine Reduktion einher, daher bezeichnet man den Gesamtvorgang als Redoxreaktion. Der Elektronenaustausch setzt demnach sowohl einen Elektronendonator als auch einen Elektronenakzeptor voraus, dabei werden genau so viele Elektronen abgegeben, wie auch aufgenommen werden. Ein Elektronendonator ist ein Reduktionsmittel, er wird selbst oxidiert. Ein Elektronenakzeptor ist ein Oxidationsmittel und wird selbst reduziert. Die bei Redoxreaktionen auftretende oxidierte und reduzierte Form eines Stoffes nennt man korrespondierendes Redoxpaar, an einer Redoxreaktion sind immer zwei Redoxpaare beteiligt.

Ordnet man die Redoxpaare bezüglich ihrer Oxidations- oder Reduktionsfähigkeit, welche sich im sogenannten *Standardpotenzial* widerspiegelt, so erhält man die elektrochemische Spannungsreihe.

Das Standardpotenzial für das Redoxpaar H_2/H^+ wird willkürlich gleich Null gesetzt. Je positiver das Standardpotenzial eines Stoffes ist, desto schwerer gibt er seine Elektronen ab und umso schwerer wird er selber oxidiert. Je negativer ein Standardpotenzial ist, desto stärker ist die reduzierende Wirkung und desto leichter wird er oxidiert.

Metalle

Redoxpaar	Standardpotenzial E_0 / [V]
Red Ox	
$Li \rightleftharpoons Li^{\oplus} + e^{\ominus}$	-3.05
$K \rightleftharpoons K^{\oplus} + e^{\ominus}$	-2.93
$Ba \rightleftharpoons Ba^{2+} + 2 e^{\ominus}$	-2.90
$Ca \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2 e^{\ominus}$	-2.87
$Na \rightleftharpoons Na^{\oplus} + e^{\ominus}$	-2.71
$Mg \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2 e^{\ominus}$	-2.36
$Al \rightleftharpoons Al^{3+} + 3 e^{\ominus}$	-1.66
$Mn \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2 e^{\ominus}$	-1.18
$Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2 e^{\ominus}$	-0.76
$Fe \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2 e^{\ominus}$	-0.44
$Ni \rightleftharpoons Ni^{2+} + 2 e^{\ominus}$	-0.25
$Sn \rightleftharpoons Sn^{2+} + 2 e^{\ominus}$	-0.14
$Pb \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2 e^{\ominus}$	-0.13
$H_2 \rightleftharpoons 2 H^{\oplus} + 2 e^{\ominus}$	± 0.00
$Cu \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2 e^{\ominus}$	+0.35
$Ag \rightleftharpoons Ag^{\oplus} + e^{\ominus}$	+0.80
$Hg \rightleftharpoons Hg^{2+} + 2 e^{\ominus}$	+0.85
$Pt \rightleftharpoons Pt^{2+} + 2 e^{\ominus}$	+1.20
$Au \rightleftharpoons Au^{3+} + 3 e^{\ominus}$	+1.50

Nichtmetalle

Redoxpaar	Standardpotenzial E_0 / [V]
Red Ox	
$2 H^{\ominus} \rightleftharpoons H_2 + 2 e^{\ominus}$	-2.24
$Se^{2-} \rightleftharpoons Se + 2 e^{\ominus}$	-0.78
$S^{2-} \rightleftharpoons S + 2 e^{\ominus}$	-0.50
$2 I^{\ominus} \rightleftharpoons I_2 + 2 e^{\ominus}$	+0.58
$2 Br^{\ominus} \rightleftharpoons Br_2 + 2 e^{\ominus}$	+1.07
$2 Cl^{\ominus} \rightleftharpoons Cl_2 + 2 e^{\ominus}$	+1.36
$2 F^{\ominus} \rightleftharpoons F_2 + 2 e^{\ominus}$	+2.87

Abbildung 26: Elektrochemische Spannungsreihe einiger Metalle und Nichtmetalle

Die reduzierte Form eines Redoxpaares reagiert demzufolge immer freiwillig mit der oxidierten Form eines weiter unten in der elektrochemischen Spannungsreihe stehenden Paares.

Beispiel: So sind in zwei verschiedenen Reagenzgläsern folgende Komponenten enthalten:

Reagenzglas 1: Zink / Kupfersulfat

Reagenzglas 2: Kupfer / Zinksulfat

Um nun vorherzusagen, wann eine Reaktion stattfindet, stellt man zunächst die entsprechenden Redoxpaare auf, dies sind sowohl im ersten als auch im zweiten Reagenzglas die Redoxpaare Zn/Zn^{2+} und Cu/Cu^{2+} .

Nun vergleicht man die Standardpotenziale der beiden Redoxpaare, das sind für Zn/Zn^{2+} : -0.76 V und für Cu/Cu^{2+} : $+0.35$ V. Kupfer ist demnach das „edlere“ Metall, d.h. es liegt eher in der elementaren Form vor als das Zink, welches ein negatives Standardpotenzial besitzt, damit als Reduktionsmittel wirkt und dabei selber oxidiert wird.

Daher findet in Reagenzglas 1 eine Reaktion statt: $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$

In Reagenzglas 2 liegen die beiden Metalle bereits jeweils in der bevorzugten Form vor, die beiden Komponenten reagieren nicht miteinander.

Allgemein gilt, wie oben schon erwähnt, dass eine Reaktion stattfindet, wenn die Komponente mit dem positiveren Standardpotenzial in der oxidierten Form und die Komponente mit dem niedrigeren Standardpotenzial in der elementaren Form vorliegt.

Das Erstellen einer kompletten Redoxgleichung soll hier am Beispiel der Selbstzersetzung von Wasserstoffperoxid unter dem Einfluss von Braunstein (MnO_2) gezeigt werden. Das erste Problem ist, herauszufinden, wie sich die Oxidationszahlen der Elemente im Wasserstoffperoxid ändern. Bei der Oxidation kommt nur die Oxidation des Sauerstoffes von $-I$ zu Sauerstoff der Oxidationszahl ± 0 in Frage, da der Wasserstoff mit $+I$ bereits seine maximale Oxidationszahl erreicht hat. Bei der Reduktion gäbe es theoretisch zwei mögliche Varianten, die Reduktion des Sauerstoffes von $-I$ zu $-II$, und die Reduktion des Wasserstoffes von $+I$ zu Wasserstoff der Oxidationsstufe ± 0 . Bei einer Reduktion werden Elektronen aufgenommen. Hier wird nun der Sauerstoff reduziert.



Es werden in den Teilgleichungen jeweils zwei Elektronen abgegeben bzw. aufgenommen. Würde die Zahl nicht gleich sein, müssten beide Teilgleichungen erweitert werden, bis die Anzahl abgegebener und aufgenommener Elektronen übereinstimmt.

Der freiwillige Ablauf einer Reaktion in einer Richtung bei der Kombination zweier Redoxpaare wird im sogenannten *Galvanischen Element ausgenutzt*. Ein Galvanisches Element besteht aus zwei *Halbzellen*. In einer Halbzelle herrscht ein Gleichgewicht zwischen der oxidierten und der reduzierten Form eines Metalles.

Wird z.B. eine Kupferelektrode in eine Kupfersulfat-Lösung getaucht, so stellt sich ein Gleichgewicht ein, wobei Kupfer in ionischer Form in Lösung geht und Elektronen, die nicht in die wässrige Lösung übergehen können, im Metall verbleiben. Andererseits können Kupferionen aus der Lösung diese Elektronen aufnehmen und sich dabei als elementares Kupfer auf der Elektrode abscheiden.

Werden zwei solche Halbzellen miteinander verbunden, fließt ein Strom und zwar von der Halbzelle mit dem niedrigeren Standardpotenzial hin zur Halbzelle mit dem edleren Metall.

Ein bekanntes Beispiel für ein solches Galvanisches Element ist das Daniell-Element.

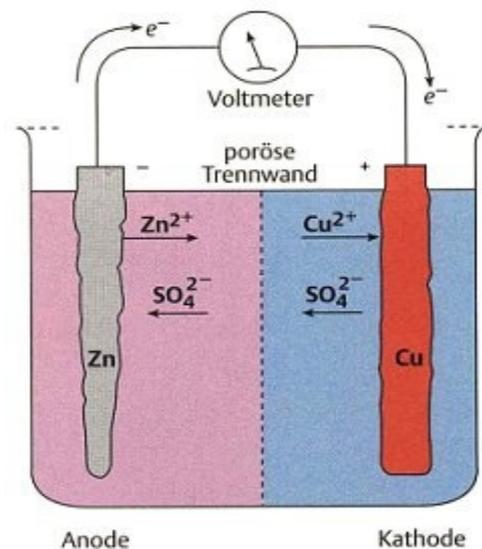


Abbildung 27: Daniell-Element

Dieses Prinzip wird in Akkumulatoren ausgenutzt. Da jeder Redoxvorgang durch Anlegen einer Spannung umkehrbar ist, kann der Akku zunächst geladen werden. Im geladenen Zustand liefert der Akku dann Strom, indem nun wiederum der freiwillige Redoxvorgang abläuft.

So liegt im Bleiakкумулятор elementares Blei sowie Bleidioxid vor. Beim Entladevorgang entsteht an beiden Polen Bleisulfat (Komproportionierung). Durch Anlegen einer Spannung kann dieses wieder in Blei und Bleidioxid überführt werden (Disproportionierung).

Übung: Stelle mit Hilfe der Teilgleichungen der Oxidation und Reduktion die Gesamtreaktion im sauren Milieu dar!

die Nernstsche Gleichung

In einem galvanischen Element liegen selten die Standardkonzentrationen vor, daher ist es wichtig, die Konzentrationsabhängigkeit der tatsächlich vorliegenden Potenziale zu beachten. Dies kann man mit Hilfe der Nernstschen Gleichung, mit ihr lassen sich die Potenziale von Halbzellen berechnen.

Die Nernstsche Gleichung lautet in ihrer allgemeinen Form:

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{[Ox]}{[Red]}$$

mit E^0 = Standardpotenzial in Volt

R = allgemeine Gaskonstante ($8.31 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$)

T = Temperatur

z = Anzahl aufgenommener/abgegebener Elektronen

F = Faraday-Konstante ($96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}$)

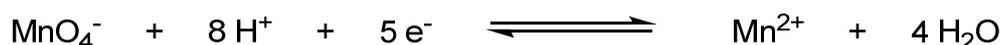
$[Ox]$ = Konzentration der oxidierten Spezies

$[Red]$ = Konzentration der reduzierten Spezies

Setzt man für $T = 298 \text{ K}$ ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) die Konstanten in die Nernst-Gleichung ein und rechnet von natürlichen in den dekadischen Logarithmus um, vereinfacht sich der Ausdruck zu:

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

Für eine Halbzelle, in der das folgende Redoxgleichgewicht vorliegt



werden nun sämtliche Stoff-Konzentrationen der oxidierten Seite (hier links) im Zähler, die der reduzierten Seite (rechts) im Nenner des Logarithmus-Terms eingetragen.

Nimmt man für das genannte Beispiel die Wasserkonzentration als konstant an und lässt diese weg, ergibt sich das MWG: $K = \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$, und daraus mit einem E^0 für diese Reaktion

von 1.52 V folgende Nernstsche Gleichung:

$$E = 1.52 \text{ V} + \frac{0.059 \text{ V}}{5} \cdot \lg \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

$$\text{bzw.: } E = 1.52 \text{ V} + 0.012 \text{ V} \cdot \lg \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

Hier zeigt sich, dass die Oxidationskraft des Kaliumpermanganats abhängig von der Protonenkonzentration (genauer: von der Hydroniumionen-Konzentration) und damit vom pH-Wert der Lösung ist.

Für einfache Galvanische Elemente wie das Daniell-Element ergibt sich eine dritte Grundform der Nernstschen Gleichung:

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

Hier nutzt man aus, dass bei Redoxsystemen, in denen die reduzierte Form des Metalls das elementare Metall ist, man keine Konzentrationsänderungen eines Feststoffes haben kann (siehe auch Löslichkeitsprodukt Kapitel 6). Für solche Systeme ist dann nur noch die Ionenkonzentration der Lösung relevant.

Beispiel Daniell-Element:

Gegeben sei eine 0.1 molare Kupfersulfatlösung und eine 0.01 molare Zinksulfatlösung, so ergibt sich für die Kathode:

$$E_{\text{Cu}} = 0.35 \text{ V} + \frac{0.059 \text{ V}}{2} \cdot \lg\left(0.1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}\right) = 0.35 \text{ V} + 0.03 \text{ V} \cdot (-1) = 0.32 \text{ V}$$

und für die Anode:

$$E_{\text{Zn}} = -0.76 \text{ V} + \frac{0.059 \text{ V}}{2} \cdot \lg\left(0.01 \frac{\text{mol}}{\text{l}}\right) = -0.76 \text{ V} + 0.03 \text{ V} \cdot (-2) = -0.82 \text{ V}$$

Die insgesamt zur Verfügung stehende Spannung (auch elektromotorische Kraft (EMK) genannt) berechnet sich aus $E_{(\text{Kathode})} - E_{(\text{Anode})}$, hier also zu: $0.32 \text{ V} - (-0.82 \text{ V}) = 1.14 \text{ V}$.

Zum Vergleich: unter Standardbedingungen (1 molare Lösungen) ist die EMK des Daniell-Elements 1.11 V.

In der Biochemie und Physiologie wird die Nernstsche Gleichung zur Berechnung von Membranpotenzialen verwendet, sie lautet dann für eine Ionensorte vereinfacht:

$$E = \frac{61}{z} \text{ mV} \cdot \lg \frac{[\text{Ion}]_{\text{außen}}}{[\text{Ion}]_{\text{innen}}} \quad \text{bzw.} \quad E = -\frac{61}{z} \text{ mV} \cdot \lg \frac{[\text{Ion}]_{\text{innen}}}{[\text{Ion}]_{\text{außen}}}$$

Säuren und Basen

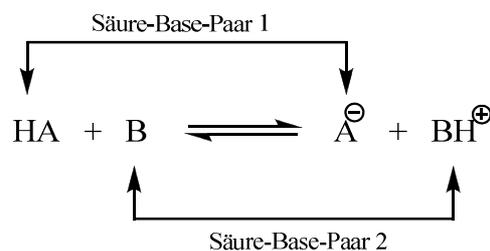
Für Säuren und Basen wurden im Laufe der Zeit verschiedene Definitionen entwickelt. Arrhenius bezieht sich bei seiner Definition auf wässrige Lösungen, später entwickelte Brönsted ein Konzept, das eine Definition unabhängig vom Lösungsmittel vorsah. Zeitgleich entwickelte Lewis einen neuen Ansatz zur Definition für Säuren und Basen. In der nachfolgenden Tabelle sind die verschiedenen Definitionen gegenübergestellt.

Definition nach ...	Säuren sind ...	Basen sind ...
Arrhenius	Protonen-Donoren	Hydroxidionen-Donoren
Brönsted	Protonen-Donoren	Protonen-Akzeptoren
Lewis	Elektronenpaar-Akzeptoren	Elektronenpaar-Donoren

Tabelle 4: verschiedene Definitionen von Säuren und Basen

Betrachtet man die Definitionen von Brönsted, so erkennt man einen Zusammenhang zwischen einer Brönsted-Säure und einer Brönsted-Base. Gibt eine Brönsted-Säure HA ihr Proton ab, so wird sie nach Brönsted zur sogenannten *konjugierten Base* A^- . Die Säure HA und die Base A^- bilden ein konjugiertes (oder korrespondierendes) Säure-Base-Paar.

Wenn es eine Brönsted-Säure HA gibt, die ihr Proton abgibt, muss es gleichzeitig eine Brönsted-Base B geben, die dieses Proton aufnimmt. An Säure-Base-Reaktionen nach Brönsted sind somit immer zwei konjugierte Säure-Base-Paare beteiligt.

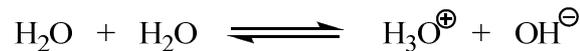


Übung: Nenne vier verschiedene Beispiele für konjugierte Säure-Base-Paare!

Verbindungen, die sowohl als Säure wie auch als Base fungieren können, welche also sowohl ein Proton aufnehmen, wie auch ein Proton abgeben können, werden Ampholyte genannt.

Beispiele für Ampholyte sind Wasser und das Hydrogencarbonat-Anion.

Betrachtet man die Eigendissoziation des Wassers, so liegt das Gleichgewicht dieser Reaktion deutlich auf der linken Seite, d.h. Wasser dissoziiert kaum.



Das MWG für diese Autoprotolyse des Wassers lautet:

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^{\oplus}][\text{OH}^{\ominus}]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

Da undissoziiertes Wasser in sehr großem Überschuss vorhanden ist, kann dessen Konzentration als nahezu konstant angesehen werden und mit einem vernachlässigbaren Fehler in die Gleichgewichtskonstante K einbezogen werden. Man erhält das Ionenprodukt des Wassers K_W :

$$K [\text{H}_2\text{O}]^2 = K_W = [\text{H}_3\text{O}^{\oplus}][\text{OH}^{\ominus}]$$

Eine experimentelle Bestimmung der Konzentrationen der Hydronium-Ionen bzw. Hydroxid-Ionen bei 25°C ergibt:

$$[\text{H}_3\text{O}^{\oplus}] = [\text{OH}^{\ominus}] = 10^{-7} \text{ mol/l}$$

Damit berechnet sich das Ionenprodukt des Wassers zu:

$$K_W = 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2$$

Das Produkt der Konzentrationen von Hydronium-Ionen und Hydroxid-Ionen nimmt daher bei 25°C stets einen konstanten Wert an ($10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2$). Bei zusätzlicher Anwesenheit einer Säure ist die Konzentration der Hydronium-Ionen je nach Stärke und Konzentration der Säure erhöht, so dass die Konzentration der Hydroxid-Ionen entsprechend abnehmen muss.

Der pK-Wert wurde schon beim Thema Massenwirkungsgesetz eingeführt. Analog lässt sich auch der pK_W-Wert als der negative dekadische Logarithmus des Zahlenwertes von K_W definieren: $\text{pK}_W = -\lg K_W = 14$

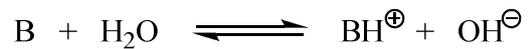
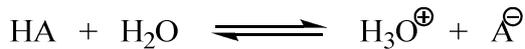
Dementsprechend werden als Maß für die Konzentrationen der Hydronium-Ionen und Hydroxid-Ionen der pH-Wert und der pOH-Wert eingeführt:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^{\oplus}] \qquad \text{pOH} = -\lg[\text{OH}^{\ominus}]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^{\oplus}] = 10^{-\text{pH}} \text{ mol/l} \qquad [\text{OH}^{\ominus}] = 10^{-\text{pOH}} \text{ mol/l}$$

Damit gilt bei 25°C: $\text{pH} + \text{pOH} = 14$

Analog zur Eigendissoziation des Wassers kann man das MWG auch für die Dissoziation einer Brönsted-Säure HA bzw. einer Brönsted-Base B aufstellen:



$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^{\oplus}][\text{A}^{\ominus}]}{[\text{HA}][\text{H}_2\text{O}]}$$

$$K = \frac{[\text{BH}^{\oplus}][\text{OH}^{\ominus}]}{[\text{B}][\text{H}_2\text{O}]}$$

$$K_S = \frac{[\text{H}_3\text{O}^{\oplus}][\text{A}^{\ominus}]}{[\text{HA}]}$$

$$K_B = \frac{[\text{BH}^{\oplus}][\text{OH}^{\ominus}]}{[\text{B}]}$$

K_S und K_B sind die Dissoziationskonstanten der Säure HA bzw. der Base B. Je stärker eine Säure oder Base dissoziiert ist, desto größer ist die Dissoziationskonstante. Diese ist daher ein direktes Maß für die Stärke einer Säure oder Base. Auch hier werden, um wieder besser handhabbare Werte zu erhalten, die $\text{p}K_S$ - bzw. $\text{p}K_B$ -Werte eingeführt, welche als die negativen dekadischen Logarithmen der Dissoziationskonstanten definiert sind:

$$\text{p}K_S = -\lg K_S$$

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

Dabei gilt für ein konjugiertes Säure-Base-Paar: $\text{p}K_S + \text{p}K_B = 14$

Die bekannten konjugierten Säure-Base-Paare können nach steigendem $\text{p}K_S$ -Wert (bzw. fallendem $\text{p}K_B$ -Wert) geordnet und in fünf Kategorien eingeteilt werden:

$\text{p}K_S$	Säurestärke	$\text{p}K_B$	Basenstärke
$\text{p}K_S < 0$	sehr starke Säuren	$\text{p}K_B < 0$	sehr starke Basen
$0 < \text{p}K_S < 4$	starke Säuren	$0 < \text{p}K_B < 4$	starke Basen
$4 < \text{p}K_S < 10$	schwache Säuren	$4 < \text{p}K_B < 10$	schwache Basen
$10 < \text{p}K_S < 14$	sehr schwache Säuren	$10 < \text{p}K_B < 14$	sehr schwache Basen
$\text{p}K_S > 14$	überaus schwache Protolyte	$\text{p}K_B > 14$	überaus schwache Protolyte

Eine andere Größe, über die Säuren in starke und schwache Säuren eingeteilt werden können, ist der Dissoziationsgrad α . Dieser ist definiert als der Quotient aus der Konzentration des dissoziierten Teils der Säure und der Anfangskonzentration der Säure:

$$\alpha = \frac{[\text{A}^{\ominus}]}{[\text{HA}]}$$

Der Dissoziationsgrad α ist für starke Säuren nahezu 1 (Dissoziation zu 100 %), für schwache Säuren liegt α unterhalb 0.01, d.h. schwache Säuren sind maximal zu 1 % dissoziiert.

Berechnung von pH-Werten

Für die Berechnung eines pH-Wertes einer Lösung ist es zunächst einmal wichtig, zu wissen, ob es sich um eine starke oder eine schwache Säure handelt. Eine genauere Unterscheidung ist meist nicht sinnvoll, da die Berechnungen dann zu aufwändig werden.

Da starke einprotonige Säuren zu nahezu 100 % dissoziiert sind, ist die Konzentration der Hydroniumionen gleich der Anfangskonzentration der Säure. Diese Konzentration wird dann in die Definition des pH-Wertes eingesetzt:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^{\oplus}] \quad \text{mit } [\text{H}_3\text{O}^{\oplus}] = [\text{HA}]$$

Bei schwachen Säuren kann der pH-Wert nicht auf diese Art berechnet werden, hier muss zusätzlich die Säurestärke berücksichtigt werden. Der pH-Wert schwacher Säuren (z.B. Kohlensäure, Essigsäure oder Ameisensäure) berechnet sich daher wie folgt:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_s - \lg[\text{HA}])$$

Die Berechnung der pOH-Werte erfolgt analog.

Bei mehrprotonigen Säuren wird die Berechnung des pH-Wertes etwas komplizierter, weil hier allgemein, wenn überhaupt, nur die erste Dissoziationsstufe vollständig abläuft. Eine Ausnahme bildet die Schwefelsäure, bei der beide Protolysestufen der Protolyse einer starken Säure entsprechen ($\text{pK}_{\text{S}1} = -3$, $\text{pK}_{\text{S}2} = 1.9$). Bei Aufgaben, in denen die Konzentration der Schwefelsäure gegeben ist und der pH-Wert berechnet werden soll, gilt demnach:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^{\oplus}] \quad \text{mit } [\text{H}_3\text{O}^{\oplus}] = 2 [\text{H}_2\text{SO}_4]$$

Bei der dreiprotonigen Phosphorsäure dagegen ($\text{pK}_{\text{S}1} = 2.2$, $\text{pK}_{\text{S}2} = 7.2$, $\text{pK}_{\text{S}3} = 12.3$) entspricht nur die erste Dissoziationsstufe der Protolyse einer starken Säure. Daher lässt sich die exakte Protonenkonzentration nicht mehr direkt aus der Säurekonzentration ermitteln.

In einer ersten Näherung kann jedoch die zweite und dritte Dissoziation der Phosphorsäure vernachlässigt werden, da die Unterschiede zwischen den pK_s -Werten in einer Größenordnung um den Faktor 5 liegen. Die zweite Dissoziation ist demnach um den Faktor 10^5 (100.000) schwächer, die dritte Dissoziation sogar um den Faktor 10^{10} (10.000.000.000). Daher bietet es sich oft an, bei der Berechnung des pH-Wertes der Phosphorsäure diese näherungsweise als eine einprotonige starke Säure zu behandeln.

Neutralisationstitrationen

Die Titration ist eine quantitative Bestimmungsmethode. Eine Variante ist die Neutralisationstirration. Unter einer Neutralisation versteht man die Reaktion äquivalenter Mengen einer Säure und einer Base. Die Reaktionsprodukte sind Salze und Wasser.



Die Titration dient u.a. zur Ermittlung der Konzentration einer vorliegenden Säure oder Base. Diese Analysenmethode beruht darauf, dass man die zu bestimmende Säure oder Base mit einer Base bzw. Säure von bekannter Konzentration portionsweise versetzt, bis der Äquivalenzpunkt der Säure-Base-Reaktion erreicht ist. Dieser entspricht bei der Titration von starken Säuren bzw. Basen gegen starke Basen bzw. Säuren dem Neutralpunkt (der Punkt, bei dem die Lösung bei Raumtemperatur den pH-Wert 7 besitzt). Titriert man unterschiedlich starke Säuren und Basen gegeneinander, so verschiebt sich der Äquivalenzpunkt auf Grund der Protolyse des entstehenden Salzes in den sauren oder basischen Bereich. Dementsprechend muss bei der Wahl des Indikators die Lage des Äquivalenzpunktes beachtet werden.

Indikatoren

Bei Neutralisationstirrationen verwendet man zur Endpunktsanzeige (Äquivalenzpunkt) organische Farbstoffe als Indikatoren, deren Struktur und Farbe pH-abhängig sind. Sie stellen schwache, korrespondierende Säure-Base-Paare dar. Die protonierte und deprotonierte Form unterscheiden sich in der Farbe.



Aus dem MWG dieser Gleichgewichtsreaktion ergibt sich für den pH-Wert:

$$\text{pH} = \text{pK}_I - \lg \frac{[\text{HIndikator}]}{[\text{Indikator}^{\ominus}]}$$

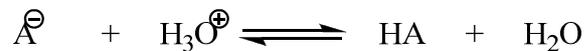
Am Umschlagpunkt sind die Konzentrationen von protonierter und deprotonierter Form des Indikators gleich, also gilt: $\text{pH} = \text{pK}_I$

Puffer

Unter einem Puffer versteht man das Gemisch einer schwachen Säure HA mit ihrer konjugierten schwachen Base A⁻. Natürlich kann man auch die Säure mit BH⁺ und die Base mit B bezeichnen (siehe S. 47).

Das Gemisch ist in der Lage, den Fremdzusatz beschränkter Mengen an H₃O⁺ oder OH⁻ abzufangen, so dass sich der pH-Wert nur unwesentlich ändert. Am effektivsten ist ein Stoffmengenverhältnis von 1:1.

Die Wirkungsweise eines Puffers lässt sich durch folgende Gleichungen verdeutlichen:



Dabei werden Hydronium-Ionen bzw. Hydroxid-Ionen in eine schwache Säure bzw. eine schwache Base überführt, welche nur unmaßgeblichen Einfluss auf den pH-Wert haben.

Aus dem MWG der Säuredissoziation ergibt sich:

$$K_S = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \quad \text{bzw.} \quad [H_3O^+] = K_S \frac{[HA]}{[A^-]} = K_S \frac{[\text{Säure}]}{[\text{Base}]}$$

Durch Logarithmieren erhält man die Henderson-Hasselbalch-Gleichung, mit welcher der pH-Wert einer Lösung eines Puffergemisches rechnerisch erfasst werden kann.

$$pH = pK_S - \lg \frac{[HA]}{[A^-]} = pK_S - \lg \frac{[\text{Säure}]}{[\text{Base}]}$$

In einigen Büchern steht anstelle der Base auch das Salz der Säure, dies ist jedoch nicht immer korrekt, da z.B. beim Ammoniumpuffer die Säure diejenige Komponente ist, die als Salz vorliegt, man hat dort ein Gemisch aus Base (Ammoniak) und Salz der Base.

Die meist benutzten Puffer sind 1:1 Puffergemische, bei denen dann pH = pK_S ist. Die Pufferzone für Puffer ist allgemein ca. pH = pK_S ± 1.

Beispiel: Der Essigsäure/Natriumacetat-Puffer ist wirksam im Bereich 3.75 < pH < 5.75, da der pK_S-Wert der Essigsäure bei 4.75 liegt. Bei pH = 4.75 liegt demnach der Pufferpunkt, der Punkt der maximalen Pufferwirkung.

1. Atomaufbau und Aufbau des PSE	1 - 8
2. Zustandsformen der Materie	9 - 16
3. Die chemische Bindung	17 - 26
4. Chemische Grundgesetze und Stöchiometrie	27 - 32
5. Kinetik und Thermodynamik	33 - 34
6. Chemisches Gleichgewicht & Löslichkeitsprodukt	35 - 40
7. Oxidation und Reduktion	41 - 44
8. Säuren und Basen	47 - 52