



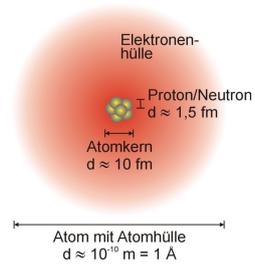
Inhalt: **Atombau und das Periodensystem**

Atomstruktur

⇒ dennoch sind Atome aus noch kleineren Teilchen aufgebaut:

- Elektronen
- Protonen
- Neutronen

↓
Nukleonen



Atomstruktur



Der **Atomkern** (Anzahl der Protonen)elektronische Struktur der Atome bestimmt :

- Die **Art des Elementes**
- Die **Anzahl der Elektronen**,
- Die **Aufenthaltswahrscheinlichkeit (=Orbitale) der Elektronen**
- Die **Reaktivität** (Aufnahme und Abgabe von Elektronen)

Atomstruktur und die Periodentafel



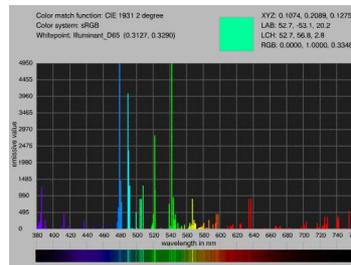
Die **elektronische Struktur** der Atome bestimmt :

- die **Eigenschaften** der Elemente (z.B.: Reaktionsfähigkeit)
- die **Reaktionen**, an denen diese Atome teilnehmen
- die **Form/Art der Moleküle**, die diese Elemente bilden

Atomstruktur: Licht und Spektroskopie

- Spektroskopie:
Wichtiges Werkzeug für die **Aufklärung der Atomstruktur**
- Misst die **Intensität** von elektromagnetischer Strahlung (z.B. Licht) als Funktion der Wellenlänge (oder Frequenz)
- „Licht“ wird in **verschiedenen Wellenlängen** (Infrarot bis UV Bereich) in der analytischen Chemie verwendet (Absorption/Emission)
- Darstellung von Intensität gegen Wellenlänge nennt man **Spektrum**

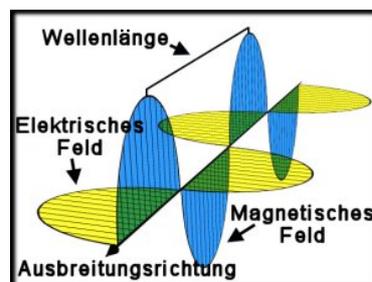
Beispiel Linienspektrum von Quecksilber



Elektromagnetische Strahlung

- Licht wird als eine Art elektromagnetischer Strahlung bezeichnet
- Jede Art von elektromagnetischer Strahlung bewegt sich im leeren Raum mit Lichtgeschwindigkeit weiter.
- Die Lichtgeschwindigkeit c beträgt:

$$c = 3.00 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$$



Frequenz- und Wellenlänge



Die Wellenlänge/Frequenz der elektromagnetischen Strahlung bestimmt seine Energie (im Falle von Licht auch seine Farbe).

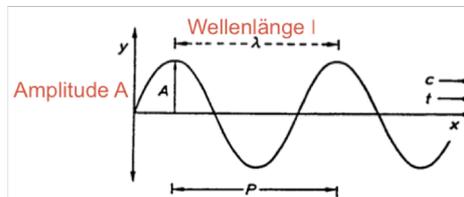
Wellenlänge λ [(n)m]

kleinster Abstand zwischen 2 Punkten gleicher Phase

Frequenz f (oder ν) [Hertz (Hz) = 1 s^{-1}]

Anzahl der Wellen pro Sekunde.

$$c = \lambda \times f$$



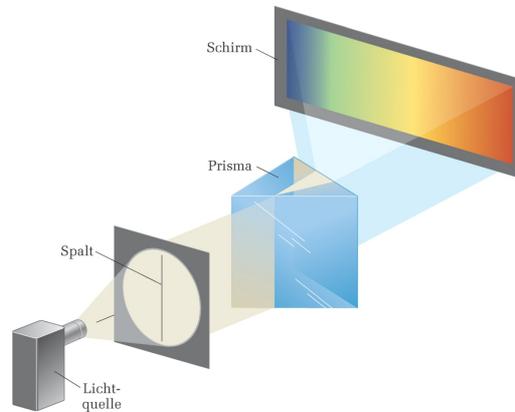
Farbe, Frequenz und Wellenlänge



Strahlung	Frequenz 10^{14} Hz	Wellenlänge nm	Energie / Photon 10^{-19} J/Ph
Röntgen- u. Gammastrahlen	$\geq 10^3$	≤ 3	$\geq 10^3$
ultraviolett	10	350	6.6
violett	7.1	420	4.7
blau	6.4	470	4.2
grün	5.7	530	3.7
gelb	5.2	580	3.4
orange	4.8	620	3.2
rot	4.3	700	2.8
Infrarot	3.0	1000	1.9
Mikro- und Radiowellen	$\leq 10^{-3}$	$\geq 3 \cdot 10^6$	$\leq 10^{-3}$

Sichtbares
Licht

Prinzip der spektralen Zerlegung



Weißes Licht ist **polychromatisch** und kann durch ein Prisma in Teilstrahlen unterschiedlicher Wellenlänge zerlegt werden. So können die sogenannten Spektrallinien aufgezeichnet werden.

Welle Teilchen Dualismus

- Licht wird beschrieben als
 - WELLE (z.B. Brechung an einem (Kristall) Gitter)
 - TEILCHEN (= Photon) (z.B. Photonendruck, photoelektrischer Effekt)

Der Zusammenhang von de Broglie

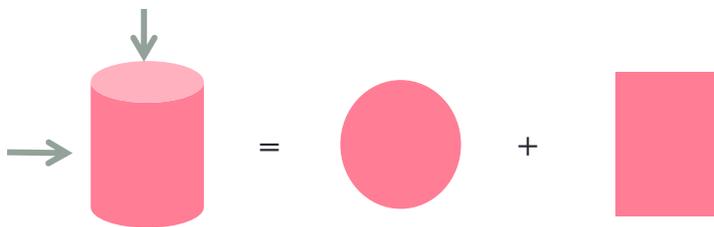


Der Franzose Louis de Broglie beschrieb 1924 diesen sogenannten Welle-Teilchen-Dualismus (Nobelpreis 1929), also den kombinierten wellen- und teilchenähnlichen Charakter des Lichtes.

Louis de Broglie
1892 - 1987



Analogie:
zwei verschiedene Perspektiven eines Objektes

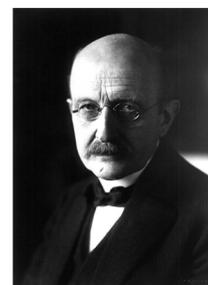


Quantisierung und Photonen



- Quantentheorie wurde 1900 von Max Planck eingeführt
- Planck postulierte, dass Energie nicht in beliebigen Portionen transferiert werden kann.
- Quantenphysik: Licht wird als Quantenobjekt aufgefasst.

Max Planck
1858 - 1947



Quantisierung und Photonen



- Das Licht setzt sich aus einzelnen diskreten Energiequanten, den **Photonen** zusammen.
- Ein Photon ist ein Elementarteilchen (ein elementares Boson) mit einer Masse von 0, das sich stets mit der Lichtgeschwindigkeit bewegt
- Die Energie eines Photons beträgt:

$$E = h \times f$$

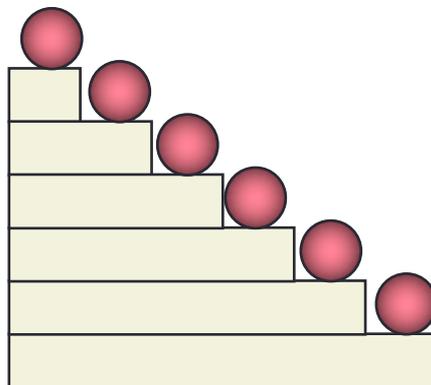
h ist das Plancksche Wirkungsquantum, eine fundamentale Naturkonstante mit dem Wert

$$h = 6,62607015 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$$

Quantisierung und Photonen



Beispiel für die Quantisierung der Energie:
potentielle Energie eines Balles, der eine Treppe hinunterrollt: nur bestimmte (stabile) Positionen können eingenommen werden.



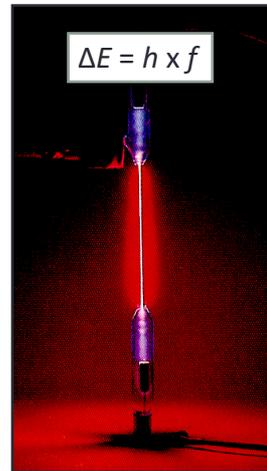
Struktur und Spektrum

Für Elektronen:

Energie wird von den Elektronen in einem Atom nicht in beliebigen Portionen aufgenommen oder abgegeben.



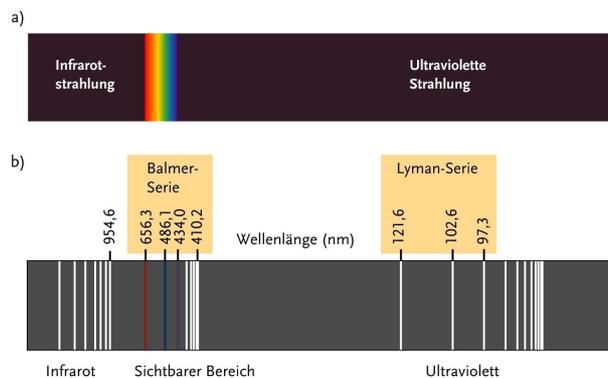
ausgetauschte Energieportion bewirken eine **definierte Zustandsänderung** im betrachteten System.



Rotes Leuchten einer Wasserstoff-Entladungslampe

Struktur und Spektrum: Das Wasserstoffatom

Wird Wasserstoff durch eine äußere Energiequelle angeregt, so geben dessen Atome die überschüssige Energie als elektromagnetische Strahlung wieder ab.



Quantisierung der Energie



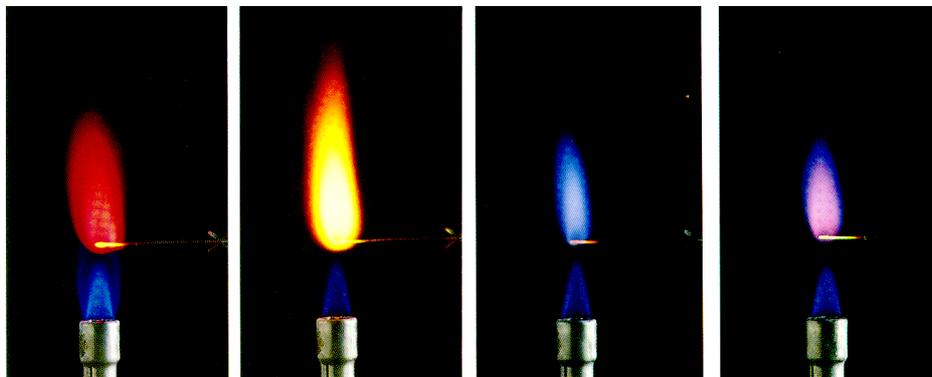
Die Emission (oder Absorption) von Licht durch Atome ist

- nicht kontinuierlich
- erfolgt nur bei bestimmten Wellenlängen (Linien)
- Linien gehören zu mehreren Serien
- folgen einer gewissen Systematik

Spektroskopie



Einige Elemente emittieren Licht einer bestimmten Farbe wenn ihre Verbindungen in einer Flamme erhitzt werden oder ihr Dampf einer elektrischen Entladung ausgesetzt wird.



(a)
Lithium

(b)
Natrium

(c)
Kalium

(d)
Rubidium

Quantisierung der Energie



Formel für die Wellenlängen einer Serie für ein H-Atom

$$\nu_{\text{H}} = R_{\text{H}} * \left(\frac{1}{n_u^2} - \frac{1}{n_o^2} \right)$$

R (Rydberg-Konstante für Wasserstoff H) $109\,677,5810\text{ cm}^{-1}$

n_u bzw. n_o ganze Zahlen.

In jeder Serie hat n_u einen ganz bestimmten Wert und innerhalb der Serien kann n_o mehrere Werte annehmen:

$n_o = n_u + 1, n_u + 2, \text{ usw.}$

Energieaufnahme - Energieabgabe

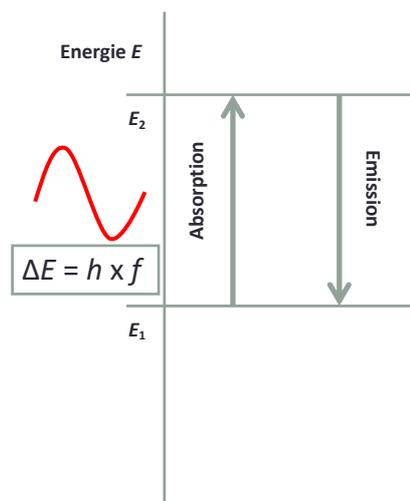


Bei der Aufnahme von Energie, kann ein Elektron in ein höheres diskretes Energieniveau angeregt werden.

(Absorption)

Beim Übergängen von höheren auf niedrigere Energieniveaus wird ein Lichtquant freigesetzt **(Emission)**

Je größer die Energiedifferenz umso größer die Frequenz des emittierten Photons

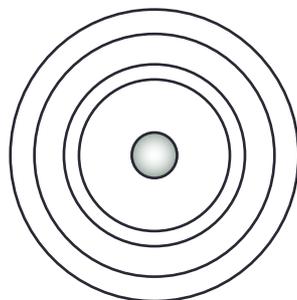


Elektronen nehmen nur ganz bestimmte Energiezustände ein

Das Bohrsche Atommodell

erstes „mechanistisches“ Atommodell von Niels Bohr

- heute bereits überholt
- gewisse Aspekte sind immer noch nützlich



Niels Bohr
1885 - 1962



Das Bohrsche Atommodell



- Elektronen bewegen sich auf definierten **Kreisbahnen** um den Atomkern
- Gleichgewicht zwischen Zentrifugal- und Zentripedalkraft
- Nur bestimmte Kreisbahnen mit entsprechend definierten Energiewerten können eingenommen werden

$$E = -h^* \frac{R}{n^2} \quad \text{mit } n = 1, 2, \dots, \infty$$

bei n_{∞} wird das Elektron vollkommen entfernt = Ionisierung

E_{∞} = Ionisierungsenergie

Das Bohrsche Atommodell

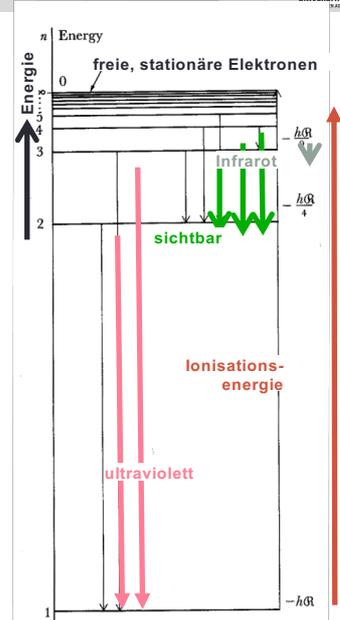


- Diese Bahnen werden **Energieniveaus, Energiezustände, Energieterme** oder **Schalen** genannt
- Jede Bahn wird mit einem Buchstaben (*K, L, M, N...*) oder einer ganzen Zahl $n = 1, 2, 3, 4...$ bezeichnet
- der niedrigste Energiezustand ist $n = 1$ (Grundzustand) Elektronen haben den geringsten Abstand vom Kern
- die Anregung in eine höhere Energie = angeregter Zustand der Abstand vom Kern wird größer

Das Bohrsche Atommodell

Die Energieänderung, die mit einem Übergang von einem Niveau auf ein anderes verbunden ist, beträgt :

$$\Delta E = h \cdot R^* \left(\frac{1}{n_u^2} - \frac{1}{n_0^2} \right)$$



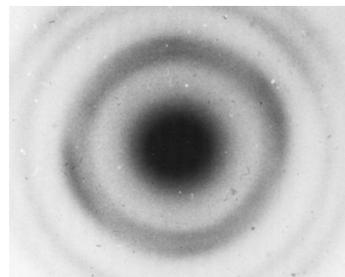
Teilchen und Wellen

Limitation von Bohrs Atommodell:

- Atome werden sehr mechanistisch beschrieben
- Elektronen nicht allein durch ihren Teilchencharakter zu erklären

Diffraktogramm:

Beugungsmuster von Elektronen, die von einem Kristall reflektiert werden oder wenn Elektronen durch eine sehr dünne Goldfolie geschickt werden.



Die Heisenberg'sche Unschärferelation



Die prinzipielle Unmöglichkeit, die Position eines Elektrons zu bestimmen, ist die Konsequenz des wellenartigen Charakters eines Elektrons

Unschärfeprinzip von Werner Heisenberg 1927
(Nobelpreis für Physik 1932)



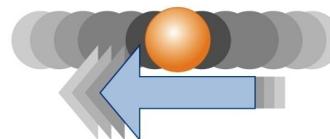
Werner Heisenberg
1901 - 1976

Nach der Heisenberg'schen Unschärferelation ist die gleichzeitige Bestimmung der Geschwindigkeit des Teilchens und seiner Position bzw. der Richtung, in die es sich bewegt, unmöglich

Die Heisenbergsche Unschärferelation



- Wenn wir die Geschwindigkeit und Richtung (Impuls) eines Teilchens genau kennen, dann ist seine Position nicht mehr bestimmt
- Wenn wir das Teilchen hinsichtlich seiner genauen Position beschreiben wollen, dann können wir keine Aussage über seine Geschwindigkeit und Richtung (Impuls) machen.



Unschärfe und elektronische Struktur



Das Heisenbergsche Unschärfeprinzip, angewandt auf die elektronische Struktur der Atome:

„Elektronen können nicht simultan an einem bestimmten Punkt sein und sich mit genau bekannter Geschwindigkeit weiter bewegen.“

Bohrs Theorie ist in diesem Punkt nicht korrigierbar oder erweiterbar, sondern sie **ist damit fundamental falsch**.

Unvereinbarkeit zwischen Bohrs Theorie und den Erkenntnissen Heisenbergs \Rightarrow neues Erklärungsmodell:

Quantenmechanik (Quantentheorie, Wellenmechanik)

Die Wellenfunktion eines Elektrons



Quantenmechanik:

Erwin Schrödinger
1887 - 1961

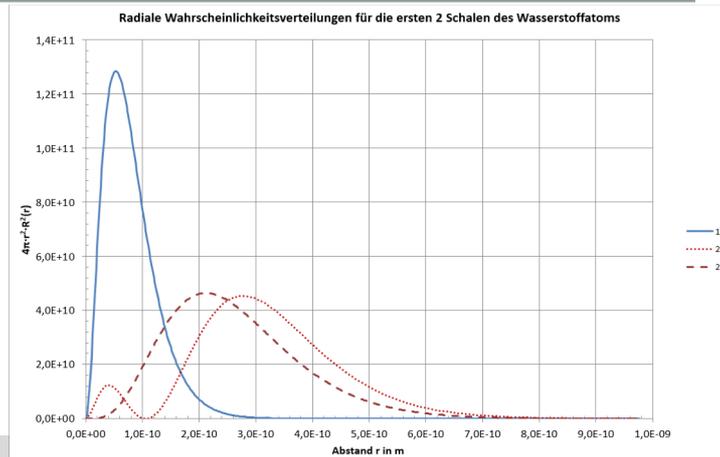


\Rightarrow ersetzt Idee von der präzisen Position eines Teilchens durch die Wahrscheinlichkeit, dass sich das Teilchen an einem gewissen Ort aufhält.

Der mathematische Beschreibung, die angibt, wo sich ein Elektron mit welcher Wahrscheinlichkeit aufhält, ist seine **Wellenfunktion** und wird mit ψ bezeichnet.

Die Wellenfunktion eines Elektrons

Die Wahrscheinlichkeit, ein Elektron an einem bestimmten Ort mit dem Abstand r anzutreffen ist proportional zu: $4\pi r^2 \Psi^2$



Wellenfunktion als Atomorbital

Die Wellenfunktion Ψ eines Elektrons in einem Atom wird **Atomorbital** genannt.

Praktische Interpretation eines Atomorbitals:

- Beschreibung einer gewissen Umgebung im Raum, in der eine hohe Wahrscheinlichkeit existiert, das Elektron zu finden.
- Atomorbitale haben eine typische räumliche Form
- Bereits aus der Form der Atomorbitale können wichtige Eigenschaften abgeleitet werden.

Wellenfunktion als Atomorbital



- Jedes Atom hat eine unendliche Anzahl verschiedener Orbitale (nur wenige davon sind besetzt).
- Jedes dieser Orbitale entspricht einer gewissen Wahrscheinlichkeitsdichte (= Aufenthaltswahrscheinlichkeit) im Raum.
- Orbitale (bzw. jedes Elektron in einem unterschiedlichen Orbital) können unterschiedliche oder gleiche Energie (entartet) haben.
- Der Übergang von einem höheren energiereicheren Orbital in ein tieferes energieärmeres ist mit einer Energieabgabe verbunden (zB Abgabe eines Photons)

Quantenzahlen



Vorteil des Modells Schrödingers:
kann auch auf (viel) komplexere Atome angewandt werden
(das Bohrsche Modell kann nur sehr einfache Atome beschreiben, z. B. Wasserstoff mit 1 Elektron)

Nach Schrödinger lässt sich jedes Atomorbital (bzw. der Energiezustand der darin befindlichen Elektronen) durch 3 Quantenzahlen eindeutig beschreiben.

Eine **Quantenzahl** ist eine Nummer, die den Zustand eines Elektrons beschreibt und den Wert einer Eigenschaft festlegt.

Quantenzahlen



In der Bohrschen Theorie wird jede Flugbahn mit einer Quantenzahl n bezeichnet. Der Wert bestimmt die Energie der Bahn.

Schrödinger definiert drei **Quantenzahlen**, welche die Orbitale charakterisieren:

- die Hauptquantenzahl n
- die Nebenquantenzahl l und
- die magnetische Quantenzahl m_l

Für die vollständige Beschreibung der Elektronen benötigt man noch

- die Spinquantenzahl s

Quantenzahlen



Die Hauptquantenzahl n gibt die Energie eines Elektrons im Atom an.

Sie ist analog zum Bohr'schen Atommodell.

Diese Quantenzahl kann die Werte $n=1, 2, 3, \dots, \infty$ annehmen.

Quantenzahlen



Für die Anzahl der Orbitale gilt:
Zu jeder Hauptquantenzahl n gibt es n^2 Orbitale.

Beispiel:

$n = 1$: nur ein Orbital

$n = 2$: 4 Orbitale

$n = 3$: 9 Orbitale

Alle Orbitale mit demselben Wert von n gehören zur gleichen **Atomschale**.

die 4 Orbitale mit $n = 2$ gehören zur selben Schale,
alle 9 Orbitale mit $n = 3$ zu einer anderen Schale

ORBITALE



Orbitale sind **Einzelelektronen-Wellenfunktionen** (ψ) in der Quantenmechanik.

Das **Betragsquadrat einer Wellenfunktion** (ψ^2) wird als Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons interpretiert.

Der genaue Aufenthaltsort der Elektronen kann aufgrund der **Unschärferelation** Werner Heisenbergs nicht exakt, sondern nur ihre Verteilung stochastisch beschrieben werden kann.

Stochastisch: Ereignisse oder Ergebnisse, die bei Wiederholung desselben Vorgangs nicht immer eintreten und deren Eintreten für den Einzelfall nicht vorhersagbar ist.

Quantenzahlen

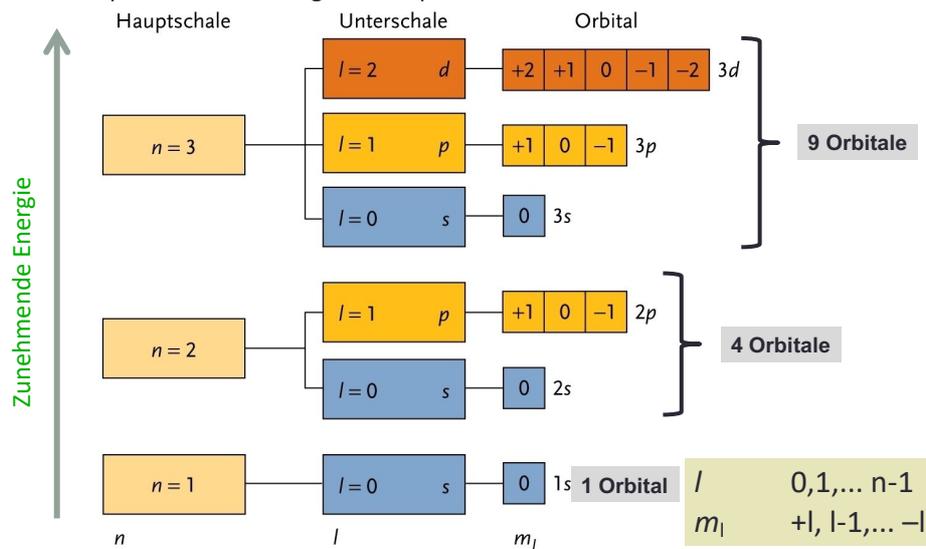


Name der Quantenzahl	Symbol	Werte	Bedeutung
Hauptquantenzahl	n	1,2,...	bezeichnet die Hauptschale und spezifiziert die Energie
Nebenquantenzahl	l	0,1,... n-1	bezeichnet die Unterschale: $l = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$ s, p, d, f, g
Magnet. Quantenzahl	m_l	+l, l-1,... -l	bezeichnet die Orbitale der Unterschale
Spin-magnetische Quantenzahl	m_s	+1/2 -1/2	bezeichnet den Spinzustand

Quantenzahlen



Graphische Darstellung von Haupt- und Unterschalen eines Atoms:



Ablezen der Elektronenkonfiguration aus dem PSE

Period numbers	1	2	Group numbers										13	14	15	16	17	18							
1																			1s						
2	2s	2s											2p	2p	2p	2p	2p	2p							
3	3s	3s											3p	3p	3p	3p	3p	3p							
4	4s	4s	3d	3d	3d	3d	3d	3d	3d	3d	3d	3d	3d	3d	3d	3d	3d	3d	4p	4p	4p	4p	4p	4p	
5	5s	5s	4d	4d	4d	4d	4d	4d	4d	4d	4d	4d	4d	4d	4d	4d	4d	4d	4d	5p	5p	5p	5p	5p	5p
6	6s	6s	5d	5d	5d	5d	5d	5d	5d	5d	5d	5d	5d	5d	5d	5d	5d	5d	5d	6p	6p	6p	6p	6p	6p
7	7s	7s	6d	6d	6d	6d	6d	6d	6d	6d	6d	6d	6d	6d	6d	6d	6d	6d	6d						
													4f												
													5f												

Die s-Orbitale

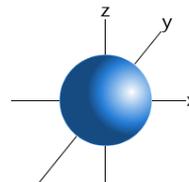
Das Orbital des Wasserstoffatoms mit der geringsten Energie ist das 1s Orbital

(das Orbital mit $n = 1$, $l = 0$ und $m_l = 0$).

Für $n = 1$ ist es das einzige erlaubte Orbital (im Grundzustand).

Ein Elektron, dessen Dichteverteilung durch das 1s-Orbital definiert ist (= welches das 1s-Orbital besetzt), wird auch 1s Elektron genannt.

Das s-Orbital ist kugelsymmetrisch



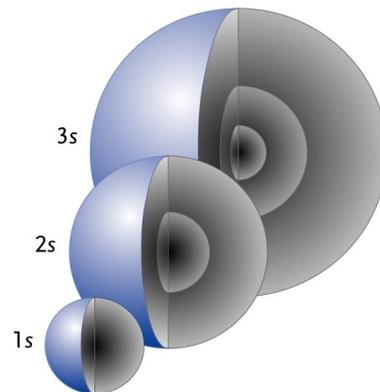
Die s-Orbitale



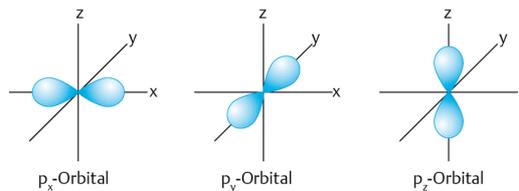
2s-Orbital: s-Orbital, das zu der Schale mit $n=2$ gehört. (ähnlich dem 1s-Orbital mit größerem Volumen).

Oberfläche des 2s-Orbitals (wie jene des 1s-Orbitals und aller s-Orbitale) ist die einer Kugel.

alle s-Orbitale werden normalerweise als Kugel gezeichnet.



Orbitale mit $l = 1$ ($m_l = +1, 0, -1$) nennt man p-Orbitale



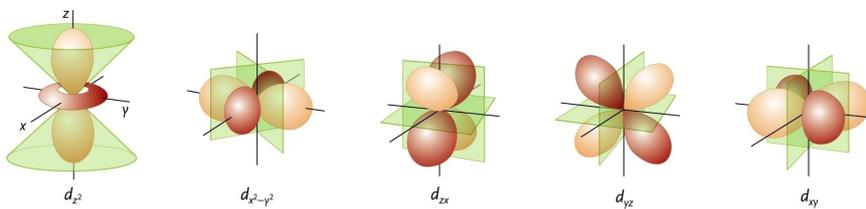
- charakteristische „Hantelform“
- alle drei haben dieselbe Form
- jedes liegt entlang einer der drei rechtwinkligen Achsen.
- Die Notation p_x , p_y und p_z gibt den Namen der Achse an, auf der sie liegen.
- Die Orbitale p_x , p_y und p_z haben dieselbe Energie (sind „entartet“)

Die d-Orbitale

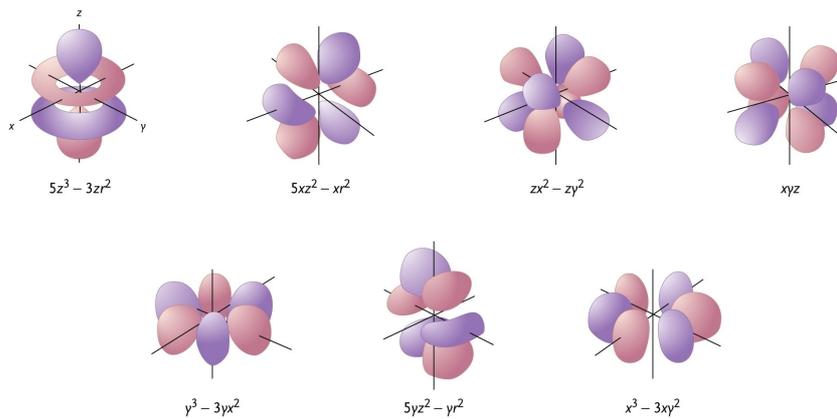
Es gibt fünf d-Orbitale mit $l = 2$ ($m_l = +2, +1, 0, -1, -2$).

Die d-Orbitale können für Schalen mit $n = 3$ auftreten.

Vier der d-Orbitale haben eine doppelte Hantelform; das d_{z^2} -Orbital hat eine andere Geometrie.



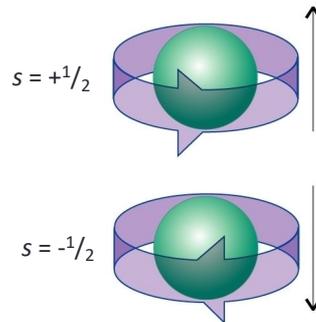
Die sieben f-Orbitale (ab $n = 4$; $l = 3$)



Der Elektronenspin



Die beiden möglichen Spinzustände des Elektrons werden durch eine vierte Quantenzahl unterschieden, die Spinquantenzahl s .



Diese Quantenzahl kann für jedes Elektron nur 2 Werte annehmen:
 $s = +1/2$ oder $-1/2$.

Orbitalenergien



Bei der Beschreibung der Elektronen und Energiezustände in einem Vielelektronensystem ist zu beachten:

- Höhere Ladung des Kerns im Vergleich zum Wasserstoffkern
- stärkere Anziehung der Elektronen durch den Kern dadurch Verringerung ihrer Energie
- Abstoßungen zwischen den Elektronen und dadurch Erhöhung ihrer Energien

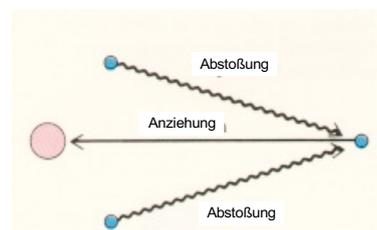
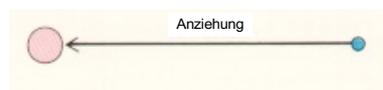
$$E(\text{d-Unterschale}) > E(\text{p-Unterschale}) > E(\text{s-Unterschale})$$

Abschirmung der Kernladung



Aufgrund der Wechselwirkungen von allen Elektronen mit dem Atomkern wird jedes Elektron von der gesamten Anziehungskraft des Kernes durch die anderen Elektronen abgeschirmt.

=> die effektive Kernladung (das ist die Kernladung, die direkt auf die Elektronen wirkt) ist kleiner als die errechnete.



Kernnähe und Abschirmung



Ein s-Elektron ist näher beim Kern als ein p-Elektron derselben Schale.

- durch die anderen Elektronen des Atoms wird das s-Elektron weniger vom Kern abgeschirmt.
- auf das s-Elektron wirkt eine stärkere effektive Kernladung als auf ein p-Elektron (damit ist es auch fester gebunden).
- ein s-Elektron hat eine etwas geringere (mehr negative) Energie als ein p-Elektron derselben Schale.

Analoge Überlegungen gelten für p- und d-Unterschalen, weil die d-Elektronen weniger nahe dem Kern sind als die p-Elektronen.

Kernnähe und Abschirmung



Der Effekt der Kernnähe und der Abschirmung kann so groß sein, dass die Energiezunahme der Orbitale nicht in der erwarteten Reihenfolge erfolgt.

Beispiel:

Energie nimmt zu nach:

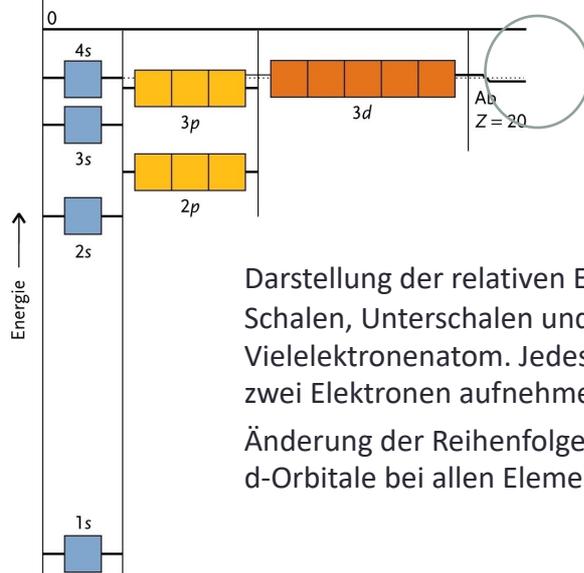
$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d < 6p < 7s < 5f < 6d$

Ablezen der Elektronenkonfiguration aus dem PSE



Period numbers	1	2	Group numbers										13	14	15	16	17	18		
1																			1s	
2	2s	2s																		
3	3s	3s																		
4	4s	4s	3d	3d	3d	3d	3d	3d	3d	3d	3d	3d	3d	3d	4p	4p	4p	4p	4p	4p
5	5s	5s	4d	4d	4d	4d	4d	4d	4d	4d	4d	4d	4d	4d	5p	5p	5p	5p	5p	5p
6	6s	6s	5d	5d	5d	5d	5d	5d	5d	5d	5d	5d	5d	5d	6p	6p	6p	6p	6p	6p
7	7s	7s	6d	6d	6d	6d	6d	6d	6d	6d	6d	6d	6d	6d						
			4f	4f	4f	4f	4f	4f	4f	4f	4f	4f	4f	4f	4f	4f	4f	4f	4f	4f
			5f	5f	5f	5f	5f	5f	5f	5f	5f	5f	5f	5f	5f	5f	5f	5f	5f	5f

relative Energie der Atomorbitale



Darstellung der relativen Energien der Schalen, Unterschalen und Orbitale in einem Vielelektronenatom. Jedes Kästchen kann zwei Elektronen aufnehmen.

Änderung der Reihenfolge der Energien der d-Orbitale bei allen Elementen $Z > 20$

Besetzung der Orbitale

Wolfgang Pauli
1900- 1958



PAULI Prinzip (Ausschließungsprinzip)

- Die Besetzung erfolgt nach ansteigender Energie der Orbitale
- Jedes Orbital kann nun mit jeweils 2 Elektronen besetzt werden
 - Diese Elektronen müssen sich zumindest in einer der Quantenzahlen unterscheiden (unterschiedlicher Spin, wenn 2 Elektronen ein Orbital besetzen)

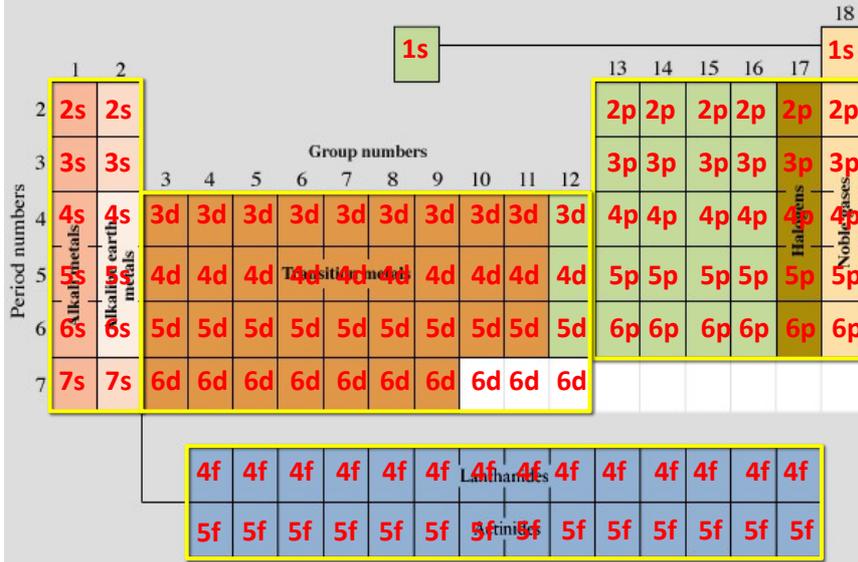
Friedrich Hund
1896- 1997



HUND-Regel (Regel der maximalen Multiplizität)

- Orbitale gleicher Energie (gleiche Haupt- und Nebenquantenzahl) werden zuerst einfach und dann doppelt besetzt (Spinpaarungsenergie)

Ablezen der Elektronenkonfiguration aus dem PSE



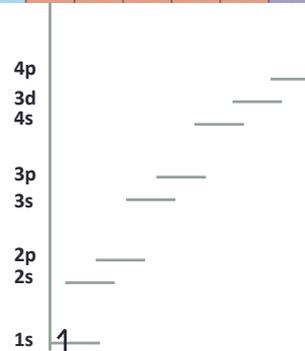
Die Elektronenkonfiguration von H bis Li



Beispiel:

Wasserstoffatom im Grundzustand (der niederste Energiezustand) hat ein Elektron in einem 1s Orbital.

Elektronenkonfiguration: $1s^1$



Die Elektronenkonfiguration von H bis Li

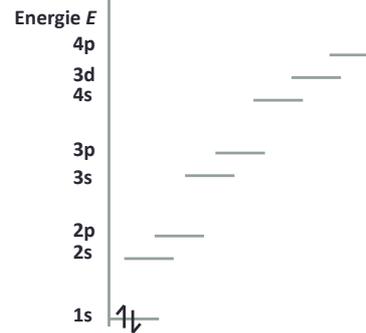


1	I												VIII							2
1	H Wasserstoff 1,01																		He Helium 4,00	
2	II												III	IV	V	VI	VII	8		
3	Li Lithium 6,94	Be Beryllium 9,01											B Bor 10,81	C Kohlenstoff 12,01	N Stickstoff 14,01	O Sauerstoff 15,999	F Fluor 18,998	Ne Neon 20,18		
3	11	12											13	14	15	16	17	18		
	Na Natrium 22,99	Mg Magnesium 24,31											Al Aluminium 26,98	Si Silicium 28,09	P Phosphor 30,97	S Schwefel 32,07	Cl Chlor 35,45	Ar Argon 39,95		
	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36		

Beispiel:

Helium im Grundzustand hat zwei Elektronen im 1s Orbital.

Elektronenkonfiguration: $1s^2$



Die Elektronenkonfiguration von H bis Li

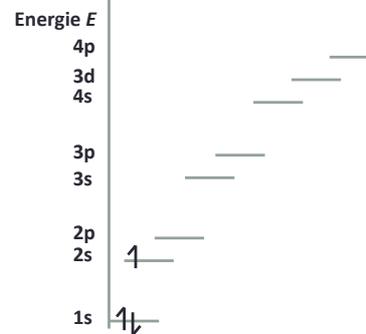


1	I												VIII							2
1	H Wasserstoff 1,01																		He Helium 4,00	
2	II												III	IV	V	VI	VII	8		
3	Li Lithium 6,94	Be Beryllium 9,01											B Bor 10,81	C Kohlenstoff 12,01	N Stickstoff 14,01	O Sauerstoff 15,999	F Fluor 18,998	Ne Neon 20,18		
	11	12											13	14	15	16	17	18		
	Na Natrium 22,99	Mg Magnesium 24,31											Al Aluminium 26,98	Si Silicium 28,09	P Phosphor 30,97	S Schwefel 32,07	Cl Chlor 35,45	Ar Argon 39,95		
	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36		

Beispiel:

Lithium im Grundzustand hat zwei Elektronen im 1s Orbital und 1 Elektron im 2s Orbital

Elektronenkonfiguration: $1s^2 2s^1$



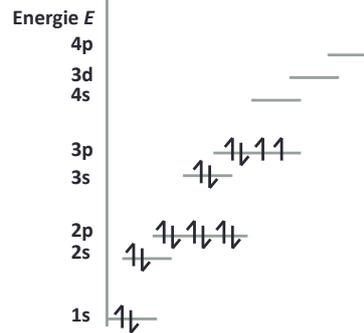
Die Elektronenkonfiguration von H bis Li

1	1 H Wasserstoff 1,01	2 He Helium 4,00						
2	3 Li Lithium 6,94	4 Be Beryllium 9,01	5 B Bor 10,81	6 C Kohlenstoff 12,01	7 N Stickstoff 14,01	8 O Sauerstoff 15,999	9 F Fluor 18,998	10 Ne Neon 20,18
3	11 Na Natrium 22,99	12 Mg Magnesium 24,31	13 Al Aluminium 26,98	14 Si Silicium 28,09	15 P Phosphor 30,97	16 S Schwefel 32,07	17 Cl Chlor 35,45	18 Ar Argon 39,95

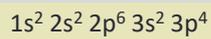
Beispiel:

Schwefel im Grundzustand hat
zwei Elektronen im 1s,
zwei Elektronen im 2s,
6 Elektronen im 2p Orbital,
2 Elektronen im 3s Orbital und
4 Elektronen im 3p Orbital

Elektronenkonfiguration:



Ablezen der Elektronenkonfiguration aus dem PSE



																		18	
																			1s
2	2s	2s																	2s
3	3s	3s																	3s
																			3p
4	4s	4s	3d	4s															
																			4p
5	5s	5s	4d	5s															
																			5p
6	6s	6s	5d	6s															
																			6p
7	7s	7s	6d	7s															
																			7p
																			7d
																			7f

Periodensystem der Elemente



Periodensystem der Elemente

I																	VIII							
1	H Wasserstoff 1,01																	He Helium 4,00						
2	Li Lithium 6,94	Be Beryllium 9,01																	B Bor 10,81	C Kohlenstoff 12,01	N Stickstoff 14,01	O Sauerstoff 15,999	F Fluor 18,998	Ne Neon 20,18
3	Na Natrium 22,99	Mg Magnesium 24,31																	Al Aluminium 26,98	Si Silizium 28,09	P Phosphor 30,97	S Schwefel 32,07	Cl Chlor 35,45	Ar Argon 39,95
4	K Kalium 39,10	Ca Calcium 40,08	Sc Scandium 44,96	Ti Titan 47,88	V Vanadium 50,94	Cr Chrom 52,00	Mn Mangan 54,94	Fe Eisen 55,85	Co Cobalt 58,93	Ni Nickel 58,70	Cu Kupfer 63,55	Zn Zink 65,41	Ga Gallium 69,72	Ge Germanium 72,64	As Arsen 74,92	Se Selen 78,96	Br Brom 79,90	Kr Krypton 83,80						
5	Rb Rubidium 85,47	Sr Strontium 87,62	Y Yttrium 88,91	Zr Zirkon 91,22	Nb Niob 92,91	Mo Molybdän 95,94	Tc Technetium (98)	Ru Ruthenium 101,07	Rh Rhodium 102,91	Pd Palladium 106,42	Ag Silber 107,87	Cd Cadmium 112,41	In Indium 114,82	Sn Zinn 118,71	Sb Antimon 121,76	Te Tellur 127,60	I Jod 126,90	Xe Xenon 131,29						
6	Cs Cäsium 132,91	Ba Barium 137,33	*	Hf Hafnium 178,49	Ta Tantal 180,95	W Wolfram 183,84	Re Rhenium 186,21	Os Osmium 190,23	Ir Iridium 192,22	Pt Platin 195,08	Au Gold 196,97	Hg Quecksilber 200,59	Tl Thallium 204,38	Pb Blei 207,2	Bi Bismut 208,98	Po Polonium (209)	At Astat (210)	Rn Radon (222)						
7	Fr Francium (223)	Ra Radium (226)	**	Rf Rutherfordium (261)	Db Dubnium (262)	Sg Seaborgium (263)	Bh Bohrium (264)	Hs Hassium (265)	Mt Meitnerium (266)	Ds Darmstadtium (269)	Rg Roentgenium (271)	Cn Copernicium (277)	Uut Ununtrium (284)	Uuq Ununquadium (285)	Uup Ununpentium (286)	Uuh Ununhexium (289)	Uus Ununseptium (291)	Uuo Ununoctium (294)						
8	La Lanthan 138,91	Ce Cer 140,12	Pr Praseodym 140,91	Nd Neodym 144,24	Pm Promethium 144,91	Sm Samarium 150,36	Eu Europium 151,96	Gd Gadolinium 157,25	Tb Terbium 158,93	Dy Dysprosium 162,50	Ho Holmium 164,93	Er Erbium 167,26	Tm Thulium 168,93	Yb Ytterbium 173,05	Lu Lutetium 174,97									
9	Ac Actinium (227)	Th Thorium 232,04	Pa Protactinium 231,04	U Uran 238,03	Np Neptunium 237,05	Pu Plutonium (242)	Am Americium (243)	Cm Curium (247)	Bk Berkelium (247)	Cf Californium (251)	Es Einsteinium (252)	Fm Fermium (257)	Md Mendelevium (258)	No Nobelium (259)	Lr Lawrencium (260)									

Auffüllen der d-Orbitale



Die s- und p-Unterschalen der $n = 3$ Schale sind bei Argon angefüllt.

Ar ist ein unreaktives Edelgas.

Wegen der Kernannäherung und Abschirmung haben 4 s-Orbitale eine geringere Energie als die 3 d-Orbitale und werden anschließend besetzt.

Elektronenkonfiguration

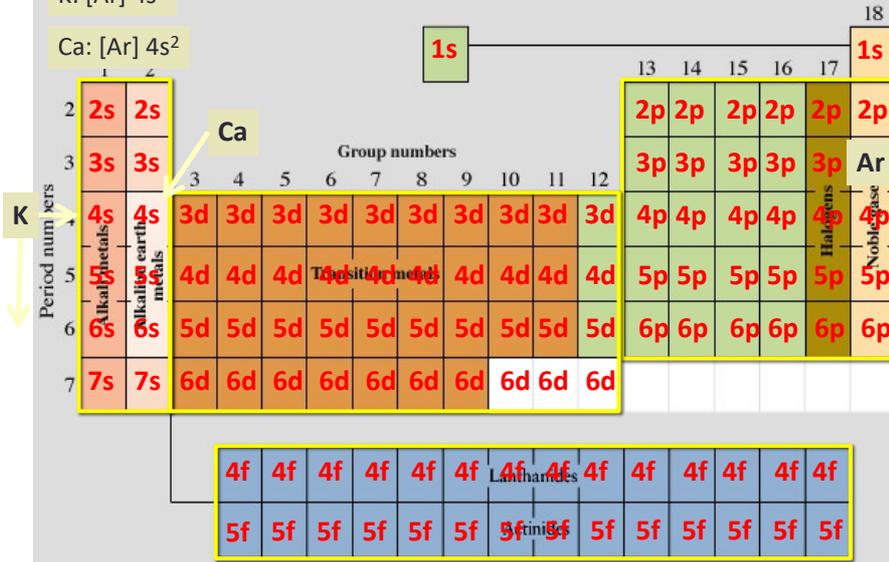
für Kalium $[\text{Ar}]4s^1$

für Calcium $[\text{Ar}]4s^2$.

Ablezen der Elektronenkonfiguration aus dem PSE

K: [Ar] 4s¹

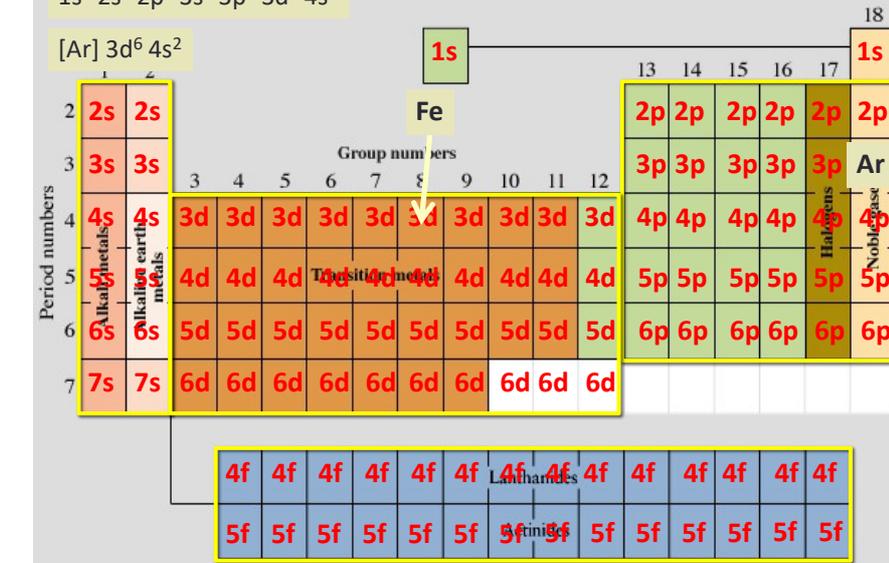
Ca: [Ar] 4s²



Ablezen der Elektronenkonfiguration aus dem PSE

1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 3d⁶ 4s²

[Ar] 3d⁶ 4s²



Halb und vollbesetzte Unterschalen



Die meisten Elektronenkonfigurationen werden durch die Spektren bestätigt

Besonders stabil sind die voll besetzten s^2p^6 – Konfigurationen (Edelgaskonfiguration)

Bei manchen Elementen kommt es aufgrund der bevorzugten Stabilität von halb- oder vollbesetzten Unterschalen zu Abweichungen der Besetzung

Halbgefüllte d-Orbitale



Die halbvolle Unterschale d^5 und die volle Unterschale d^{10} haben sich experimentell als stabiler erweisen, als theoretisch erwartet.

⇒ Ausnahmsweise wird ein 4 s Elektron dorthin übertragen.

Beispiele:

Elektronenkonfiguration von

Chrom: $[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$

Kupfer: $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$.

Ablezen der Elektronenkonfiguration aus dem PSE

Cr: erwartet: $[Ar] 3d^4 4s^2$ Cu: erwartet: $[Ar] 3d^9 4s^2$

Cr: tatsächlich: $[Ar] 3d^5 4s^1$ Cu: tatsächlich: $[Ar] 3d^{10} 4s^1$

		Group numbers												18							
												15	16	17	1s						
Period numbers	2	2s	2s	Cr										Cu		2p	2p	2p	2p	2p	2p
	3	3s	3s													3p	3p	3p	3p	3p	3p
	4	4s	4s	3d	3d	4p	4p	4p	4p	4p	4p										
	5	5s	5s	4d	4d	5p	5p	5p	5p	5p	5p										
	6	6s	6s	5d	5d	6p	6p	6p	6p	6p	6p										
	7	7s	7s	6d	6d																
		Lanthanides												Actinides							
		4f												5f							

Periodensystem der Elemente

I																		VIII																	
1																		2																	
H Wasserstoff 1,01																		He Helium 4,00																	
II																		III		IV		V		VI		VII		VIII							
3		4																		5		6		7		8		9		10					
Li Lithium 6,94		Be Beryllium 9,01																		B Bor 10,81		C Kohlenstoff 12,01		N Stickstoff 14,01		O Sauerstoff 15,99		F Fluor 18,99		Ne Neon 20,18					
11		12																		13		14		15		16		17		18					
Na Natrium 22,99		Mg Magnesium 24,31																		Al Aluminium 26,98		Si Silizium 28,09		P Phosphor 30,97		S Schwefel 32,07		Cl Chlor 35,45		Ar Argon 39,95					
19		20		21		22		23		24		25		26		27		28		29		30		31		32		33		34		35		36	
K Kalium 39,10		Ca Calcium 40,08		Sc Scandium 44,96		Ti Titan 47,88		V Vanadium 50,94		Cr Chrom 52,00		Mn Mangan 54,94		Fe Eisen 55,85		Co Cobalt 58,93		Ni Nickel 58,70		Cu Kupfer 63,55		Zn Zink 65,41		Ga Gallium 69,72		Ge Germanium 72,64		As Arsen 74,92		Se Selen 78,96		Br Brom 79,90		Kr Krypton 83,80	
37		38		39		40		41		42		43		44		45		46		47		48		49		50		51		52		53		54	
Rb Rubidium 85,47		Sr Strontium 87,62		Y Yttrium 88,91		Zr Zirkon 91,22		Nb Niob 92,91		Mo Molybdän 95,94		Tc Technetium (98)		Ru Ruthenium 101,07		Rh Rhodium 102,91		Pd Palladium 106,42		Ag Silber 107,87		Cd Cadmium 112,41		In Indium 114,82		Sn Zinn 118,71		Sb Antimon 121,76		Te Tellur 127,60		I Iod 126,90		Xe Xenon 131,29	
55		56		57		58		59		60		61		62		63		64		65		66		67		68		69		70		71			
Cs Cäsium 132,91		Ba Barium 137,33		* Lanthan		Hf Hafnium 178,49		Ta Tantal 180,95		W Wolfram 183,84		Re Rhenium 186,21		Os Osmium 190,23		Ir Iridium 192,22		Pt Platin 195,08		Au Gold 196,97		Hg Quecksilber 200,59		Tl Thallium 204,38		Pb Blei 207,2		Bi Bismut 208,98		Po Polonium (209)		At Astat (210)		Rn Radon (222)	
87		88		89		90		91		92		93		94		95		96		97		98		99		100		101		102		103			
Fr Francium (223)		Ra Radium (226)		** Actin		Rf Rutherfordium (261)		Db Dubnium (262)		Sg Seaborgium (263)		Bh Bohrium (264)		Hs Hassium (265)		Mt Meitnerium (266)		Ds Darmstadtium (269)		Rg Roentgenium (272)		Cn Copernicium (277)		Uut Ununtrium (284)		Uuq Ununquadium (286)		Uup Ununpentium (288)		Uuh Ununhexium (289)		Uus Ununseptium (293)		Uuo Ununoctium (294)	
89		90		91		92		93		94		95		96		97		98		99		100		101		102		103		104					
La Lanthan 138,91		Ce Cer 140,12		Pr Praseodym 140,91		Nd Neodym 144,24		Pm Promethium 144,91		Sm Samarium 150,36		Eu Europium 151,96		Gd Gadolinium 157,25		Tb Terbium 158,93		Dy Dysprosium 162,50		Ho Holmium 164,93		Er Erbium 167,26		Tm Thulium 168,93		Yb Ytterbium 173,05		Lu Lutetium 174,97		105		106			
105		106		107		108		109		110		111		112		113		114		115		116		117		118		119		120					
Ac Actinium (227)		Th Thorium 232,04		Pa Protactinium 231,04		U Uran 238,03		Np Neptunium 237,05		Pu Plutonium (244)		Am Americium (243)		Cm Curium (247)		Bk Berkelium (247)		Cf Californium (251)		Es Einsteinium (252)		Fm Fermium (257)		Md Mendelevium (258)		No Nobelium (259)		Lr Lawrencium (260)		121		122			

Langperioden



Die vierte Periode der Periodentafel enthält 18 Elemente:

4s Orbital: 2 Elektronen,
4p Orbitale: 6 Elektronen,
3d Orbitale: 10 Elektronen.

⇒ erste Langperiode der Periodentafel.

⇒ nächstes zu besetzendes Orbital: 5 s-Orbital, dann folgen die 4 d- Orbitale.

Langperioden



Auch in der 5. Periode ist Besetzungsreihenfolge aufgrund der Energieniveaus:

5s Orbitale < 4d Orbitale.

Ähnlichkeiten in der 6. Periode, jedoch Komplikation, weil die 4 f Orbitale hinzukommen

Beispiel:

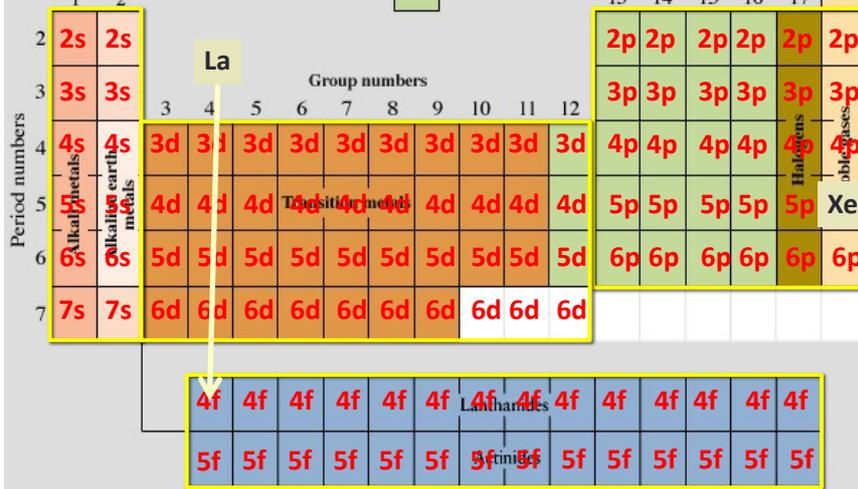
Neodym : Elektronenkonfiguration [Xe] 4f⁴ 6s²

Lanthanide und Actinide

erwartet: $[\text{Xe}] 6s^2 5d^0 4f^1$

tatsächlich: $[\text{Xe}] 5d^1 6s^2$

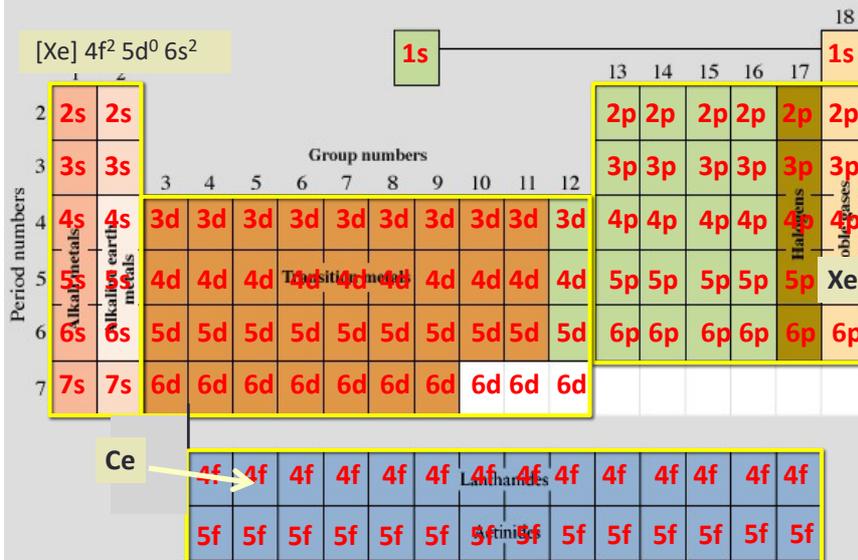
Das d-Orbital ist energetisch günstiger



Ablezen der Elektronenkonfiguration aus dem PSE

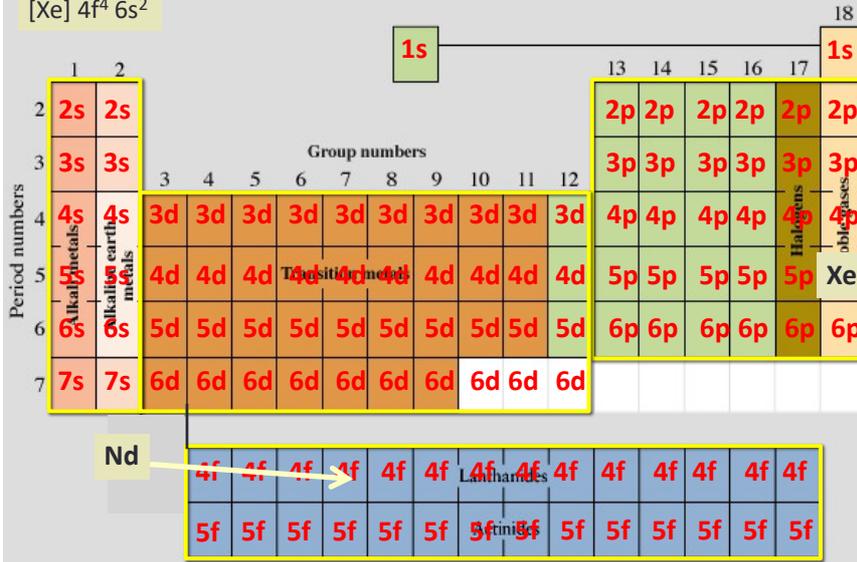
$[\text{Xe}] 4f^2 5d^0 6s^2$

1s



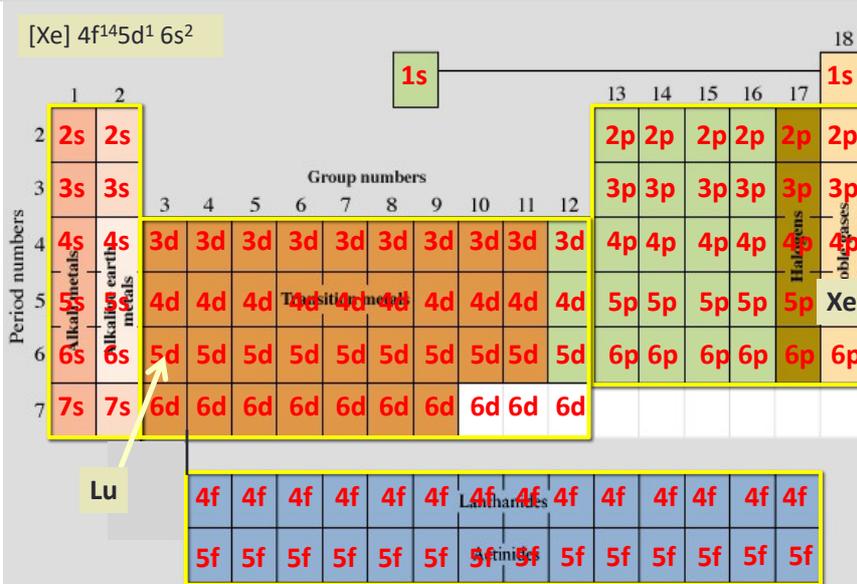
Ablezen der Elektronenkonfiguration aus dem PSE

[Xe] 4f⁴ 6s²



Ablezen der Elektronenkonfiguration aus dem PSE

[Xe] 4f¹⁴ 5d¹ 6s²



Die Konfigurationen der Ionen



Ionen von stabilen Atomen werden so gebildet, dass eine stabile Konfiguration erreicht wird.

Eine besonders stabile Konfiguration ist eine voll besetzte ns^2p^6 Schale (Edelgaskonfiguration – 8 Valenzelektronen).

Bei den Elementen der 1., 2. und 3./13. Gruppe bilden sich entsprechend (vorwiegend) Ionen mit Me^+ , Me^{2+} und Me^{3+}

Die Konfigurationen der Ionen



Kationen werden durch Entfernung von Elektronen aus dem Neutralatom gebildet.

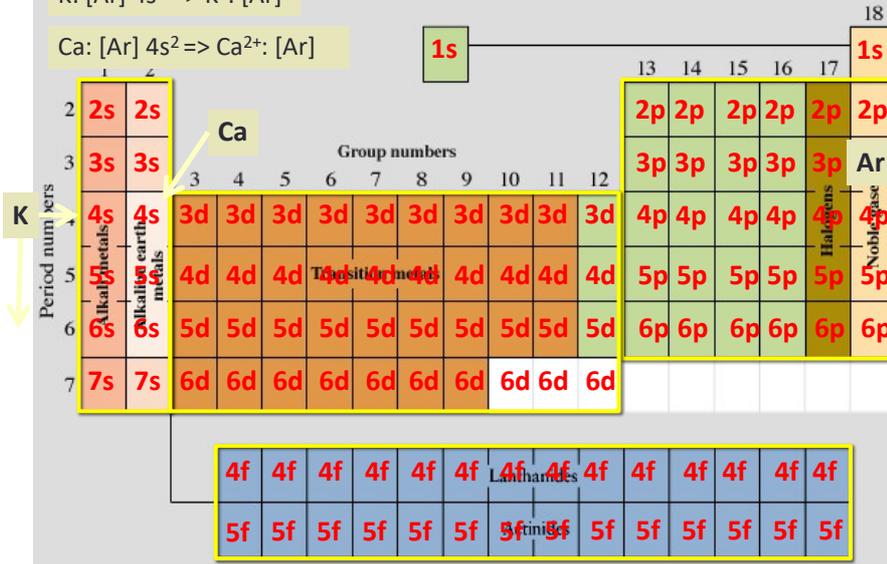
Reihenfolge der Entfernung der Elektronen
(Hauptquantenzahl der Valenzschale = äußerste Schale n)

1. zuerst aus n p Orbital
2. dann n s-Orbital
3. schließlich $(n-1)$ d-Orbital,
bis die entsprechende Zahl von Elektronen entfernt wurde.

Ablezen der Elektronenkonfiguration aus dem PSE

K: [Ar] 4s¹ => K⁺: [Ar]

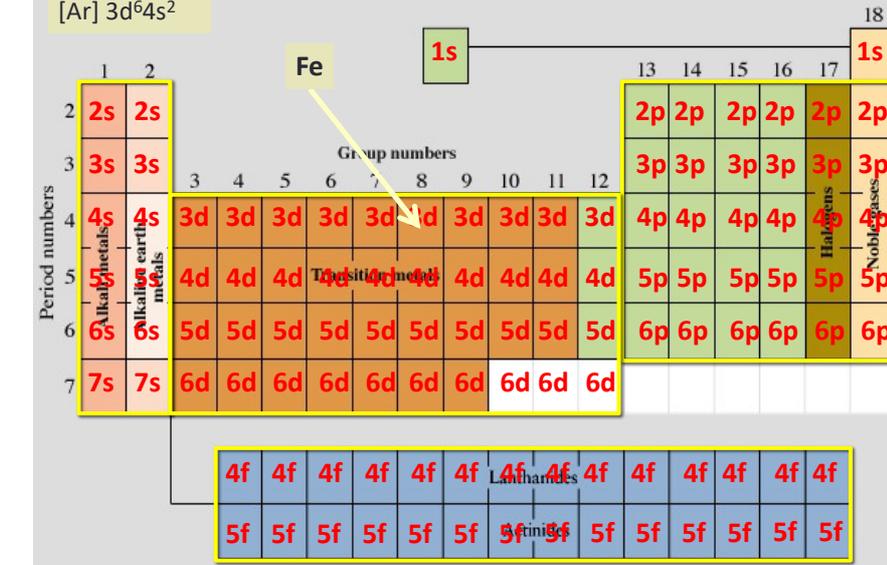
Ca: [Ar] 4s² => Ca²⁺: [Ar]



Ablezen der Elektronenkonfiguration aus dem PSE

[Ar] 3d⁶4s²

Fe



Die Konfigurationen der Ionen

Bei den Elementen mit gefüllten d-Orbitalen ist zu berücksichtigen, dass sich andere, stabile Konfigurationen ergeben.

Es gilt nun die Reihenfolge der Entfernung der Elektronen

1. zuerst aus n p Orbital
 2. dann n s-Orbital
 3. schließlich $(n-1)$ d-Orbital,
- bis die entsprechende Zahl von Elektronen entfernt wurde.

Ablezen der Elektronenkonfiguration aus dem PSE

		Fe										18							
		Fe ⁺ [Ar] 3d ⁶ 4s ¹					Fe ⁴⁺ [Ar] 3d ³ 4s ⁰												
		Fe ²⁺ [Ar] 3d ⁶ 4s ⁰					Fe ⁵⁺ [Ar] 3d ² 4s ⁰												
		Fe ³⁺ [Ar] 3d ⁵ 4s ⁰					Fe ⁶⁺ [Ar] 3d ⁴ 4s ⁰												
Period numbers		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
2	2s	2s																	
3	3s	3s																	
4	4s	4s	3d	3d	3d	3d	3d	3d	3d	3d	3d	3d	3d	4p	4p	4p	4p	4p	4p
5	5s	5s	4d	4d	4d	4d	4d	4d	4d	4d	4d	4d	4d	5p	5p	5p	5p	5p	5p
6	6s	6s	5d	5d	5d	5d	5d	5d	5d	5d	5d	5d	5d	6p	6p	6p	6p	6p	6p
7	7s	7s	6d	6d	6d	6d	6d	6d	6d	6d	6d	6d	6d						
														4f					
														5f					

Elektronenkonfiguration des Fe^{3+} Ion ?



Lösung.

Konfiguration des Eisenatoms: $[\text{Ar}]3d^6 4s^2$

dann entfernen wir drei Elektronen

keine 4p Elektronen:

⇒ ersten zwei Elektronen zum Entfernen sind 4s Elektronen.

⇒ Das 3. Elektron kommt aus der 3d Unterschale

⇒ Elektronenkonfiguration des Fe^{3+} : $[\text{Ar}] 3d^5$.

Elektronenkonfiguration des In^+ und In^{3+} Ion ?

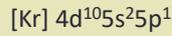


Bestimmen Sie die Konfigurationen der In^+ und In^{3+} Ionen.

Anleitung. Aus der Gruppe und der Periode des Elementes bestimmen wir die Konfiguration des Neutralatoms. Ein Elektron wird entfernt, um In^+ zu erhalten und dann noch zwei, um In^{3+} zu erhalten.

Wir entfernen die Elektronen aus dem p Orbital der Valenzschale zuerst, dann aus den s Orbitalen und schließlich, wenn nötig, aus den d Orbitalen der unteren Schale.

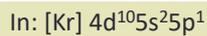
Ablezen der Elektronenkonfiguration aus dem PSE



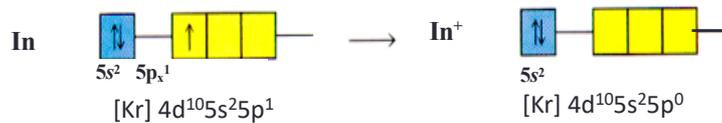
Period numbers	1	2	Group numbers										13	14	15	16	17	18	
2	2s	2s											2p	2p	2p	2p	2p	2p	1s
3	3s	3s											3p	3p	3p	3p	3p	3p	
4	4s	4s	3d	3d	3d	3d	3d	3d	3d	3d	3d	3d	4p	4p	4p	4p	4p	4p	
5	5s	5s	4d	4d	4d	4d	4d	4d	4d	4d	4d	4d	5p	5p	5p	5p	5p	5p	
6	6s	6s	5d	5d	5d	5d	5d	5d	5d	5d	5d	5d	6p	6p	6p	6p	6p	6p	
7	7s	7s	6d	6d	6d	6d	6d	6d	6d	6d	6d	6d							

4f																			
5f																			

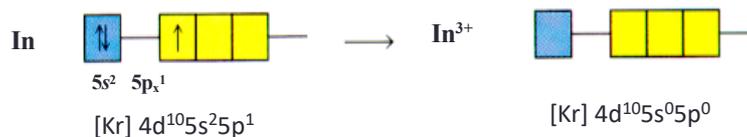
Elektronenkonfiguration des In^+ und In^{3+} Ion ?



Wenn ein Elektron aus einem 5p Orbital entfernt wird, haben wir In^+ als $[\text{Kr}] 4d^{10}5s^2$:



Wenn die nächsten beiden Elektronen aus dem 5s Orbital entfernt werden, erhalten wir In^{3+} mit der Konfiguration $[\text{Kr}] 4d^{10}$:



Konfiguration von Anionen

Einatomige Anionen werden dadurch gebildet, dass genügend Elektronen in die leeren Orbitale der Valenzschale aufgenommen werden, um die Konfiguration des nächsten Edelgasatoms zu erreichen.

Entsprechend nehmen die Elemente der 17. Gruppe (Halogene) leicht ein Elektron auf. (E^- - Ionen (Halogenide))

O und S (Elemente der 16. Gruppe) nehmen leicht 2 Elektronen auf (O^{2-} ; S^{2-})

Anionen von (F, Cl, Br, I, O, S)

Periodensystem der Elemente

1																	18									
1	H Wasserstoff 1,01																	He Helium 4,00								
2	Li Lithium 6,94	Be Beryllium 9,01															B Bor 10,81	C Kohlenstoff 12,01	N Stickstoff 14,01	O Sauerstoff 15,999	F Fluor 18,998	Ne Neon 20,18				
3	Na Natrium 22,99	Mg Magnesium 24,31															Al Aluminium 26,98	Si Silizium 28,09	P Phosphor 30,97	S Schwefel 32,07	Cl Chlor 35,45	Ar Argon 39,95				
4	K Kalium 39,09	Ca Calcium 40,08	Sc Scandium 44,96															Ga Gallium 69,72	Ge Germanium 72,64	As Arsen 74,92	Se Selen 78,96	Br Brom 79,90	Kr Krypton 83,80			
5	Rb Rubidium 85,47	Sr Strontium 87,62	Y Yttrium 88,91															In Indium 114,82	Sn Zinn 118,71	Sb Antimon 121,76	Te Tellur 127,60	I Iod 126,90	Xe Xenon 131,29			
6	Cs Cäsium 132,91	Ba Barium 137,33	*															Tl Thallium 204,38	Pb Blei 207,2	Bi Bismut 208,98	Po Polonium (209)	At Astat (210)	Rn Radon (222)			
7	Fr Francium (223)	Ra Radium (226)	**															Uut Ununtrium (284)	Uuq Ununquadium (287)	Uup Ununpentium (288)	Uuh Ununhexium (289)	Uus Ununseptium (291)	Uuo Ununoctium (294)			
		57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71										
		La Lanthan 138,91	Ce Cer 140,12	Pr Praseodym 140,91	Nd Neodym 144,24	Pm Promethium 144,91	Sm Samarium 150,36	Eu Europium 151,96	Gd Gadolinium 157,25	Tb Terbium 158,93	Dy Dysprosium 162,50	Ho Holmium 164,93	Er Erbium 167,26	Tm Thulium 168,93	Yb Ytterbium 173,05	Lu Lutetium 174,97										
		89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103										
		Ac Actinium (227)	Th Thorium 232,04	Pa Protactinium 231,04	U Uran 238,03	Np Neptunium 237,05	Pu Plutonium (244)	Am Americium (243)	Cm Curium (247)	Bk Berkelium (247)	Cf Californium (251)	Es Einsteinium (252)	Fm Fermium (257)	Md Mendelevium (258)	No Nobelium (259)	Lr Lawrencium (260)										

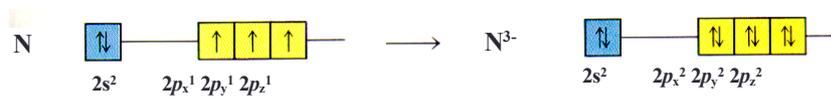
Ordnungszahl: 1

Elementsymbol: H

Elementname: Wasserstoff

Massenangabe: 1,01

Konfiguration von Anionen



Elektronenkonfiguration des Stickstoffatoms: $[He] 2s^2 2p^3$
bietet Platz für 3 weitere Elektronen in der 2p Unterschale.

\Rightarrow das N^{3-} Ion hat die Konfiguration $[He] 2s^2 2p^6 = [Ne]$.

Die magnetischen Eigenschaften der Atome

Das Elektron ist geladen und besitzt einen Spin

Es verhält sich wie ein winziger Magnet

a) Elektronen mit \uparrow und \downarrow ($\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow$)

➤ Alle e^- sind „gepaart“

➤ Die Einflüsse des äußeren Magnetfelds heben sich auf

b) ungleiche Anzahl von Elektronen mit demselben Spin

($\downarrow\downarrow\downarrow\uparrow$)

➤ Die Einflüsse des äußeren Magnetfelds heben sich nicht auf

➤ Anhand seines Verhaltens in einem magnetischen Feld lässt sich feststellen, ob ein Atom/Ion ungepaarte Elektronen hat.

Die magnetischen Eigenschaften der Atome



- Wenn das Atom in das magnetische Feld hineingezogen wird, dann hat es ungepaarte Elektronen und man sagt, es ist **paramagnetisch**.

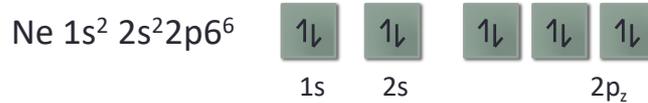


Das Bor Atom hat 1 ungepaartes Elektronen

Die magnetischen Eigenschaften der Atome



- Wenn es aus dem Magnetfeld herausgedrückt wird, hat es keine ungepaarten Elektronen und man sagt, es ist **diamagnetisch**.



Neon hat kein ungepaartes Elektronen



Inhalt: Atombau und das Periodensystem

<http://www.unileoben.ac.at/allgchem>
thomas.prohaska@unileoben.ac.at

Die Periodizität der physikalischen Eigenschaften

Die physikalischen Eigenschaften der Elemente zeigen auffällige Periodizitäten.

- Größe der Atome und Atomionen (**Atomradius, Ionenradius**)
- Bereitschaft der Atome Elektronen abzugeben und aufzunehmen (**Elektronegativität**)
- Energien, die bei der Ionenbindung umgesetzt werden (Kationen (**Ionisierungsenergie**), Anionen (**Elektronenaffinität**))

Die Periodizität der physikalischen Eigenschaften



Vorhersagen von Mendelejew über Eka-Silicium ca. 1869

(Germanium von Clemens Winkler 1886 entdeckt)

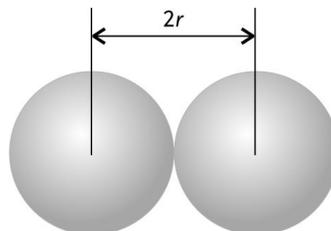
Eigenschaft	Eka-Silicium	Germanium Ge
Molmasse	72 g/mol	72.59 g/mol
Dichte	5.5 g/cm ³	5.32 g/cm ³
Schmelzpunkt	hoch	937°C
Erscheinungsbild	dunkelgrau	grauweiß
Oxid	EO ₂ weißer Feststoff	GeO ₂ weißer Feststoff
Chlorid	ECl ₄ siedet < 100°C	GeCl ₄ 84°C

Atomradien



Die Elektronenwolken der Atome und Ionen ermöglichen keine klaren Abgrenzungen.

Der **Atomradius eines Elementes ist die halbe Distanz zwischen den Mittelpunkten benachbarter Atome.**



11 Atomradius

Atomradien



Metall:

Distanz jene zwischen den Kernen von benachbarten Atomen in der festen Probe.

Nichtmetall:

Abstand jener zwischen den Kernen zweier Atome dieses Elementes, die durch eine einfache chemische Bindung zusammenhängen.

Atomradien



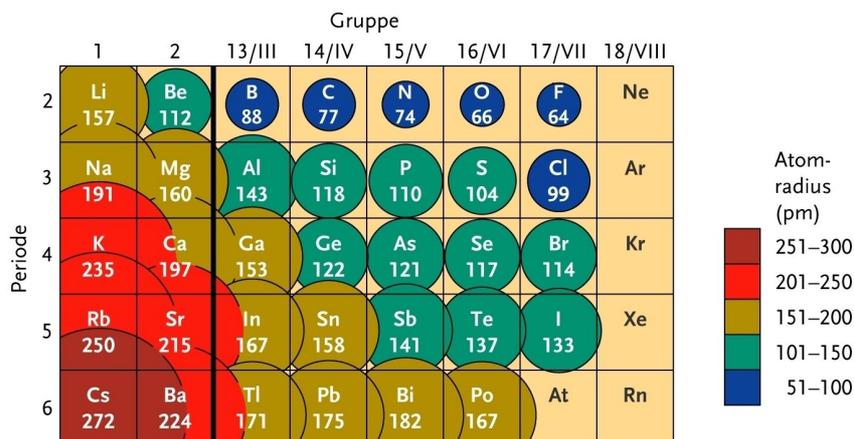
Beispiel:

Da die Distanz zwischen benachbarten Kernen im festen Kupfer 270 pm ist, ist der Atomradius 135 pm.

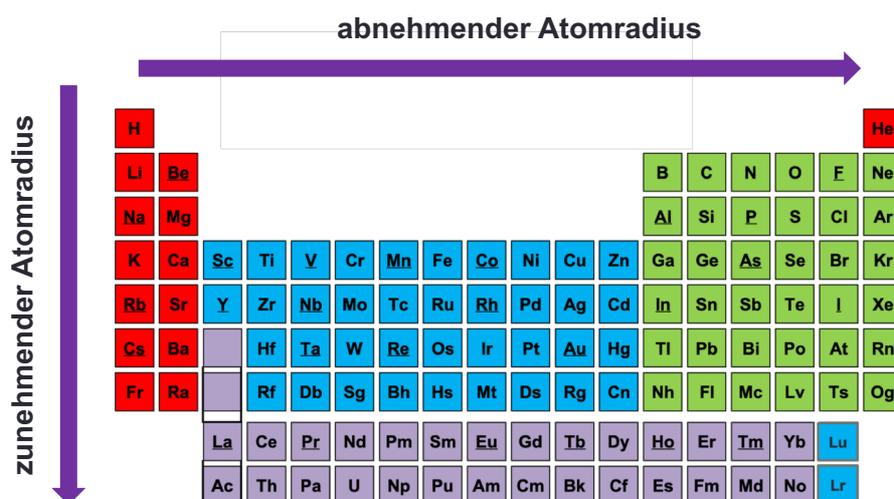
Der Abstand zwischen den Kernen in einem Cl_2 -Molekül ist 198 pm und damit ist der Atomradius von Chlor 99 pm.

Atomradien der Hauptgruppenelemente in pm

Die Radien nehmen von links nach rechts ab und nehmen innerhalb einer Gruppe zu.



ATOMRADIEN



Periodizität der Atomradien



Die Atomradien und ihre sägezahnartige Periodizität ist in den Abbildungen ersichtlich.

Die **Abnahme in einer Periode**, wie jene von Lithium bis Neon ist ein Resultat der **zunehmenden effektiven Kernladung**.

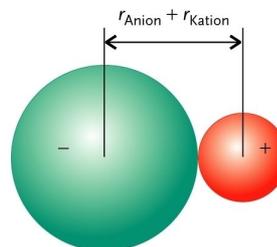
Die **Zunahme in einer Gruppe**, wie jene von Lithium zu Cäsium, stammt daher, dass die äußeren Elektronen Schalen einnehmen, die einen **weiteren Abstand vom Kern** haben

Ionenradien



Der Ionenradius eines Elementes ist sein Beitrag zur **Distanz zwischen benachbarten Ionen** in einer festen ionischen Verbindung.

Die Distanz zwischen den Kernen eines Kations und seines benachbarten Anion ist die Summe zweier Ionenradien.

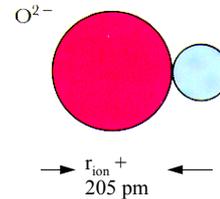


12 Ionenradius

Ionenradien



In der Praxis nehmen wir den Radius des Oxidions (O^{2-}) mit 140 pm und verwenden diesen Wert, um die Radien der anderen Ionen zu berechnen.



Beispiel:

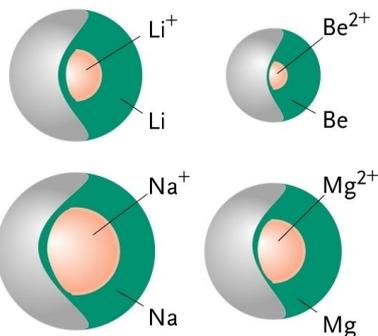
Abstand Mg- und O-Kerne im Magnesiumoxid = 212 pm
Radius des Mg^{2+} Ions (212-140) pm = 72 pm.

Dieser Wert für Mg^{2+} kann dann verwendet werden, um den Ionenradius von Cl^- aus Messungen an Magnesiumchlorid zu bestimmen usw.

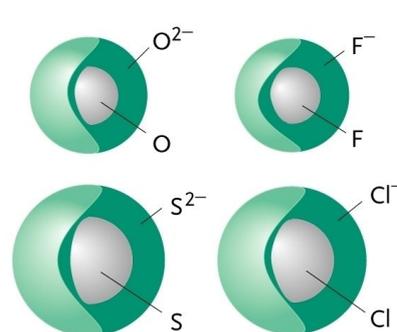
Ionenradien



100 pm



100 pm



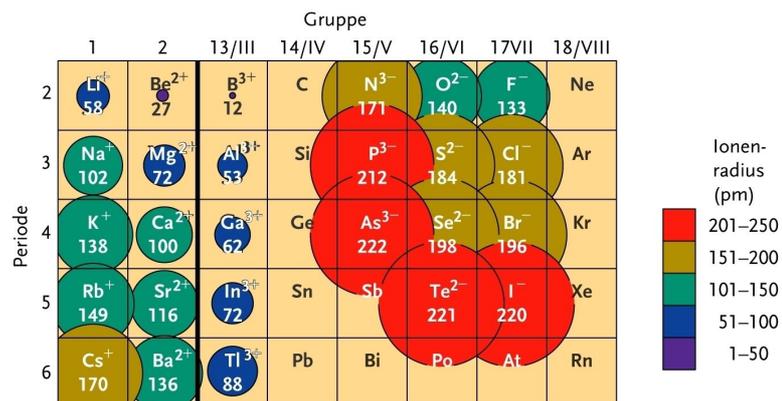
Relative Atom- und Ionenradien von acht Elementen. Beachten Sie, daß die Kationen kleiner und die Anionen größer als die zugehörigen Atome sind

Ionenradien



- die Anionen sind größer als das Ausgangsatom.
- die Zahl der Elektronen in der Valenzschale nimmt zu
- die abstoßenden Effekte nehmen zu
- die Kationen sind kleiner als das Ausgangsatom

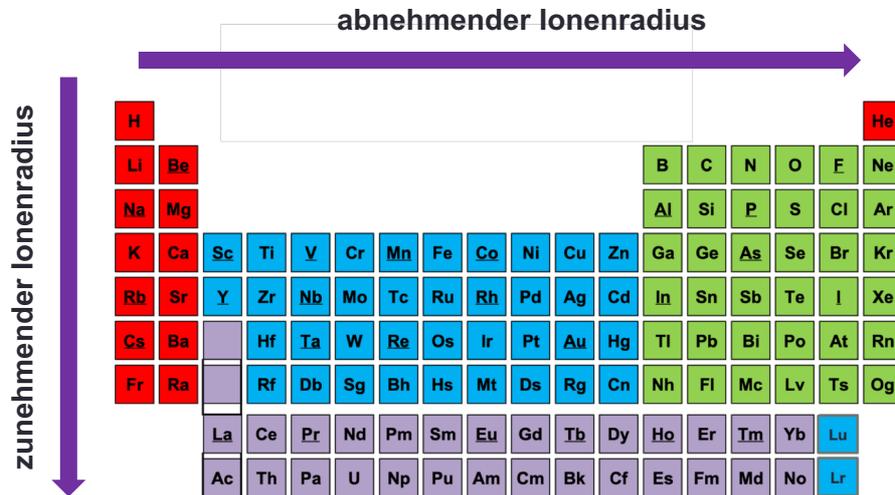
Ionenradien (in pm)



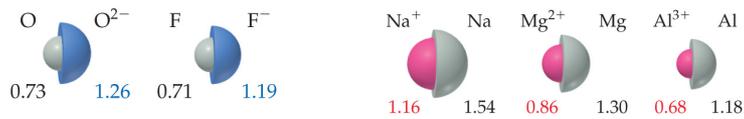
Edelgas- oder Pseudoedelgaskonfigurationen.

- Die Radien der Kationen sind kleiner als jene der Elemente, die der Anionen sind größer als jene der Elemente.
- Der Radius eines H⁺-Ion entspricht dem eines Protons.

IONENRADIEN



Ionenradien



Isoelektronische Ionen haben die selbe Anzahl an Elektronen.

Der Ionenradius sinkt mit zunehmender Kernladung.

Ionisierungsenergien



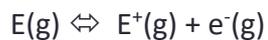
Der Energieaufwand, mit dem ein Elektron von einem gasförmigen Atom entfernt werden kann, wird durch seine Ionisierungsenergie I ausgedrückt.

Die Ionisierungsenergie eines Elementes ist die minimale **Energie, die nötig ist, um ein Elektron vom Grundzustand eines gasförmigen Atoms zu entfernen.**

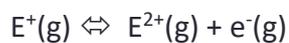
Ionisierungsenergie



erste Ionisierungsenergie I_1



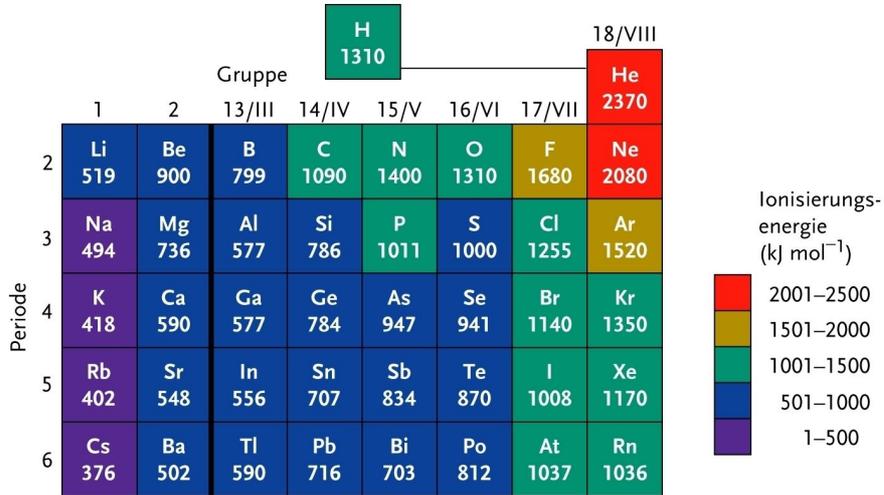
zweite Ionisierungsenergie I_2



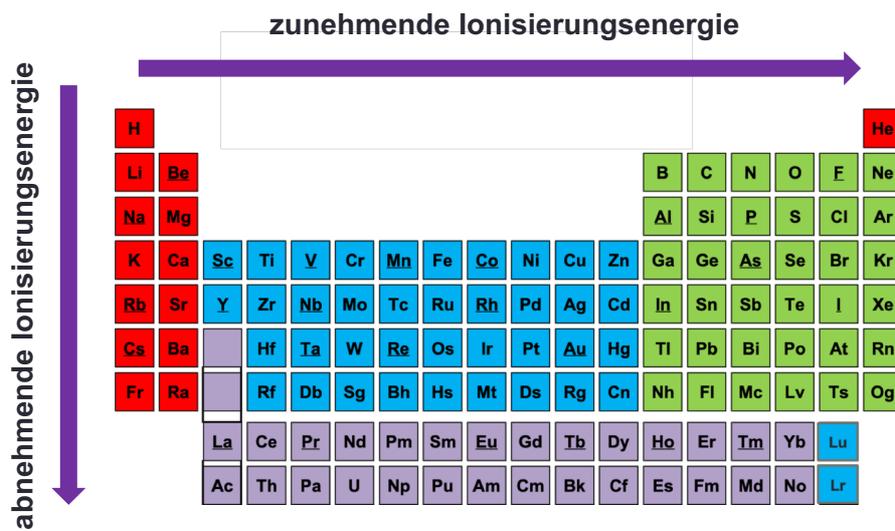
Die zweite Ionisierungsenergie eines Elementes ist immer höher als die erste: mehr Energie erforderlich, um ein Elektron von einem positiv geladenen Ion zu entfernen als von einem Neutralatom.

Die meisten Ionisierungsenergien zwischen 500 und 1000 kJ/mol

Ionisierungsenergie



IONISIERUNGSENERGIE



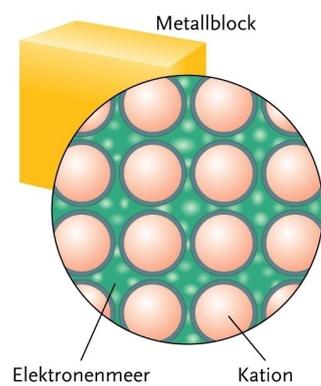
Ionisierungsenergie und Metalle



Die Ionisierungsenergie nehmen innerhalb einer Gruppe ab.
Das Valenzelektron besetzt immer höher energetische Schalen
Ionisierungsenergie sinkt innerhalb der Gruppe

Die niedrigen Ionisierungsenergie der Elemente auf der linken unteren Seite der Periodentafel sind für ihren metallischen Charakter verantwortlich.

Ionisierungsenergie und Metalle



Ein Metall besteht aus einer Struktur von Kationen dieses Elements, die von einem Meer von abgegebenen Valenzelektronen umgeben sind

Ionisierungsenergie und Ladungszahl



Typische Ladungszahl der Kationen Gruppe I :+1

Erklärung:

- ein Elektron von einem Alkalimetall kann leicht entfernt werden (494 kJ/mol bei Natrium)
- um ein zweites Elektron aus der abgeschlossenen Neonschale zu entfernen ist 10 mal soviel Energie (4560 kJ/mol) nötig
- Daher ist die einfach positive Ladung typisch für Kationen der Gruppe I

Ionisierungsenergie und Ladungszahl



Typische Ladungszahl der Kationen Gruppe II: +2.

Erklärung

- kleinere Differenz zwischen den beiden ersten Ionisierungsenergie für Elemente der Gruppe II (für Magnesium 736 kJ/mol und 1450 kJ/mol)
- es ist energetisch möglich, beide Elektronen zu entfernen.
- riesige Energie (7740 kJ/mol) um ein drittes Elektron des Magnesiumions aus der abgeschlossenen Neonschale zu entfernen
- in der Gruppe II eine Ladung von +2

Elektronenaffinität



Die Elektronenaffinität EA ist die **Energie, die freigesetzt wird, wenn sich ein Elektron an ein Atom oder Ion eines Elementes in der Gasphase anlagert.**

Exothermer Prozess:

Energie wird freigesetzt, wenn sich ein Elektron an das Atom anlagert.

Endothermer Prozess:

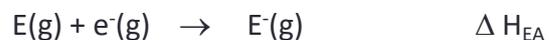
Energie muss aufgewendet werden, um ein Elektron an ein Atom anzulagern.

Elektronenaffinität



Messung der Enthalpieänderung, die auftritt, wenn ein Elektron sich an ein Atom anlagert:

thermochemische Gleichung

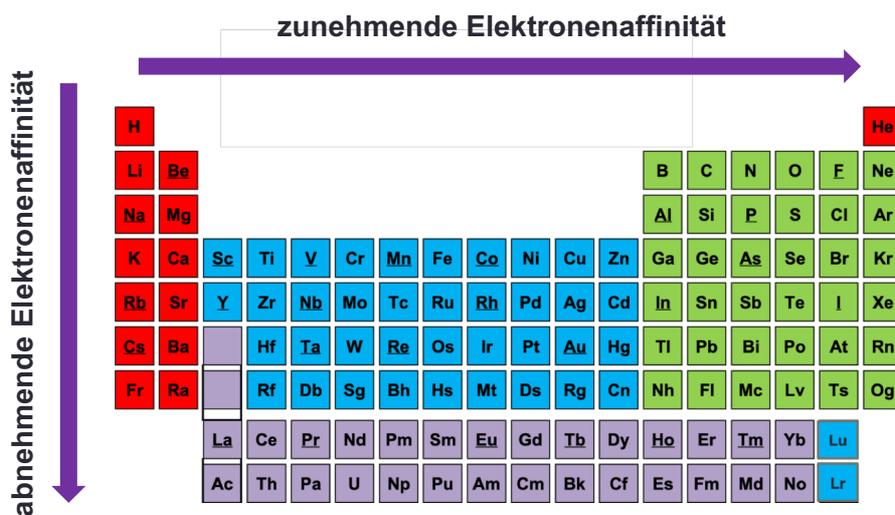


Ein Element hat eine hohe Elektronenaffinität, wenn die Enthalpie für die Elektronenaufnahme stark negativ (exotherm) ist.

Elektronenaffinität

- Auf der Periodentafel nehmen die Elektronenaffinitäten in Richtung oben rechts zu.
- die Elektronenaufnahme ist am stärksten exotherm in der Nähe von Fluor.
- das aufgenommene Elektron besetzt ein p Orbital in der Nähe eines hochgeladenen Kernes.

ELEKTRONENAFFINITÄT



Elektronenaffinität



Ein Elektron besetzt eine einzelne Leerstelle in der Valenzschale und die Schale ist vollständig. Dann gilt:

- jedes zusätzliche Elektron müsste eine neue Schale beginnen.
- in der neuen Schale wäre es weiter vom Kern entfernt und weniger angezogen
- Abstoßung durch die schon vorhandenen Ladung

Die Anlagerung eines zweiten Elektrons an ein Halogenidion ist daher stark endotherm.

Die ionischen Komponenten der Halogene sind aus einfach geladenen Ionen aufgebaut
(F⁻, nie doppelt geladene Ionen, wie F²⁻)

Elektronegativität



Die Elektronegativität χ eines Elementes ist ein **Maß für die Fähigkeit eines Atoms, in einer Verbindung Elektronen an sich zu ziehen.**

Element mit

- einer höheren Elektronegativität:
starke Tendenz, Elektronen anzuziehen
- einer niedrigen Elektronegativität:
gibt leicht ein Elektron an ein elektronegativeres Atom in einer Verbindung ab

Elektronegativität



Zusammenhang zwischen Elektronegativität χ ,
Ionisationsenergie I und Elektronenaffinität E_{EA} :

$$\chi \sim I + E_{EA}$$

Die Elektronegativität ist:

- klein, wenn sowohl Ionisierungsenergie und Elektronenaffinität niedrig (auch negativ!) sind, und
- groß, wenn sowohl Ionisierungsenergie und Elektronenaffinität hoch sind.

Elektronegativitäten der Hauptelemente



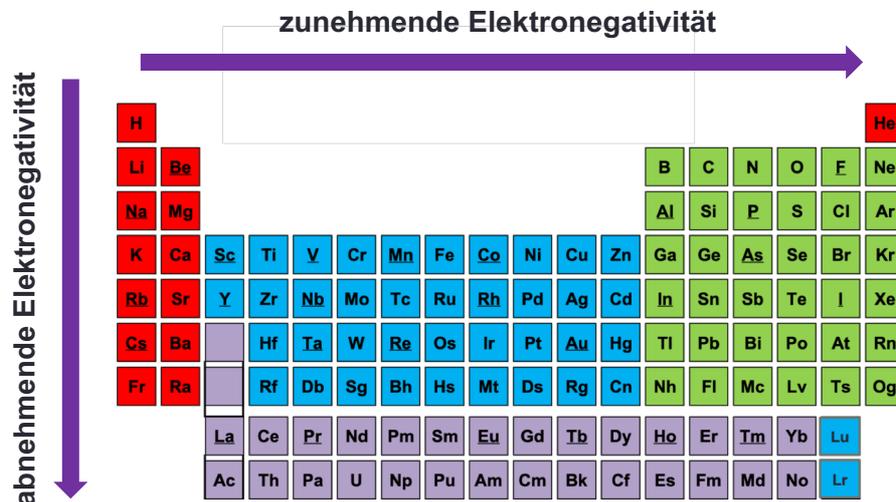
							H 2,2			He
Li 1,0	Be 1,6	B 2,0	C 2,6	N 3,0	O 3,4	F 4,0			Ne	
Na 0,93	Mg 1,3	Al 1,6	Si 1,9	P 2,2	S 2,6	Cl 3,2			Ar	
K 0,82	Ca 1,3	Ga 1,6	Ge 2,0	As 2,2	Se 2,6	Br 3,0			Kr	
Rb 0,82	Sr 0,95	In 1,8	Sn 2,0	Sb 2,1	Te 2,1	I 2,7			Xe	
Cs 0,79	Ba 0,89	Tl 2,0	Pb 2,3	Bi 2,0	Po 2,0	At			Rn	
1	2	13/III	14/IV	15/V	16/VI	17/VII	18/VIII			
s-		p-Elemente								

Elektronegativität

- 4,0-
- 3,0-3,9
- 2,0-2,9
- 1,0-1,9
- 0-0,99

- am größten für die Elemente am rechten oberen Rand der Periodentafel (= nahe dem Fluor): „**elektronegative Elemente**“
- am niedrigsten unten links in der Periodentafel (= beim Cäsium): „**elektropositive Elemente**“.

ELEKTRONEGATIVITÄT



Elektronegativität

Der Unterschied der Elektronegativitäten der Bindungspartner ist für ein wichtiges Kriterium für die Beurteilung der Art der Bindung eines Elementes in einer Verbindung.

- großer Unterschied der Elektronegativitäten → Ausbildung von Ionischen Verbindungen

Beispiele

Bindung zwischen Halogenen und Alkalimetallen
Sauerstoff bildet bei einer Bindung mit s-Blockelementen das Oxidion aus

Die s-Blockelemente



- niedrige Ionisationsenergie
- daher können Valenzelektronen leicht abgegeben werden.
- Zur Gruppe I gehörende Elemente bilden bevorzugt Ionen E^+ ,
- zur Gruppe II gehörende Elemente bilden bevorzugt Ionen E^{2+} .
- s-Block-Elemente sind (reaktive) Metalle mit den typischen metallischen Eigenschaften.
- s-Block-Elemente am unteren Ende jeder Gruppe sind am reaktivsten
- Elemente wie Cäsium und Barium reagieren am heftigsten

Die s-Blockelemente



beobachtete Eigenschaften der s-Blockelemente:

- silbergraue Metalle
- zu reaktiv, um in der Natur im elementaren Zustand aufzutreten.
- alle Gruppe I Metalle reduzieren Wasser zu Wasserstoff
$$2K(s) + 2H_2O(l) \rightarrow 2KOH(aq) + H_2(g)$$
- Heftigkeit dieser Reaktion nimmt in der Gruppe von oben nach unten zu.
- Reaktionsfähigkeit:
Lithium < Natrium < Cäsium (explosiv !)

Die s-Blockelemente



- alle Metalle der Gruppe II (außer Be) reduzieren Wasser zu Wasserstoff.
- Reaktion weniger heftig als bei den Alkalimetallen, Magnesium reagiert nur mit heißem Wasser.
- s-Blockelemente haben basische Oxide, die mit Wasser unter Bildung von Hydroxiden reagieren:
$$\text{CaO(s)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{Ca(OH)}_2\text{(aq)}$$
- Beryllium hat die höchste Ionisationsenergie d.h. verliert seine Valenzelektronen weniger leicht d.h. metallischer Charakter am schwächsten.
- die Verbindungen aller s-Block Elemente (außer von Be) sind ionisch.

Die s-Blockelemente



Alkalimetalle sind weiche, silbrige Metalle.

Diagonale Eigenschaften



Ähnlichkeiten im chemischen Verhalten gibt es

- nicht nur bei Elementen, die untereinander stehen,
- sondern auch bei Nachbarn auf den Diagonalen, die von links oben nach rechts unten laufen

- Diagonale Zusammenhänge in der Periodentafel treten besonders in der zweiten und dritten Periode auf der linken Seite der Tafel auf.
- Und auch beim diagonalen Band der Halbmetalle

Diagonale Eigenschaften



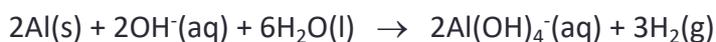
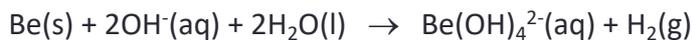
Beryllium und Aluminium

Beide sind **amphoter**, sind in der Lage sowohl mit Säuren als auch Basen zu reagieren.

Reaktion: mit Säuren:



Reaktion: mit Alkali:



Alle d-Block Elemente sind Metalle.

- Elemente auf der linken Seite des d Blocks haben niedrigere Ionisationsenergien
- ähnlich reaktiv wie die s-Block Metalle
- auf der rechten Seite des d Blocks haben Elemente höhere Ionisationsenergien (wie etwa Kupfer und Gold)
- weniger reaktiv und ähneln den chemisch trägeren Metallen des p-Blocks (→ Verwendung als Münzmetalle)



Inhalt: Chemische Bindungen

<http://www.unileoben.ac.at/allgchem>
thomas.prohaska@unileoben.ac.at

Die chemische Bindung in Molekülen (Überblick)



ionische Bindung

Anziehungskräfte zwischen Anionen und Kationen



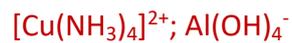
kovalente Bindung

Atome teilen ein Elektronenpaar



Metallbindung

elektrostatische Anziehungskräfte zwischen Metallionen und freien Elektronen in einem Metallgitter



Koordinative Bindung

Freie Elektronenpaare von Liganden binden in die d – Orbitale von Übergangselementen.
(es bilden sich Komplexe)

Die chemische Bindung



- Verbindungen mit **ionischen Bindungen** sind bei normalen Temperaturen und Drücken **fest**. (z.B. Natriumchlorid und Silbersulfat)
- Substanzen mit **kovalenten Bindungen** sind:
 - a) molekulare **Feststoffe**, **Flüssigkeiten** oder **Gase** (Glukose, Wasser und Ammoniak)
 - b) **Feststoffe**, die aus **ausgedehnten Gefügen** von zusammenhängenden Atomen bestehen (Diamant, Bornitrid, Quarz)
- **Metalle** sind **Feststoffe** (außer Hg ist flüssig)
- **Komplexe** sind Moleküle, die in Lösung oder in **gasförmiger Phase** stabil sind (ungeladene **Molekülionen**) oder als Molekülionen in Kombination mit einem Kation oder Anion salzartige Verbindungen (**fest**)

Ionische Bindung und ionogene Verbindungen



In ionischen Verbindungen werden Kationen und Anionen durch die Anziehung der entgegengesetzten Ladungen zusammengehalten. Sie sind nach außen hin elektrisch neutral.

Die Anziehung wird ionische Bindung genannt:

Eine **ionische Bindung** ist eine Anziehung zwischen den entgegengesetzten Ladungen der Kationen und Anionen.

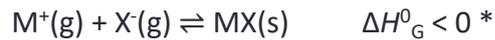


Gitterenergie



Die **Gitterenergie** ΔH^0_G ist ein Maß für die Stärke der ionischen Bindung in einem ionischen Festkörper.

Beim Zusammenfügen von weit entfernten, im Gaszustand befindlichen positiven und negativen Ionen zu einem Kristall wird die Gitterenergie frei:



- Beim Zerlegen einer ionischen Bindung in ein aus Ionen bestehendes Gas erfordert die Zufuhr dieser Energie
- Je stärker die Bindung im Feststoff, umso größer muss die Energiemenge sein, die nötig ist, um die Bindung unter Ausbildung des Gases aufzubrechen

* Wir folgen hier der Definition im Mortimer

Gitterenergie



Eine starke Bindung im Festkörper:

- führt zu hohen Gitterenthalpien
- bewirkt hohe Schmelz- und Siedepunkte

Salz	$-\Delta H^0_G$ Gitterenergie kJ/mol	Schmelzpunkt °C	Siedepunkt °C
NaCl	780	801	1413
LiF	1039	842	1676
MgCl ₂	2502	708	1412
MgO	3925	2800	3600
Al ₂ O ₃	13000	2015	2980

Wechselwirkungen zwischen Ionen



Die Stärke der Wechselwirkung zwischen Ionen

- nimmt mit der Größe der Ionen ab
- nimmt mit dem Wert der Ladung zu

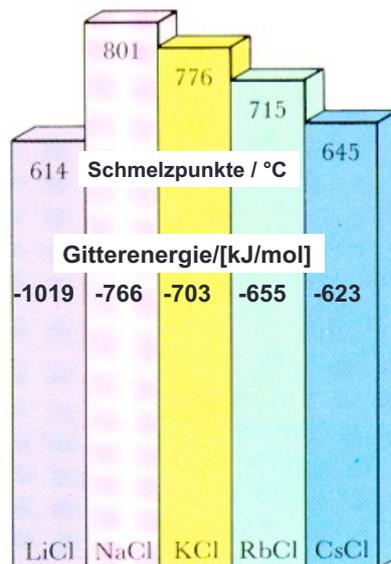
Name	Formel	Ionenradius der einwertigen Alkalimetall-Kationen X ⁺ in pm	- ΔH^0_G Gitterenthalpie in kJ pro mol
<u>Lithiumfluorid</u>	LiF	74	1039
<u>Natriumfluorid</u>	NaF	102	920
<u>Kaliumfluorid</u>	KF	138	816
<u>Rubidiumfluorid</u>	RbF	149	780
<u>Caesiumfluorid</u>	CsF	170	749

Schmelzpunkte der Alkalimetallhalogenide



Genereller Trend:
mit zunehmender Größe der Ionen \Rightarrow niedrigere Schmelzpunkte

Beispiel:
fallende Schmelzpunkte der Alkalichloride:
von 801 °C für NaCl bis zu 645 °C für CsCl.



Wechselwirkungen zwischen Ionen



Nicht immer folgen Verbindungen den Trends.

Beispiele:

- Lithiumchlorid: kleines, hochgeladenes Ion mit einem ungewöhnlich niederen Schmelzpunkt
- Oxide des Aluminiums und Magnesiums: Feststoff mit dem kleineren Kation (Al_2O_3) hat den niedrigeren Schmelzpunkt, $2015\text{ °C} < 2800\text{ °C}$

Das höher geladene kleine Kation polarisiert das benachbarte Anion

- ➡ Bindung erhält einen verstärkt kovalenten Charakter,
- ➡ Schmelzpunkt des Feststoffes daher erniedrigt

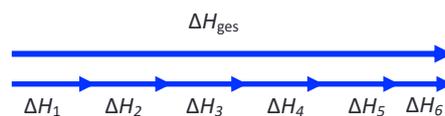
Der Haber-Born-Kreislauf



Zur Berechnung der Gitterenergie wird der **Haber-Born Kreislauf** verwendet.

Er beruht auf dem Prinzip der **Energieerhaltung**:

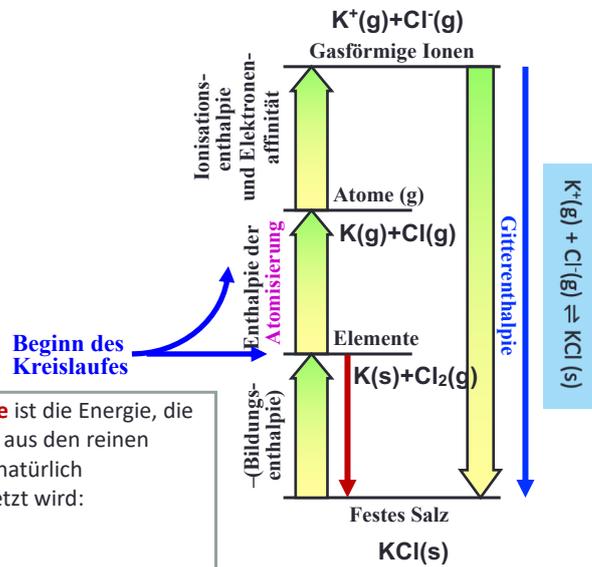
Die Enthalpieänderung ΔH_{ges} eines Gesamtprozesses ist die Summe der Enthalpieänderungen ΔH_i der einzelnen Prozessschritte i.



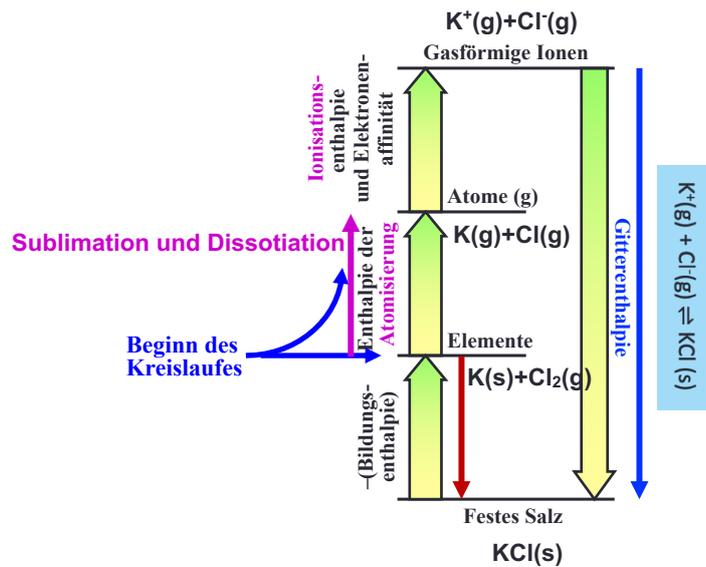
Der Haber-Born-Kreislauf



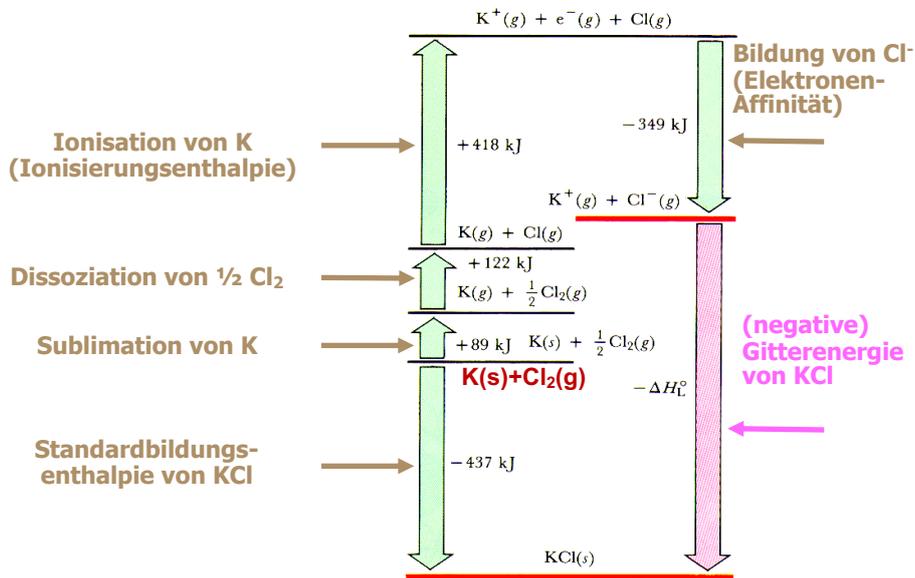
Die **Standardbildungsenthalpie** ist die Energie, die bei der Bildung einer Substanz aus den reinen Elementen (in ihrer stabilsten natürlich vorkommenden Form) umgesetzt wird:



Der Haber-Born-Kreislauf



Der Haber-Born Kreislauf



HO Der Haber-Born-Kreislauf



Wenn wir annehmen, dass die Gesamtreaktion in mehreren Schritten abläuft, dann ist die Gesamtenthalpieänderung gleich der Summe der Enthalpieänderungen der Einzelschritte. Diese Schritte sind in dem Diagramm gezeigt, das **Haber-Born-Kreislauf** genannt wird.

Es handelt sich deshalb um einen Kreislauf, weil wir von jedem beliebigen Punkt ausgehen können, eine Reihe von Änderungen durchlaufen können und wieder an den Ausgangspunkt zurückkehren.

HO Der Haber-Born-Kreislauf



Die Enthalpieänderungen, die mit den Einzelschritten einhergehen, sind aus Experimenten bekannt. Die einzige Ausnahme stellt die Enthalpieänderung dar, die mit der Bildung des Feststoffes aus dem Ionengas einhergeht.

Daher können wir den Kreislauf dazu verwenden, um die fehlende Enthalpieänderung zu berechnen, und diese ist genau die Gitterenergie, die wir brauchen.

HO Der Haber-Born-Kreislauf



Der erste Schritt ist die Bildung eines Gases von Kaliumatomen aus festem Kalium:



Dieser Schritt ist im Haber-Bornschen Kreislauf auf der linken Seite durch einen nach oben gerichteten Pfeil gezeigt, um anzudeuten, dass es sich um einen endothermen Schritt handelt, und dass damit die Enthalpie des Systems zunimmt

HO Der Haber-Born-Kreislauf



Der zweite Schritt ist die Bildung der Chloratome aus molekularem Chlor:



Dieser Schritt, die Bildung von Chloratomen durch Dissoziation von molekularem Chlor, ist auch endotherm und durch einen nach oben gerichteten Pfeil angedeutet.

HO Der Haber-Born-Kreislauf



In diesem Stadium besteht das System aus einem Kaliumgas und aus einem Gas von Chloratomen.

Der nächste Schritt ist die Ionisation des Kaliums bei dem K^+ Ionen gebildet werden:



Anschließend gleich der Schritt der Bildung der Chloridionen:



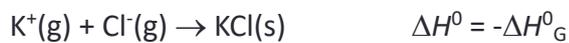
HO Der Haber-Born-Kreislauf



Bei diesem Schritt wird die der Elektronenaffinität des Chlors entsprechende Energie freigesetzt.

Der Pfeil, der dies andeutet, zeigt nach unten, da der Prozeß exotherm ist und mit einer Enthalpiederuktion einhergeht.

Jetzt haben wir also ein Gas von K^+ und Cl^- Ionen und wir bilden nun bei weiterer Annäherung der Ionen den Feststoff:



HO Der Haber-Born-Kreislauf



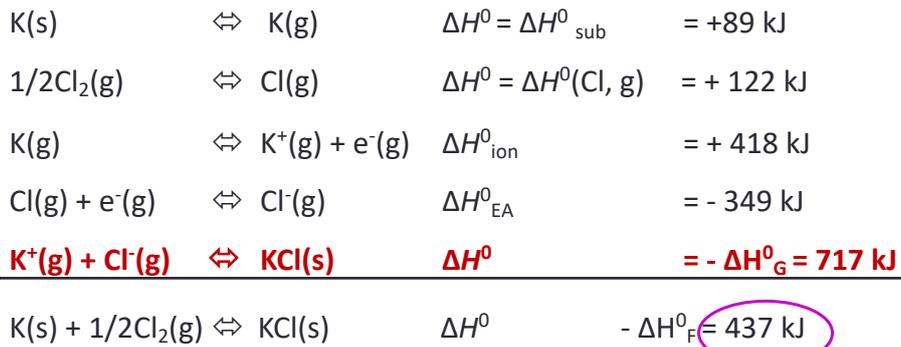
Die Enthalpieänderung des letzten Teilschrittes des Kreisprozesses hat das **umgekehrte Vorzeichen der Gitterenergie** (= Größe, die wir berechnen wollen)

Da die Ausbildung des Gitters exotherm ist, wird dieser Schritt durch einen Pfeil nach unten angedeutet.

Der Haber-Born-Kreislauf



Die Gesamtänderung ist die Summe der Einzeländerungen.



Standardbildungsenthalpie

CHEMIE 1A – Thomas Prohaska



MONTAN
UNIVERSITÄT



Suche

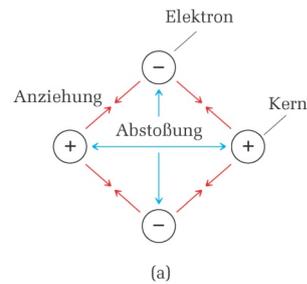
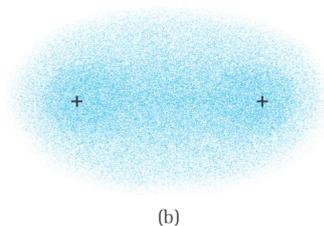


Inhalt: Kovalente Bindung

<http://www.unileoben.ac.at/allgchem>
thomas.prohaska@unileoben.ac.at

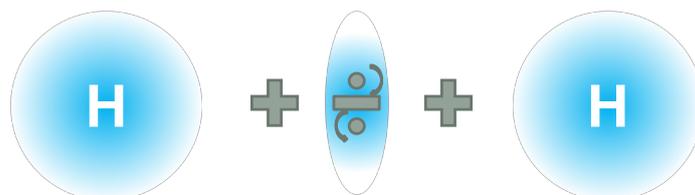
Die Elektronenpaarbindung

Eine **kovalente Bindung** besteht aus einem **Elektronenpaar**, das zwischen zwei Atomen geteilt wird.



Kovalente Bindung

- Wenn 2 Wasserstoffatome zusammenkommen:
 - Die Atomorbitale überlappen sich und die Elektronendichte zwischen den Kernen wird dichter
 - Diese erhöhte negative Ladungsdichte zieht die beiden positiv geladenen Kerne an
 - Auch für die gemeinsamen Elektronen in dieser Elektronenwolke gilt: beide Elektronen haben einen entgegengesetzten Spin (Pauli Prinzip)



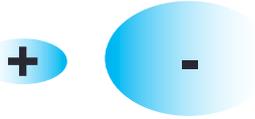
IONENBINDUNG – KOVALENTE BINDUNG



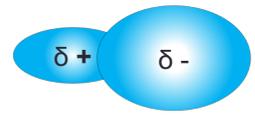
- Meistens kommen Bindungen vor, die zwischen der reinen Ionenbindung und kovalenten Bindung liegen



Annähernd reine Ionenbindung (z.B. KCl)



verzerrte Ionenbindung (z.B. AgCl)



polarisierte kovalente Bindung (z.B. HCl)

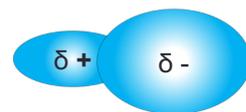


kovalente Bindung (z.B. Cl₂)

IONENBINDUNG – KOVALENTE BINDUNG



- Polare kovalente Bindungen bilden ein Dipol
- Ein Dipol sind 2 entgegengesetzte Ladungen
- Ein Dipol richtet sich in einem Elektrischen Feld aus
- Es hat das Dipolmoment $\mu = q \times d$



polarisierte kovalente Bindung (z.B. HCl)



Die Verteilung der Ladung in einer Verbindung



Verteilung von Elektronen (und damit der Ladung) in Molekülen ist für die Interpretation der *chemischen und physikalischen Eigenschaften einer Substanz* sehr wichtig.

Die Eigenschaften der Moleküle, genauso wie jene der Atome sind im wesentlichen Eigenschaften ihrer

Elektronenverteilung im Molekülorbital

Ionische und kovalente Bindung



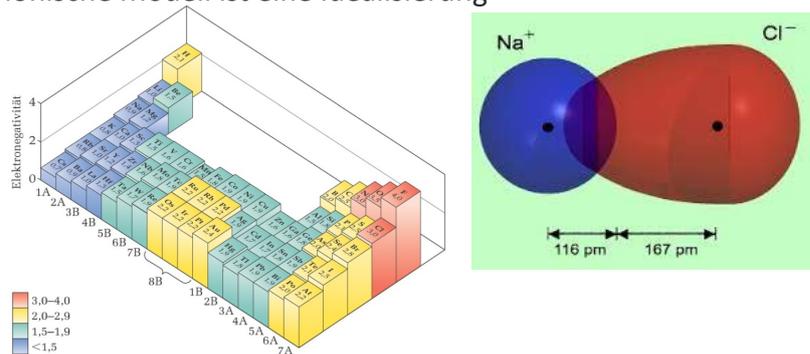
Es gibt keine rein ionische und wenige rein kovalente Bindungen.

Wie stark der ionische oder kovalente Charakter einer Verbindung ist, hängt davon ab, wie groß die *Elektronegativitätsdifferenz* ist.

Ionische Bindung und ionogene Verbindungen

Es gibt keine rein ionische Bindung.
Es kommt immer zu Polarisierungseffekten.

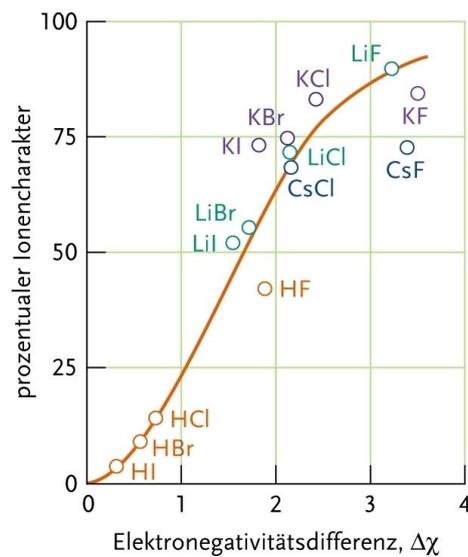
Das ionische Modell ist eine Idealisierung



Elektronen negativitätsdifferenz vs. Bindungscharakter

Es gibt keine rein ionische und
wenige rein kovalente Bindungen.

Wie stark der ionische oder kovalente
Charakter einer Verbindung ist, hängt
davon ab, wie groß die
Elektronen negativitätsdifferenz ist.

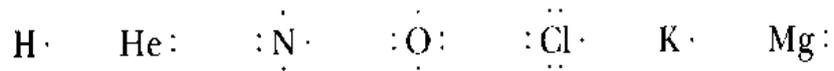


Lewis-Diagramme für Atome und Ionen



Die Konfiguration der Valenzelektronen eines Elements kann einfach in Form eines Lewis-Diagrammes dargestellt werden.

Ein Lewis-Diagramm besteht aus dem chemischen Symbol und einem Punkt für jedes Valenzelektron.



Ungepaarte Elektronen:
paramagnetisch

Die Oktettregel

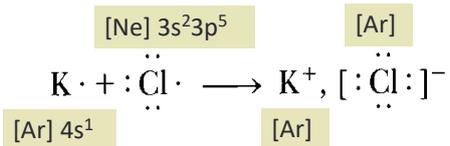


- beschreibt das Bestreben der beiden Bindungspartner, Edelgaskonfiguration zu erreichen.
- Edelgaskonfiguration bei H, He, Li, Be : Dublett
- bei allen anderen Elementen : Oktett (8 Elektronen um ein Atom)
- Die Oktettregel gilt für ionische und kovalente Bindungen.

Lewis-Diagramme für Atome und Ionen



Die Bildung eines Ions (z. B. Kaliumchlorid) dient vielfach dazu, eine stabile Konfiguration zu erreichen:



Die **$ns^2 np^6$** Valenzelektronenkonfiguration, die dabei von jedem Atom erreicht wird, wird **Elektronenoktett** genannt (8 Valenzelektronen)

Die Oktettregel



Oktettregel. So weit es geht, versuchen die Atome ihr Oktett zu vervollständigen, indem sie Elektronenpaare miteinander teilen.

Beispiele:

Stickstoff hat 5 Valenzelektronen
braucht daher noch 3 e^- zur Vervollständigung des Oktetts.

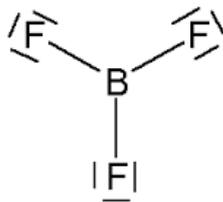
Chlor hat 7 Valenzelektronen
braucht ein e^- , um das Oktett zu vervollständigen.

Ausnahmen der Oktettregel



Bor bildet oft Verbindungen, in denen es nur 6 Valenz-elektronen hat (**unvollständiges Oktett**):

Bortrifluorid (BF_3)



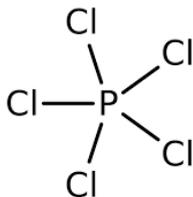
Ausnahme der Oktettregel



- Oktettregel gilt streng für die Elemente der 2. Periode
- Bei Elementen höherer Perioden können auch mehr als 8 Valenzelektronen im Molekülorbital untergebracht werden

Phosphorpentachlorid (PCl_5)

Man sagt, das Molekül hat „ein erweitertes Oktett“, eine Valenzschale mit mehr als acht Elektronen.



Lewis-Strukturen von 2-atomigen Molekülen



Regeln zum Aufschreiben der Lewis-Strukturen von 2-atomigen Molekülen:

Zahl der kovalenten Bindungen, die ein Atom bilden kann, hängt davon ab, wie viele Elektronen (N) gebraucht werden, um sein Oktett (oder Dublett) zu vervollständigen
(Verwendung der [Lewis-Diagramme](#)).

Die Anzahl der Bindungen = $8 - N$

z.B. O_2 : jedes O – Atom braucht 2 Elektronen, um ein Oktett zu erreichen

Jedes O – Atom kann somit 2 Bindungen eingehen
Zwischen den O – Atomen in einem O_2 Molekül liegt eine Doppelbindung vor

Lewis-Strukturen von 2-atomigen Molekülen

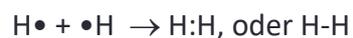


Beispiel:

Molekularer Wasserstoff (H_2): Die Lewis-Darstellung eines H-Atomes ist:



Vervollständigung des heliumartigen Dubletts, indem das Elektron mit dem eines anderen H-Atoms in eine kovalente Bindung eingebracht wird:

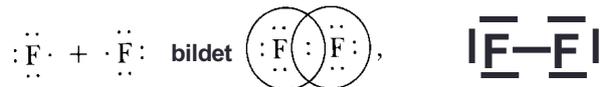


Lewis-Strukturen



Fluoratom:

hat 7 Valenzelektronen und braucht noch eines, um das Oktett zu vervollständigen, (z.B. indem es mit einem anderen Fluor-Atom ein Elektronenpaar teilt):



Unterschied zwischen dem Wasserstoff- und dem Fluormolekül:
F₂ besitzt **einsame** (oder **nichtbindende**) **Elektronenpaare**.

Mehrfachbindungen



Zwei Atome können auch mehr als ein Elektronenpaar teilen wenn dadurch der energetisch günstige Oktettzustand erreicht wird:

Eine **Doppelbindung** besteht aus zwei gemeinsamen Elektronenpaaren

Eine **Dreifachbindung** besteht aus drei gemeinsamen Elektronenpaaren

Mehrfachbindungen



Zahl der gemeinsamen Elektronenpaare = Bindungsordnung
O₂ bildet eine Doppelbindung aus:



N₂ bildet eine Dreifachbindung aus:



Anzahl der Bindungen in einem Molekül



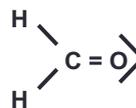
- Die Anzahl der Bindungselektronen ergibt sich gemäß:
 $2 \times \text{Zahl der H Atome} + 8 \times \text{Anzahl der übrigen Atome} - \text{Gesamtzahl der Valenzelektronen}$

Beispiel: Welche Lewis Formel hat H₂CO (Formaldehyd)

Anzahl der Valenzelektronen: $1 + 1 + 4 + 6 = 12$

Anzahl der Bindungselektronen = $2 \times 2 + 8 \times 2 - (12) = 8$

Anzahl der Bindungen = 4



Anschreiben der Lewis-Strukturen



Beispiel: Kohlenmonoxid (CO)

Anzahl der Valenzelektronen: $4 + 6 = 10$

⇒ 10 Elektronen (= Punkte) in der Lewis-Struktur

Anzahl der Bindungselektronen: $2 \times 8 - 10 = 6$ (3 Bindungen)



Anmerkung: Formalladungen wurden noch nicht berücksichtigt.

Anschreiben der Lewis-Strukturen



Beispiel: Cyanid- (CN⁻)-Ion

Zahl der Valenzelektronen: $4 + 5 + 1^* = 10$

*es ist ein Elektron mehr vorhanden, da CN⁻ einfach negativ geladen ist

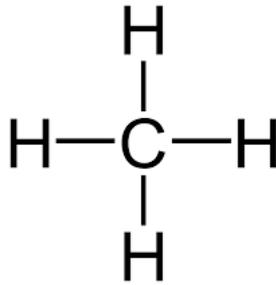
Anzahl der Bindungselektronen = $2 \times 8 - 10 = 6$ (3 Bindungen)



Beispiel: Methan CH₄

Valenzelektronen: $4 \times 1 + 4 = 8$

Bindungselektronen: $2 \times 4 + 8 - 8 = 8$ (4 Bindungen)



Formalladung

Stellen die Differenz zwischen den positiven Kernladungen und einem Atom formal (zeichnerisch) zugeteilten Valenzelektronen dar

Die Verteilung der Elektronen in Valenzstrichformeln orientiert sich häufig an der Erfüllung der Edelgaskonfiguration für die einzelnen Atome.

Formalladungen geben in der Regel nicht die tatsächliche Ladungsverteilungen in einem Molekül wieder.



Formalladung



Einem Atom in der Verbindung werden zugeschrieben

- alle nicht-bindenden Elektronenpaare,
- sowie jeweils 1 Elektron aus jeder kovalenten Bindung

Die **Formalladung** ergibt sich gemäß folgender Formel:

Formalladung = Anzahl der Elektronen des neutralen Atoms

– Anzahl der Elektronen, die dem Atom in der Verbindung zugeschrieben werden

$$\text{Formalladung} = V - (\text{NB} + \frac{1}{2} B)$$

V.....Anzahl der Valenzelektronen

NB....Anzahl der nicht-bindenden Elektronen

B.....Anzahl der bindenden Elektronen

Formalladung



Wenn ein Atom nach dieser Elektronenzuordnung weniger Elektronen als in seinem Neutralzustand hat:

⇒ das Atom hat eine **positive Formalladung**

Wenn ein Atom nach dieser Elektronenzuordnung mehr Elektronen als in seinem Neutralzustand hat:

⇒ das Atom hat eine **negative Formalladung**

Anschreiben der Lewis-Strukturen



Beispiel: Kohlenmonoxid (CO)

Anzahl der Valenzelektronen: $4 + 6 = 10$

\Rightarrow 10 Elektronen (= Punkte) in der Lewis-Struktur

Anzahl der Bindungselektronen: $2 \times 8 - 10 = 6$ (3 Bindungen)



Formalladung:

$$\text{C}: 4 - (2 + \frac{1}{2} \times 6) = -1$$

$$\text{O}: 6 - (2 + \frac{1}{2} \times 6) = +1$$



Anschreiben der Lewis-Strukturen



Beispiel: Cyanid- (CN⁻)-Ion

Zahl der Valenzelektronen: $4 + 5 + 1^* = 10$

*es ist ein Elektron mehr vorhanden, da CN einfach negativ geladen ist

Anzahl der Bindungselektronen = $2 \times 8 - 10 = 6$ (3 Bindungen)

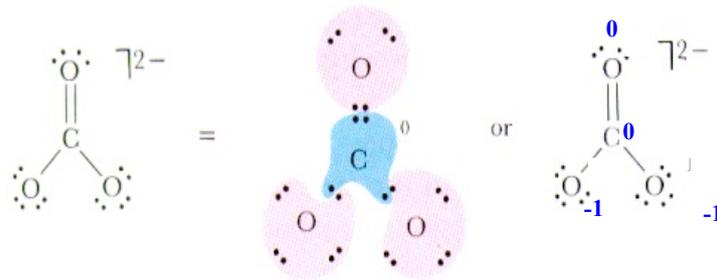
Formalladung:

$$\text{C}: 4 - (2 + \frac{1}{2} \times 6) = -1$$

$$\text{N}: 5 - (2 + \frac{1}{2} \times 6) = 0$$



HO: Formalladung Carbonat - CO_3^{2-}



Lewis Struktur und Mesomerie



Schreiben Sie die Lewis-Struktur für CO_2

Lösung:

Gesamtzahl der Valenzelektronen: $4 + 6 + 6 = 16$

Anzahl der Bindungselektronen: $8 \times 3 - 16 = 8 \Rightarrow 4$ Bindungen

Formalladungen und plausible Strukturen



Schreiben Sie die Lewis-Struktur für CO_2

Lösung:

Gesamtzahl der Valenzelektronen: $4 + 6 + 6 = 16$

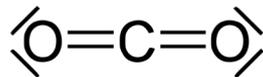
Anzahl der Bindungselektronen: $8 \times 3 - 16 = 8 \Rightarrow 4$ Bindungen

Elektropositiveres Atom in Mitte (C)

Ausbildung von Einfachbindungen zwischen allen benachbarten Atompaaaren:

$\text{O} - \text{C} - \text{O} \Rightarrow 4$ Bindungen $\text{O}=\text{C}=\text{O}$

Verteilung des restlichen Elektronenpaare (8)



Formalladung und plausible Strukturen



Formalladungen bieten **Entscheidungshilfe**,
welche **Struktur in mehratomigen Molekülen** am plausibelsten ist.

Die Moleküle sind so aufgebaut,
dass die **Formalladungen möglichst klein** werden.

Beispiel: CO_2

	$\text{O}=\text{C}=\text{O}$	$\text{O}-\text{C}\equiv\text{O}$	$\text{O}=\text{O}=\text{C}$
Valenzelektronen:	6 4 6	6 4 6	6 6 6
-(dem Atom zugeordnete Elektronen):	6 4 6	7 4 5	6 4 6
Formalladung:	0 0 0	-1 0 +1	0 +2 -2

Formalladung und plausible Strukturen

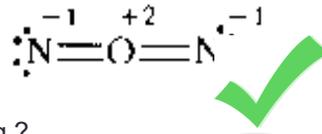
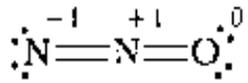


Beispiele: N₂O

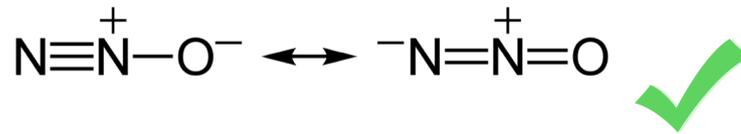
Gesamtzahl der Valenzelektronen: $2 \times 5 + 6 = 16$

Anzahl der Bindungselektronen: $8 \times 3 - 16 = 8 \Rightarrow 4$ Bindungen

a) Anordnung: N - O - N oder N - N - O ?



b) N - N - O Doppel oder Dreifachbindung ?



BEIDE Strukturen sind möglich – **MESOMERE GRENZSTRUKTUREN**

Lewis-Strukturen von mehratomigen Molekülen



Schwierigkeit beim Anschreiben der Lewis-Strukturen für mehratomige Moleküle:

Es muss bekannt sein, welches Atom an welches gebunden ist.
(z.B. ist Kohlendioxid OCO und nicht COO).

Meist gilt:

- mehratomige Moleküle oft symmetrisch angeordnet,
- das weniger elektronegative Atom in der Mitte.

HO: Lewis-Strukturen von mehratomigen Molekülen



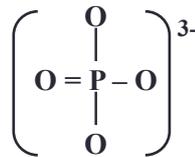
Beispiele der Struktur verschiedener mehratomiger Moleküle:

SO₂ ist: OSO und nicht SOO.

OF₂ ist: FOF und nicht OFF.

Zentralatom meist zuerst angeschrieben, dann folgen die äußeren Atome.

das Phosphation:



Ausnahme zu dieser symmetrischen Anordnung
Distickstoffoxid N₂O, das die Struktur NNO hat.

Resonanz / Mesomerie



Bindungsverhältnisse werden vielfach nicht durch eine einzige Strukturformel, sondern nur durch mehrere äquivalente **(mesomere) Grenzformeln (Resonanzhybride)**.

Die tatsächliche Elektronenverteilung im Molekül bzw. Ion liegt zwischen den von den Grenzformeln angegebenen Elektronenverteilungen.

Dies wird durch den Mesomeriepfeil (Resonanzpfeil) mit dem Symbol \leftrightarrow dargestellt.

Der wirkliche Zustand eines Moleküls, also der Zwischenzustand zwischen den Grenzstrukturen, wird als mesomere Zustand bezeichnet.

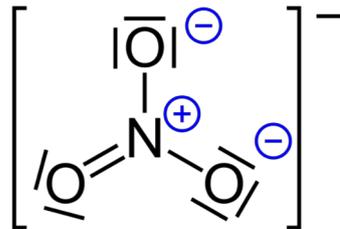
Resonanz / Mesomerie



Beispiel NO_3^- :

Anzahl der Valenzelektronen: $3 \times 6 + 5 + 1 = 24$

Bindungselektronen: $(4 \times 8) - 24 = 8$; d.h. 4 Bindungen

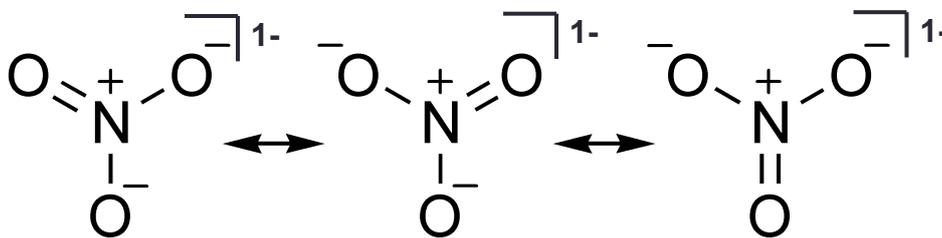


Resonanz / Mesomerie



Beispiel NO_3^- :

Für ein Nitration (NO_3^-) gibt es drei mögliche Lewis-Strukturen :



HO: Resonanz



Die drei (resonanten) Strukturen

- unterscheiden sich nur in der Lage der Doppelbindung,
- entsprechen sich daher genau in ihrer Energie
- sind experimentell nicht unterscheidbar (z.B. haben alle drei Bindungen dieselbe Länge),

⇒ das Ion ist eine Überlagerung aus allen drei Lewis-Strukturen.

Das Auftreten gleichwertiger, nicht unterscheidbarer elektronischer Strukturen nennt man Resonanz

HO: Beispiel. Anschreiben der Resonanzstruktur



Anleitung. Schreiben Sie eine Lewis-Struktur für das Molekül nach der vorhin vorgestellten Methode.

Entscheiden Sie, ob es eine andere äquivalente Struktur auch gibt, die so erzeugt werden kann, dass eine Einfachbindung und eine Doppelbindung getauscht werden.

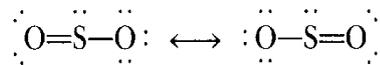
Schreiben Sie die tatsächliche Struktur als Resonanzhybrid dieser Lewis-Strukturen.

HO: Beispiel. Anschreiben der Resonanzstruktur



Lösung: Alle drei Atome gehören zur Gruppe VI, sodaß die Gesamtzahl der Valenzelektronen im Molekül $3 \times 6 = 18$ ist.

Eine Struktur ist daher $\text{:}\ddot{\text{O}}\text{--}\ddot{\text{S}}\text{=}\ddot{\text{O}}\text{:}$
das Austauschen der Bindungen gibt die Gesamtstruktur ist der Resonanzhybrid



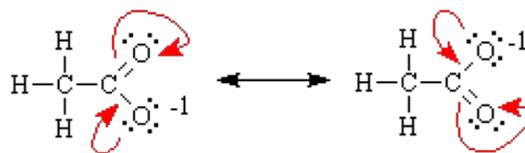
HO: Übung: Anschreiben der Resonanzstruktur



Anschreiben der Resonanzhybride für das Acetation
 CH_3COO^-

Elektronen C 4, H 2, O 6, $1 e^-$

Gesamt $2 \times 4 + 3 \times 1 + 2 \times 6 + 1 = 22$ / 11 Paare



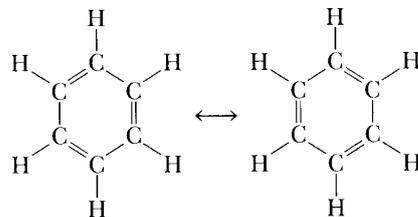
Resonanzhybrid des Benzen



Besondere Bedeutung dieser Resonanzstrukturen:
⇒ in der organischen Chemie

Benzen (C_6H_6)

Zwei Strukturen, die zu dem Resonanzhybriden beitragen sind:

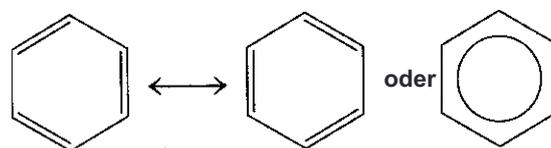


Resonanzhybrid des Benzen



Konvention für die Schreibweise der Verbindungen, die vom Benzen abgeleitet sind (= „aromatische Verbindungen“):

Resonanzstruktur:



Sechseck mit dem eingeschriebenen Kreis

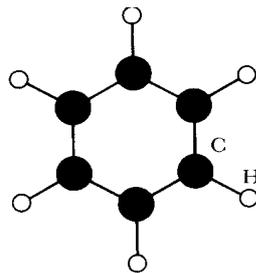
Repräsentation des Resonanzhybriden für Benzen:
zeigt an, dass der Doppelbindungscharakter rundum im Ring
verteilt ist.

Resonanzhybrid des Benzen



Experimenteller Beweis für die Resonanzstruktur des Benzens:

- alle Bindungen haben dieselbe Länge, 139 pm
- in ihrer Reaktivität sind alle sechs C-Atome ident.



Benzen

Darstellung eines erweiterten Oktett



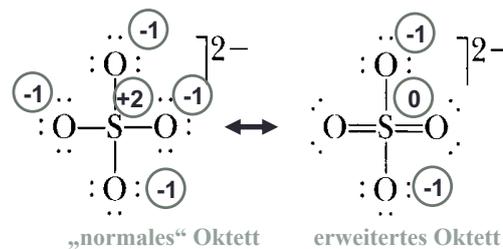
Oktettregel:

basiert auf der Idee, dass 8 Elektronen eine Valenzschale auffüllen, die aus einem s-Orbital und 3 p-Orbitalen besteht.

Darstellung für die Abweichung von der Oktettregel

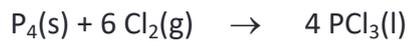
Für Moleküle können durch die Theorie der Mehrzentrenbindung (kanonische Orbitale) die Lewis Struktur auch ohne Berücksichtigung der Oktettregel angeschrieben werden.

z.B. der p-Block für Elemente der 3. Periode – Beispiel SO_4^{2-}

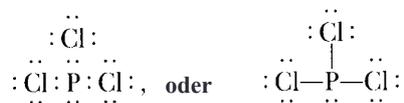


Beispiel:

Phosphor: reagiert direkt mit Chlor in stöchiometrischem Verhältnis und bildet das farblose, flüssige Phosphortrichlorid

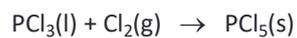
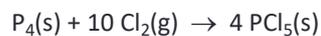


Die Lewis-Struktur des PCl_3 Moleküls ist:



Reaktion von Phosphor im Überschuss von Chlor (oder wenn das Trichlorid mit noch mehr Chlor reagiert):

⇒ Bildung von **Phosphorpentachlorid**, einer blassgelben, festen, kristallinen Verbindung:



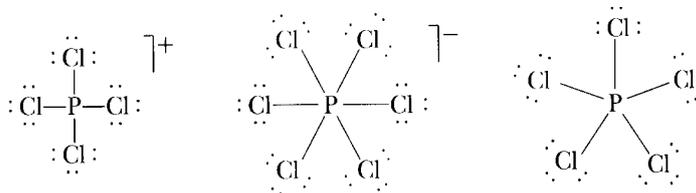
Erweiterte Oktetts



Phosphorpentachlorid:

- ionischer Feststoff,
- besteht aus PCl_4^+ Kationen und PCl_6^- Anionen
- sublimiert bei 160 °C zu einem Gas von PCl_5 Molekülen

Die Lewis-Strukturen der mehratomigen Ionen und des Moleküls sind folgende:



Moleküle mit ungerader Elektronenzahl

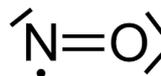


Einige Moleküle haben eine ungerade Anzahl von Valenzelektronen, sodass wenigstens ein Atom kein Oktett haben kann.

Beispiel:

Stickoxid (industrielles Zwischenprodukt bei der Herstellung von Salpetersäure durch Oxidation von Ammoniak)

N 5 Valenzelektronen; O 6 Valenzelektronen,
NO-Molekül 11 Valenzelektronen. Bindungen = $16 - 11 = 5$;
d.h. 2 Bindungen 1 freies Elektron.
Eine mögliche Lewis-Struktur ist:



mit einem ungepaarten Elektron am Stickstoffatom.

HO Beispiel. Anschreiben der Lewis-Struktur eines Moleküls mit einer ungeraden Elektronenzahl



Schreiben Sie die Lewis-Struktur von Stickstoffdioxid NO_2 an.

Gasförmig reagieren diese Moleküle bei Abkühlung unter Bildung von Distickstofftetroxid, N_2O_4 .

Schlagen Sie einen Grund dafür vor.

HO Beispiel. Anschreiben der Lewis-Struktur eines Moleküls mit einer ungeraden Elektronenzahl



Anleitung.

1) Festlegung der Lewis-Struktur für das NO_2 Molekül.

2) Vorgangsweise wie üblich;

einzigster Unterschied: ungerade Anzahl von Elektronen des Moleküls,

ein Atom muß ein unvollständiges Oktett haben.

Bildung des Dimers N_2O_4 , damit durch Ausbildung einer kovalenten Bindung das unvollständige Oktett aufgefüllt wird.

HO Beispiel. Anschreiben der Lewis-Struktur eines Moleküls mit einer ungeraden Elektronenzahl



Lösung:

Anzahl der Valenzelektronen in diesem Molekül:

6 für Sauerstoff,

5 für Stickstoff und

6 für den 2. Sauerstoff

= 17 \Rightarrow 8 Paare + 1 Elektron.

Der weniger elektronegative Stickstoff ist das Zentralatom

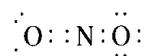
\Rightarrow die Anordnung der Moleküle ist O N O

Mit den Einfachbindungen gibt das O:N:O und 6 Paare + 1 Elektron bleibt übrig.

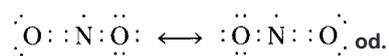
HO Beispiel. Anschreiben der Lewis-Struktur eines Moleküls mit einer ungeraden Elektronenzahl



Eine Lewis-Struktur, die die 6 Paare unterbringt, ist



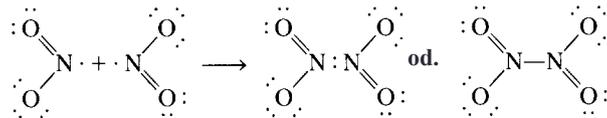
aber das Stickstoffatom hat ein unvollständiges Oktett. Es kann das übrige Elektron noch aufnehmen:



HO Beispiel. Anschreiben der Lewis-Struktur eines Moleküls mit einer ungeraden Elektronenzahl



Die Bildung von N_2O_4 kann so verstanden werden, dass die beiden ungepaarten Elektronen am Stickstoff eine einfache kovalente Bindung zwischen den NO_2 Radikalen ausbilden:



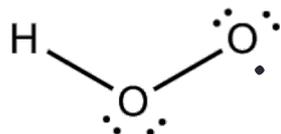
(Diese Struktur ist nur eine von vier ähnlichen Resonanzstrukturen).

HO Übung. Anschreiben der Lewis-Struktur eines Moleküls mit einer ungeraden Elektronenzahl



Schreiben Sie die Lewis-Struktur des Peroxidradikals HOO an.

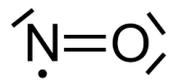
H 1, O 6, $\rightarrow 1+2*6 = 13$, 6 Paare $1e^-$



Moleküle mit einer ungeraden Zahl Elektronen werden **Radikale** genannt.

Radikale

Ein **Radikal** ist ein Atom, Molekül oder Ion mit wenigstens einem ungepaarten Elektron.

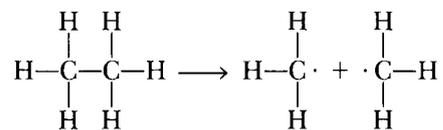


Radikale

Weitere Beispiele für Radikale:

Fragmente, die erhalten werden, wenn organische Moleküle während einer Reaktion zerbrechen,

z. B. die Methylradikale:



Ein Methylradikal wird mit $\cdot\text{CH}_3$ bezeichnet, wobei der Punkt das einzelne Elektron anzeigt.

Radikale



Weitere Beispiele für Radikale:

Hydroxylradikal, $\bullet\text{OH}$

- Entsteht kurzzeitig bei der Reaktion einer Mischung von Wasserstoff und Sauerstoff (= „Knallgas“)
- in der höheren Atmosphäre als Resultat der Sonneneinstrahlung auf Wassermoleküle, und
- in der Troposphäre in Smog-Perioden

Radikale



Wie die meisten Radikale, sind $\bullet\text{CH}_3$ und $\bullet\text{OH}$ hochreaktiv und sind unter normalen Bedingungen nur ganz kurz vorhanden.

Die Reaktivität des Hydroxylradikals ist teilweise verantwortlich für die Explosivität der Reaktion zwischen Wasserstoff und Sauerstoff.

Das Methylradikal ist bei der Explosion von Ethan in Luft beteiligt.

Radikale



Radikale spielen eine wichtige Rolle bei zahlreichen Reaktionen, insbesondere Abbaureaktionen

- das **Verderben von Essen** (Ranzigwerden von Fetten)
- den **Abbau von Plastik im Sonnenlicht** (Verspröden)
- die **Ausbildung von Krebs** (Zerstörung von Körperzellen)

Die Reduktion der Reaktionsgeschwindigkeit solcher Prozesse erfolgt durch Zusatz von **Antioxidantien**

(= Substanzen, die sehr schnell mit Radikalen reagieren)

CHEMIE 1A – Thomas Prohaska



Suche



Inhalt: Metallbindung

<http://www.unileoben.ac.at/allgchem>
thomas.prohaska@unileoben.ac.at

Metallbindung

- Metallatome haben relativ geringe Ionisierungsenergien
- Geben Elektronen leicht ab
- Im Metallkristall: Kationen sind fix an den Gitterpositionen während die Elektronen frei beweglich sind.
- Die frei beweglichen Elektronen halten die Kationen zusammen



Atomium: ein Eisenkristall



Kupfer Nugget

Bändertheorie

- Beschreibt die Art der Bindung mit Molekülorbitalen, die sich über den ganzen Kristall ausdehnen:
- z.B Li:
 - Das Li Atom hat ein 2s Orbital mit einem Elektron
 - Wenn 2 Lithiumatome zusammenkommen, entstehen aus den 2 gleichen (entarteten) Orbitalen, 2 Orbitale mit unterschiedlicher Energie.
 - Bei 3 Atomen, entstehen 3 Orbitale, bei 4 entstehen 4....
 - Je mehr Atome zusammenkommen, desto mehr Orbitale entstehen, die aber immer dichter liegen



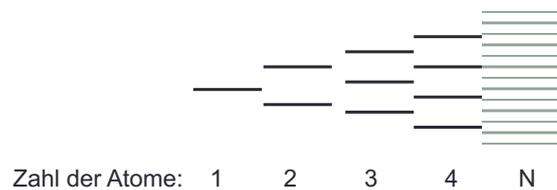
Diese delokalisierten MO werden als BAND bezeichnet

Zahl der Atome: 1 2 3 4 N

Bändertheorie



- Das entstehende Energieband wird als **VALENZBAND** bezeichnet, da sich hier delokalisierte Valenzelektronen befinden.
- Die Energieunterschiede zwischen den N Orbitalen im Band sind so klein, dass die Elektronen leicht von einem ins andere ‚springen‘ können (sofern dort noch nicht 2 Elektronen vorhanden sind)



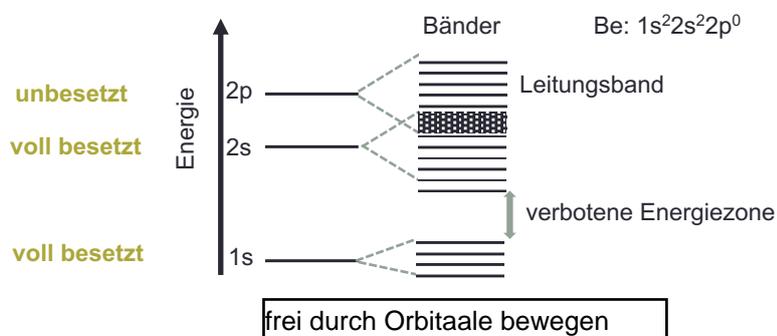
CHEMIE

87

Bändertheorie



- Bei Be ist das 2s Orbital schon voll besetzt: die 2p Orbitale ‚helfen‘ dass auch Be Strom leitet (Leitungsband)
- Die 2p Orbitale sind (energetisch) so nahe, dass die Elektronen auch in das 2p Band springen können und dort den Strom leiten



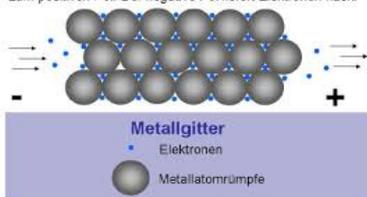
CHEMIE

88

- Eine hohe Beweglichkeit von Elektronen ist dann gegeben, wenn **ein Band nur teilweise besetzt** ist oder ein **voll besetztes Band sich mit einem leeren Band überschneidet**.
- Der **Übergang von einem Elektron** in einem Band von einem Energieniveau zum nächsten **benötigt nur wenig Energie**

- **Elektrische Leitfähigkeit** (bewegliche Elektronen)
- **Metallischer Glanz** (Anregung der Elektronen im Band)

Abb.: Elektrische Leitfähigkeit von Metallen: Beim Anlegen einer Spannung wandern die frei verschiebbaren Elektronen zum positiven Pol. Der negative Pol liefert Elektronen nach.



Eigenschaften von Metallen

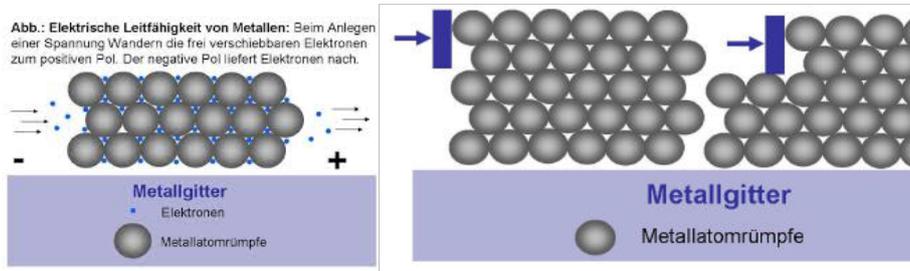
- Wenn Licht auf ein Metall einstrahlt, wird ein Elektron innerhalb des Bandes auf ein höheres Niveau gehoben.
- Da ganz viele Niveaus vorhanden sind, kommt quasi jeder Energiebetrag dafür in Betracht
- Beim Zurückfallen auf ein niedrigeres Niveau wird ein Lichtquant freigesetzt => **metallischer Glanz der Metalle**



Eigenschaften von Metallen

- **Elektrische Leitfähigkeit** (bewegliche Elektronen)
- **Metallischer Glanz** (Anregung der Elektronen im Band)
- **Gute Wärmeleitfähigkeit** (rasche Beweglichkeit der Elektronen)
- **Duktilität** (Verschiebbarkeit der Kationen)

Abb.: Elektrische Leitfähigkeit von Metallen: Beim Anlegen einer Spannung wandern die frei verschiebbaren Elektronen zum positiven Pol. Der negative Pol liefert Elektronen nach.



Energiebänder für Leiter, Halbleiter, Isolatoren



▪ Leiter:

Valenzband ist nur teilweise besetzt oder überschneidet sich mit einem leeren Band (das Leitungsband). Die verbotenen Zonen liegen zwischen den Bändern der einzelnen Schalen



▪ Isolator:

Das Valenzband ist voll besetzt und ist durch eine verbotene Zone von einem Leitungsband entfernt. Die Entfernung ist so hoch, dass große Energie nötig wäre. Elektronenleitung kommt nicht zustande.



Energiebänder für Leiter, Halbleiter, Isolatoren



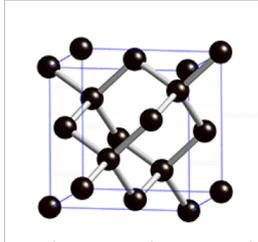
▪ Halbleiter:

Das Valenzband ist voll besetzt und ist durch eine verbotene Zone von einem Leitungsband entfernt. Die Entfernung ist schmal genug, um die Anregung von Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband durch thermische Energie zu ermöglichen.



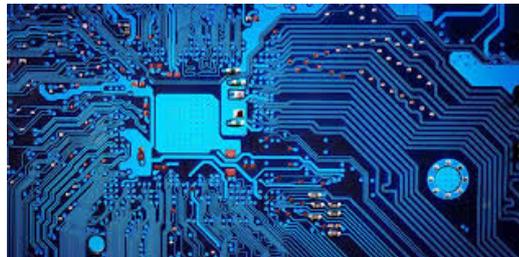
▪ Nach Anregung verbleiben unbesetzte Orbitale im Valenzband, wodurch es zu Leitfähigkeit im Valenzband und im Leitungsband kommt.

- Reines Si und Ge sind Halbleiter
- Beide kristallisieren im Strukturtyp des Diamanten



- Si und Ge haben nur eine geringe Leitfähigkeit, da alle Elektronen an den Bindungen des Kristalls beteiligt sind
- Bei höheren Temperaturen werden Elektronen aus dem Valenzband herausgerissen und in das Leitungsband angeregt (Zunahme der Leitfähigkeit)

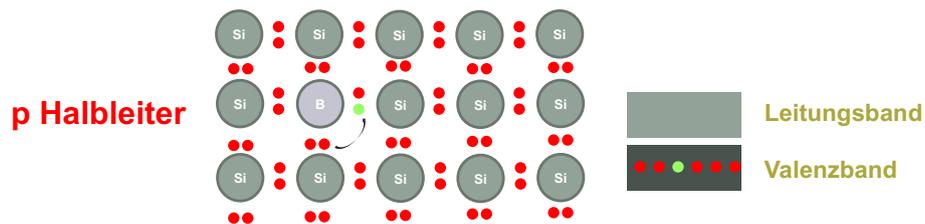
- Der gezielte Einbau von Verunreinigungen steigert dessen Leitfähigkeit
- zB ein B – Atom pro 10^6 Si Atome steigert die Leitfähigkeit um das 200.000 fache
- Diese gezielte Verunreinigung nennt man DOTIERUNG



HALBLEITER



- Si hat 4 Valenzelektronen, B nur 3
- Wenn das B im Si Kristall eingebaut ist, "fehlt" ein Elektron: Ein Elektronenloch entsteht.
- In dieses Loch kann nun mit einem Elektron der benachbarten Bindung besetzt werden, wo dort wieder ein Loch entsteht.



CHEMIE

97

HALBLEITER



- p – Halbleiter entstehen durch Dotieren von Si oder Ge mit ELEMENTEN der 13. Gruppe: B, Al, Ga, In



Ziehen eines Si Einkristalls



Schneiden von Si Wafern

- Diffusion
- Elektrophorese
- Resublimation
- Beschuss mittels hochenergetischen Teilchenkanonen unter Vakuum (Ionenimplantation).

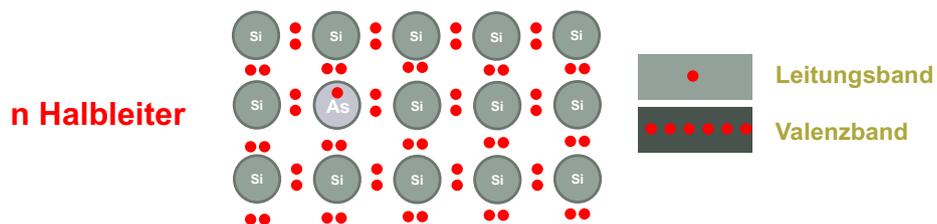
Dotieren

CHEMIE

98

- n – Halbleiter entstehen durch Dotieren von Si oder Ge mit ELEMENTEN der 15. Gruppe: P, As, Sb, Bi

- Der Elektronenüberschuss muss vom Leitungsband aufgenommen werden und ist im Kristall frei beweglich



- ACHTUNG: p (positiv) und n (negativ) Halbleiter sind neutral, da genauso viele Protonen wie Elektronen im Kristall vorhanden sind.



Inhalt: Einheit 4: Molekülorbitale

<http://www.unileoben.ac.at/allgchem>
thomas.prohaska@unileoben.ac.at

Das Valenzbindungsmodell

Beschreibt eine Bindung als
Verschmelzung der Atomorbitale in den Valenzschalen der
Nachbaratome und der
paarweisen Anordnung der Elektronen
(mit entgegengesetztem Spin) in diesen Orbitalen.

Bindungsparameter: Bindungsstärke



Die Stärke einer kovalenten Bindung wird als
Bindungsenthalpie ΔH_B gemessen.

ΔH_B = jene Enthalpieänderung, die beim Aufbrechen einer
Bindung auftritt. (= **Dissoziationsenthalpie**)

Die Bindungsenthalpie von H_2 entspricht demnach der
Enthalpieänderung des Prozesses



Bindungsenthalpien von mehratomigen Molekülen



Die Bindungsenthalpie einer speziellen Bindung in einem
mehratomigen Molekül hängt von allen anderen Atomen ab.

Beispiel:

der Wert der HO-H Bindung in Wasser beträgt 492 kJ/mol und für
die CH_3O-H Bindung in Methanol 435 kJ/mol.

Abweichung zwischen den beiden Werten jedoch nicht sehr groß
Angabe \Rightarrow einer **durchschnittlichen Bindungsenthalpie** $\Delta H_B(A-B)$

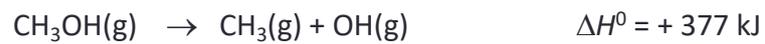
HO Dissoziation und Bindungsstärke



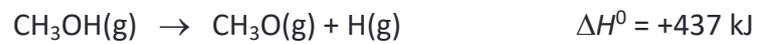
Bei Molekülen mit mehreren Bindungen
→ Angabe der Bindung gemeint ist

Beispiel:

Dissoziation der C-O - Bindung in Methanol:



Dissoziation der O-H - Bindung:



Bindungsenthalpien 2-atomiger Moleküle



Molekül	ΔH_B , kJ/mol	Molekül	ΔH_B , kJ/mol
H ₂	436	N ₂	944
O ₂	496	CO	1074
F ₂	156	Cl ₂	242
Br ₂	193	I ₂	151
HF	565	HCl	431
HBr	366	HI	299

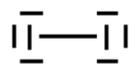
Trends in Bindungsenthalpien



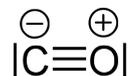
Trends in der Tabelle können anhand der Lewis-Strukturen der Moleküle erklärt werden:

1. Art der Bindung (Einfach-/Mehrfachbindung)
2. Elektronegativität der beteiligten Atome
3. Anzahl der freien Elektronenpaare der beteiligten Atome
4. Größe der beteiligten Atome

151 kJ/mol für I₂



1074 kJ/mol für CO



Bindungsenthalpien zweiatomiger Moleküle



Abnahme der Bindungsstärke von N₂ zu F₂

Anzahl der Bindungen nimmt ab

Elektronenpaare an beiden Atomen nimmt zu

N₂ (ein einsames Elektronenpaar pro Atom) $|N \equiv N|$ $\Delta H^0 = +944$ kJ

O₂ (zwei einsame Elektronenpaare) und $\langle O = O \rangle$ $\Delta H^0 = +496$ kJ

F₂ (drei einsame Elektronenpaare). $|\bar{\bar{F}} - \bar{\bar{F}}|$ $\Delta H^0 = +158$ kJ

Einsame Elektronenpaare benachbarter Atome stoßen einander ab. Eine stärkere Kraft (als in N₂) drängt die Atome in F₂ auseinander.

Durchschnittliche Bindungsenthalpien

Bindung ΔH_B

C-H	413
C-C	348
C=C	614
 C	518 Benzen
C≡C	839
C-O	358
C=O	745
C-N	305
N-H	391
N-N	163
N=N	418
N-O	201
N=O	607
N-F	195
N-Cl	381
O-H	463
O-O	146

Doppelbindungen und Dreifachbindungen sind zwar stärker als Einfachbindungen aber nicht doppelt bzw. dreimal so stark.



Bindungsenthalpien zweiatomiger Moleküle



Größe der beteiligten Bindungspartner

Atome, die einander nicht sehr nahe kommen können, sind durch das gemeinsame Elektronenpaar nicht sehr effizient aneinander gebunden.

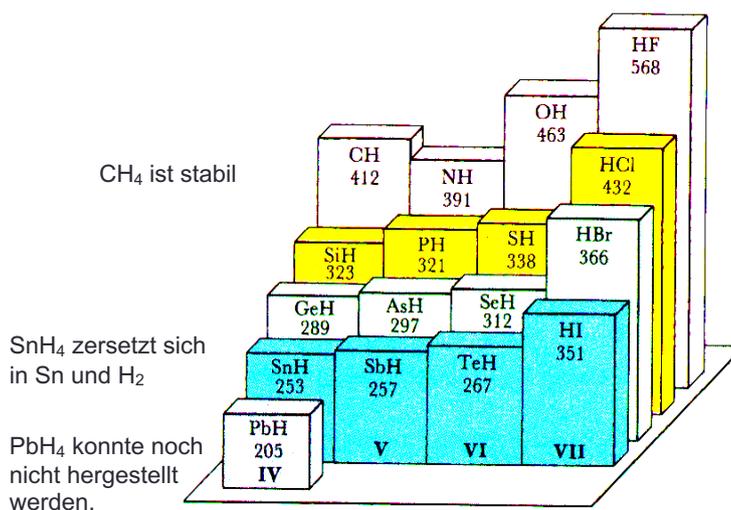
eine solche Bindung ist daher schwächer

Bindungsenthalpien zweiatomiger Moleküle

Einfluss der Größe der Bindungspartner:
 Bindungsenthalpien der Halogenwasserstoff-verbindungen nehmen von HF zu HI hin ab.

Zweiatomiges Molekül	Lewis Struktur	Bindungsenthalpie, kJ/mol
HF	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{F} \text{ :} \\ \text{ :} \\ \text{ :} \\ \text{ :} \end{array}$	565
HCl	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{Cl} \text{ :} \\ \text{ :} \\ \text{ :} \\ \text{ :} \end{array}$	431
HBr	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{Br} \text{ :} \\ \text{ :} \\ \text{ :} \\ \text{ :} \end{array}$	366
HI	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{I} \text{ :} \\ \text{ :} \\ \text{ :} \\ \text{ :} \end{array}$	299

Enthalpien der E-H Bindungen



Ebenfalls wichtig für die Beschreibung eines Moleküls:

Bindungsabstände einer kovalenten Bindung

- liegen für die *Elemente der zweiten Periode* im Bereich zwischen 100 und 150 pm.
- Bindungsabstände zwischen schweren Atomen sind meist größer als jene zwischen leichten Atomen, weil schwere Atome mehr Elektronen und daher größere Atomradien haben

Mehrfachbindungen sind kürzer als Einfachbindungen weil Atome mit zusätzlichen bindenden Elektronen stärker aneinander gebunden sind.

Trend in den Bindungslängen:
Einfachbindung > Doppelbindung > Dreifachbindung

Bindungsabstand in **Benzen** liegt zwischen jenem der Einfach- und Doppelbindungen.

HO Bindungsabstände

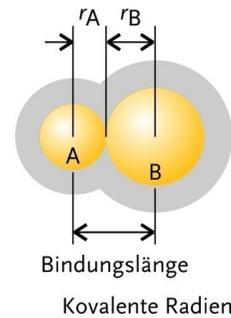


Bindungen sind **umso stärker, je kürzer** die Bindungsabstände sind.

$C\equiv C$ stärker und kürzer als $C-C$.

$C=O$ stärker und kürzer als $C-O$

Der Bindungsabstand ist ungefähr gleich der **Summe der kovalenten Radien** der gebundenen Atome



Bindungsabstände



Kovalente Radien:

- **nehmen von links nach rechts** in einer Periode **ab**.
Zunahme der Kernladung zieht die Elektronen an und bewirkt, dass das Atom kompakter wird.
- **nehmen in einer Gruppe zu**,
da in aufeinanderfolgenden Perioden die Elektronen immer höhere Schalen (= räumlich ausgedehntere Orbitale) besetzen.
- Analogie zu Atomradien

▪ Valenzelektronenpaar-Abstoßungs Theorie (VSEPR Theorie)

Vorhersage der Anordnung und Geometrie der Moleküle

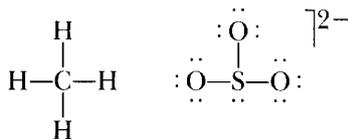
- Negativ geladene Elektronenpaare stoßen einander ab => die Elektronenpaare der Valenzschale des Zentralatoms werden sich so weit wie möglich voneinander anordnen
- Alle Elektronen der Valenzschale des Zentralatoms werden berücksichtigt, die bindenden und nicht-bindenden
- Die nicht-bindenden Elektronen tragen zur Molekülgestalt bei

Molekülgeometrien bei Einfachbindungen

Zur Vorhersage der Form der Moleküle müssen zunächst die Lewis-Strukturen ermittelt werden.

Beispiele:

Methanmolekül (CH_4) und das Sulfition (SO_3^{2-}):



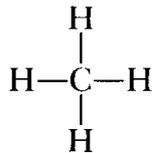
Molekülgeometrien bei Einfachbindungen



A ... Zentralatom

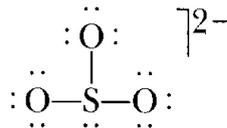
X ... daran gebundenes Atom

E ... einsames Elektronenpaar



Methan, CH₄

AX₄ Geometrie



Sulfition, SO₃²⁻

AX₃E Geometrie

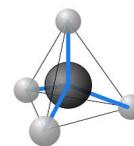
Molekülgeometrien bei Einfachbindungen



CH₄:

Niedrigste Energie bei Anordnung der vier Elektronenpaare der C-H Bindungen mit maximalem Abstand

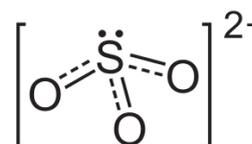
➔ tetraedrische Form.



Welche Geometrie das Molekül tatsächlich hat, hängt davon ab, wieviele der Elektronenpaare bindend sind.

SO₃²⁻:

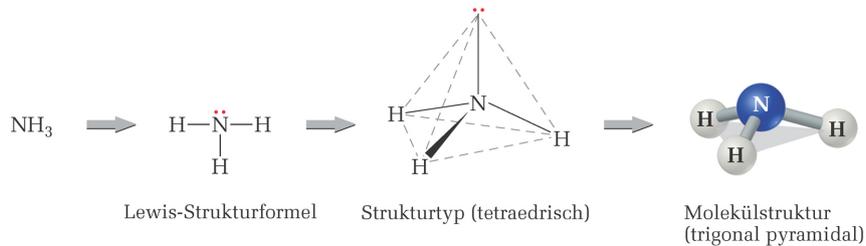
➔ Der O-S-O Winkel (106°) weicht vom theoretischen Tetraederwinkel (109.5°) ab.



Molekülstruktur von NH₃



Die Molekülstruktur von NH₃.



Die Struktur wird vorausgesagt durch

1. Zeichnen der Lewis-Strukturformel
2. Anwenden des VSEPR-Modells zur Bestimmung des Strukturtyps
3. Beschreibung der Molekülstruktur

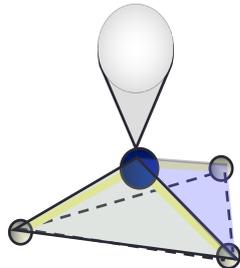
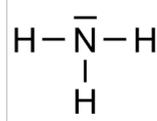
Die Geometrie der Moleküle



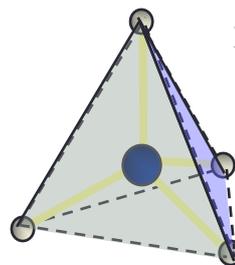
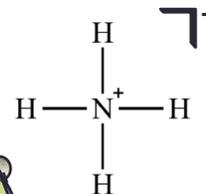
Die Form eines Moleküls wird durch die Anordnung der Atome festgelegt und nicht durch die Lage von allfälligen einsamen Elektronenpaaren.

Beispiel:

Ammoniak (NH₃) mit seinem einsamen Elektronenpaar: **trigonal-pyramidal**



Ammoniumion (NH₄⁺): **tetraedrisch**.



Molekülgeometrien bei Einfachbindungen



Zahl d. Elektronen-paare	Anordnung der Elektronenpaare	Zahl der bindenden Elektronenpaare	Zahl der nicht-bindenden Elektronenpaare	Formulierung	Geometrie
2	Linear	2	0	AX_2 (CO_2)	Linear
3	Trigonal planar	3	0	AX_3 (BF_3)	Trigonal planar 120°
4	tetraedrisch	2	1	AX_2E (SO_2)	gewinkelt
		4	0	AX_4 (CH_4)	tetraedrisch 109.5°
		3	1	AX_3E (NH_3)	Trigonal pyramidal
		2	2	AX_2E_2 (H_2O)	gewinkelt

Molekülgeometrien bei Einfachbindungen



Zahl d. Elektronen-Paare	Anordnung der Elektronenpaare	Zahl der bindenden Elektronenpaare	Zahl der nicht-bindenden Elektronenpaare	Formulierung	Geometrie
5	Trigonal bipyramidal	5	0	AX_5 (PCl_5)	trigonal bipyramidal 90° 120°
4	tetraedrisch	4	1	AX_4E (SF_4)	Schaukel
		3	2	AX_3E_2 (ClF_3)	T-shaped
		2	3	AX_2E_3 (XeF_2)	linear

Molekülgeometrien bei Einfachbindungen



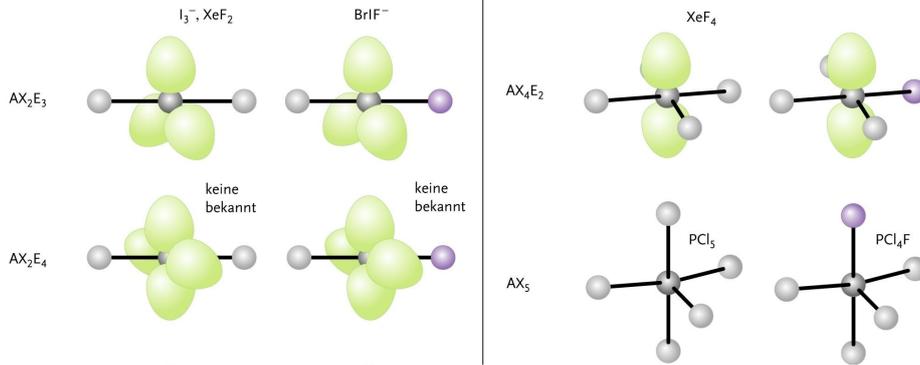
Zahl d. Elektronen-paar	Anordnung der Elektronenpaare	Zahl der bindenden Elektronenpaare	Zahl der nicht-bindenden Elektronenpaare	Formulierung	Geometrie
6	<p>oktaedrisch</p>	6	0	AX_6 (SF_6)	<p>oktaedrisch</p>
		5	1	AX_5E (IF_5)	<p>quadratisch pyramidal</p>
		4	2	AX_4E_2 (XeF_4)	<p>quadratisch planar</p>
7	<p>pentagonal bipyramidal</p>	7	0	AX_7 (IF_7)	<p>pentagonal pyramidal</p>

HO Geometrien polarer und unpolarer Moleküle

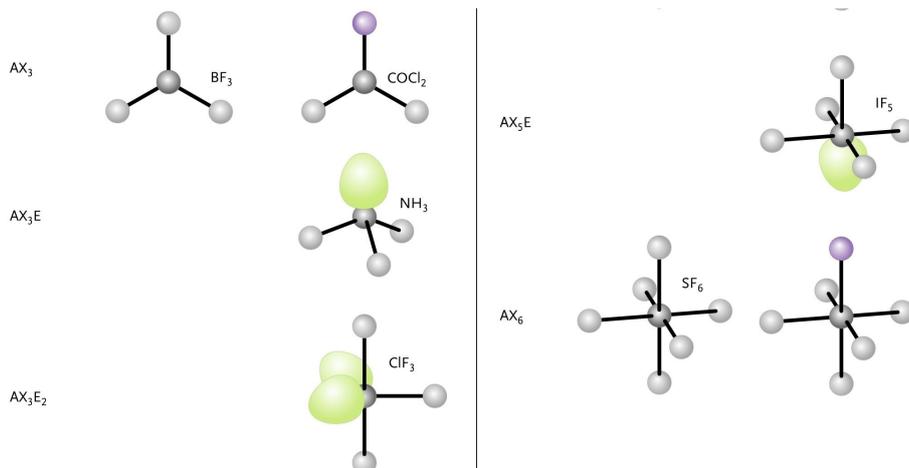


VSEPR-Typ	HO Geometrien		VSEPR-Typ	HO Geometrien	
	Unpolar	Polar		Unpolar	Polar
AX_2	<p>CO_2</p>	<p>N_2O</p>	AX_4	<p>CH_4</p>	<p>CH_3Cl</p>
AX_2E		<p>SO_2, O_3</p>		AX_4E	
AX_2E_2	<p>I_3^-, XeF_2</p>	<p>$BrIF^-$</p>			

HO Geometrien polarer und unpolarer Moleküle



HO Geometrien polarer und unpolarer Moleküle



HO: Molekülstruktur von NF_3



Sagen Sie die Form von Stickstofftrifluorid voraus (NF_3).

Anleitung.

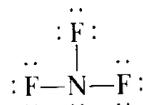
Aufgrund der Analogie von NF_3 und NH_3 Vermutung, dass es ein AX_3E Molekül ist (einziger Unterschied: Ersatz der Wasserstoffatome durch Fluoratome)

- 1) Aufzeichnen der Lewis-Struktur,
- 2) Bestimmung (aus der Tabelle) wie die Elektronenpaare um das Zentralatom (N) angeordnet sind
- 3) Ermittlung, wie viele freie Elektronenpaare es gibt
- 4) aus der Tabelle Ermittlung der Form des Moleküls.

HO: Molekülstruktur von NF_3



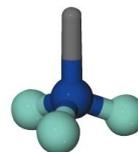
Lösung: Die Lewis-Struktur von Stickstofftrifluorid ist



Die vier Elektronenpaare und das Stickstoffatom nehmen eine Ausrichtung in die Ecken eines Tetraeders an.

Eines der Paare ist ein freies Paar

⇒ das Molekül ist trigonal-pyramidal (wie Ammoniak)



HO: Form eines einfachen Moleküls (PCl₅)

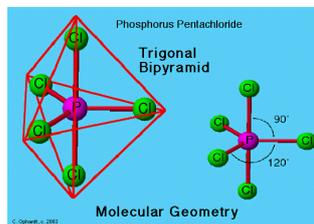


Sagen Sie die Form von Phosphorpentachlorid voraus (PCl₅).

Lewis Struktur:

P 5, Cl 7, $5+5 \cdot 7 = 40 e^-$, 20 e^- -Paare

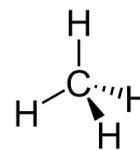
keine freien e^- -Paare, sondern erweitertes Oktett bei P
Anordnung trigonal bipyramidal



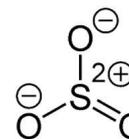
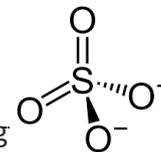
HO: Molekülgeometrien bei Einfachbindungen



- Methan CH₄ ist ein AX₄-Molekül
 - die Molekülform ist als tetraedisch vorausgesagt,
 - mit einem HCH-Winkel von 109.5°, dem Tetraederwinkel.



- Das Sulfation hat die Struktur AX₄
- Das Sulfition SO₃²⁻ hat die Struktur AX₃E
 - die Form des Ions als trigonal pyramidal vorausgesagt
 - der beim Sulfition experimentell gefundene Bindungswinkel ist nur 106°

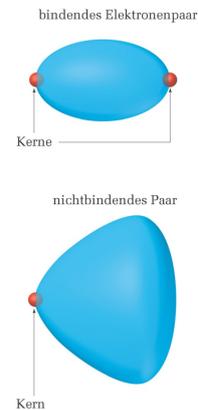


Der abstoßende Effekt einsamer Elektronenpaare



Unterscheidung bindendes \leftrightarrow nicht bindendes Elektronenpaar:

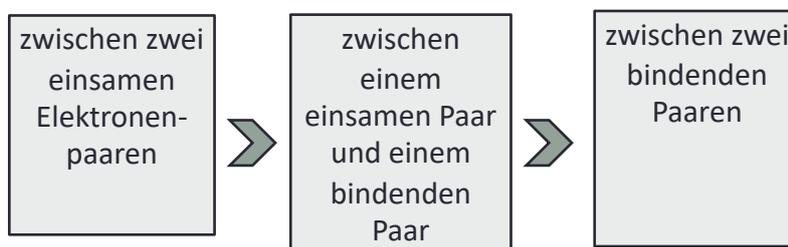
- Freie (= nicht bindende) Elektronenpaare nehmen ein größeres Volumen ein als bindende Elektronenpaare, weil sie nicht auf den Raum zwischen den beiden Atomen beschränkt sind.
- von einem freien Elektronenpaar geht eine größere Abstoßung aus



Die Rangfolge der Abstoßungsstärke



Reihenfolge der Abstoßungsstärke für Elektronenpaare:



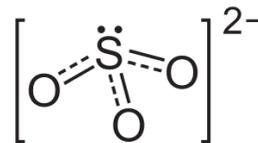
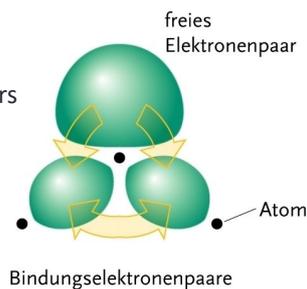
Die Rangfolge der Abstoßungsstärke



im AX₃E Sulfition ist eines der vier Elektronenpaare nichtbindend

- stärkere Abstoßung der drei bindenden Paare
- diese rücken etwas näher zusammen

der OSO-Winkel von 109.5° des regelmäßigen Tetraeders ist auf 106° reduziert.



HO Beispiel: Molekülgeometrie von Wasser (H₂O)



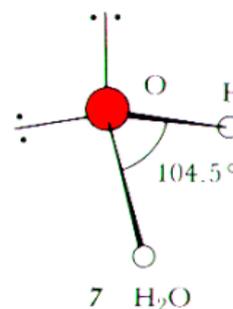
Erklären Sie die Form des Wassermoleküls (und im allgemeinen der AX₂E₂ Moleküle).

Anleitung.

Nach der Abstoßungstheorie müssen wir die Zahl der einsamen Elektronenpaare am Zentralatom abzählen und ihre Anordnung der Tabelle entnehmen

Als nächstes identifizieren wir die bindenden Paare und damit die Form der Moleküle.

Schließlich lassen wir noch die einsamen Paare auseinander wandern, wobei die Distanz zwischen den bindenden Paaren abnimmt.



HO Beispiel: Molekülgeometrie von Wasser (H₂O)



Lösung:

1. Zentrales Sauerstoffatom hat vier Elektronenpaare in tetraedrisch Anordnung.
2. In H₂O: zwei einsame Paare und zwei bindende Paare
 - gewinkeltes Molekül
 - Wegen der Abstoßung der einsamen Paare:
 - einsamen Paare wandern leicht auseinander;
 - bindende Paare nähern sich einander
 - HOH Bindungswinkel kleiner als 109.5°
 - experimentellen Wert: 104.5°

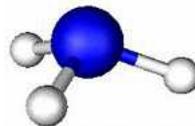
HO Beispiel: Molekülgeometrie von Ammoniak (NH₃)



Erklären Sie die Form des Ammoniak-Moleküls NH₃ (und im allgemeinen der AX₃E Moleküle).

Lewis Struktur

N 5, H 1, $5 + 3 \cdot 1 = 8 e^-$, 4 Paare



Anordnung tetraedrisch, 1 freies e⁻ Paar

Struktur AX₃E, freies e⁻-Paar stößt bindende Elektronen ab,

Winkel HNH < als tetraedrischer

HO Beispiel: Molekülgeometrie von Schwefeltetrafluorid (SF₄)



Welche Geometrie hat das Schwefeltetrafluoridmolekül ?

Anleitung.

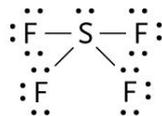
Zuerst entscheiden wir, wie viele Elektronenpaare in der Lewis-Struktur des Moleküls aufscheinen, und dann identifizieren wir sie als einsame oder bindende Paare. Schließlich bestimmen wir aus der Tabelle die Anordnung der Elektronenpaare.

HO Beispiel: Molekülgeometrie von Schwefeltetrafluorid (SF₄)



Als nächstes identifizieren wir die bindenden Paare und verformen das Molekül so, dass die einsamen Paare soweit es geht von den bindenden Paare entfernt sind. Die Molekülstruktur lesen wir aus der Tabelle ab.

Lösung: Die Lewis-Struktur von SF₄ wurde schon bestimmt



Schwefeltetrafluorid SF₄

HO Beispiel: Molekülgeometrie von Schwefeltetrafluorid (SF₄)



Das S-Atom hat fünf Elektronenpaare und das Molekül ist AX₄E. Die Paare nehmen eine trigonal-bipyramidale Anordnung ein.

Das einsame Paar kann entweder axial oder äquatorial sein, doch hat vermutlich die zweite Anordnung die geringere Energie.



HO Beispiel: Molekülgeometrie von Xenondifluorid (XeF₂)

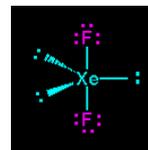


Welche Geometrie hat das Xenondifluoridmolekül ?

Lewis Struktur:

Xe 8, F 7 : $8 + 2 \cdot 7 = 22$ e⁻, 11 Paare

AXE₃ → linear, da die freien e-Paare äquatorial angeordnet sind.



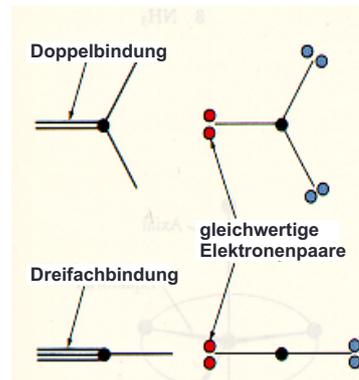
Moleküle mit Mehrfachbindungen



Doppelbindungen und Dreifachbindungen verhalten sich wie Einfachbindungen:

die Geometrie eines $X=AX_2$ Moleküls ist analog zu einem $X-AX_2$ Molekül.

die Geometrie eines $X\equiv AX$ Moleküls ist analog zu einem $X-AX$ Molekül.



HO: Moleküle mit Mehrfachbindungen

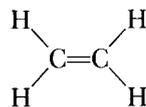


Beispiel:

Sagen Sie die Form eines Ethylenmoleküls, $CH_2=CH_2$ vorher.

Lösung:

Zuerst schreiben wir wie immer die Lewis-Struktur:

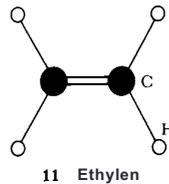


Jeder Kohlenstoff wird so behandelt, als hätte er drei Elektronenpaare, da die beiden Paare der Doppelbindungen als eine aufgefasst werden.

HO: Moleküle mit Mehrfachbindungen



Die Anordnung um jedes Kohlenstoffatom ist daher trigonal-planar. Wir sagen voraus, dass das Molekül einen HCH- und HCC-Bindungswinkel von 120° haben muss.

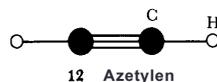


Doppelbindungen zwischen Kohlenstoffatomen resultieren immer in einer planaren Anordnung der Atome.

HO Beispiel: Molekülgeometrie von Acetylen (C_2H_2)



Schlagen Sie eine Form für das Acetylenmolekül vor: $HC\equiv CH$



Anleitung:

Die Lewis-Struktur des Moleküls ist $HC\equiv CH$.
Dreifachbindung verhält sich wie ein Elektronenpaar
jedes Kohlenstoffatom so behandeln, als hätte es zwei
Elektronenpaare (eines zum anderen C-Atom, eines zum H-Atom)

Anordnung der Elektronenpaare am C ist linear

→ Molekül ist linear

Mehrfachbindung und Resonanzstruktur



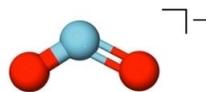
Ozon ist isoelektronisch mit Nitrit und Schwefeldioxid (AX_2E)

Wenn wir wissen, dass Ozon gewinkelt ist

⇒ auch Nitrit und Schwefeldioxid werden gewinkelt sein.



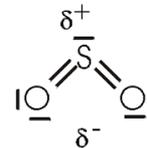
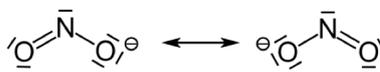
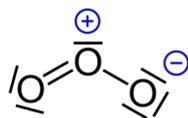
23 Ozon O_3



24 Nitrit NO_2^-



25 Schwefeldioxid SO_2



CHEMIE 1A – Thomas Prohaska



Inhalt: Einheit 4: Molekülorbitale

<http://www.unileoben.ac.at/allgchem>
thomas.prohaska@unileoben.ac.at

Bindung in zweiatomigen Molekülen



Beschreibung der Valenzbindung anhand des einfachsten Beispiels eines Moleküls: das Wasserstoffmolekül, H_2

Die Struktur eines einzelnen Wasserstoffatoms:

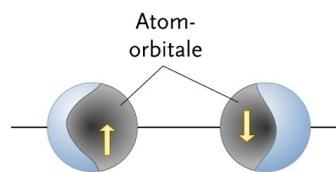
ein einzelnes Elektron in einem kugelförmigen $1s$ -Orbital, das den Kern umgibt.



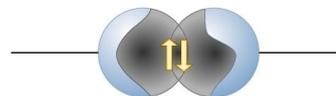
σ - Bindungen



Bei starker Annäherung zweier Wasserstoffatome



Ausbildung eines H_2 -Moleküls



Verteilung ihrer $1s$ -Elektronen und Besetzung eines einzigen Orbitals, das sich über beide Atome ausdehrt



σ - Bindungen



Die resultierende Verteilung der Elektronen (Elektronenpaar) wird eine σ - Bindung genannt.

Eine σ -Bindung besteht aus zwei Elektronen in einem Orbital und ist symmetrisch zur Verbindungsachse der beiden Kerne.

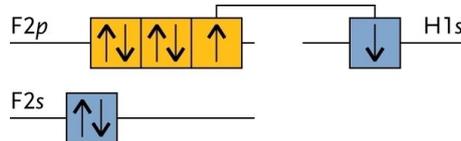
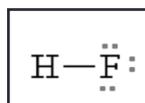
Beispiele:

Wasserstoffmolekül
Halogenwasserstoffe

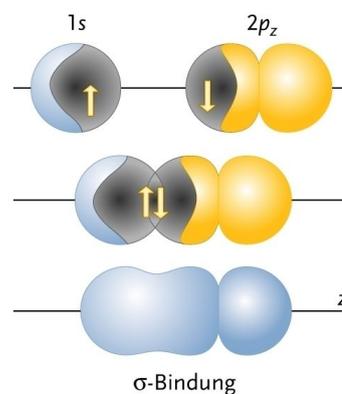
σ - Bindungen



Das Lewis-Diagramm und die Elektronenkonfiguration der Atome für HF:



33 Fluorwasserstoff HF



σ - Bindungen, 4



Elektronenkonfiguration der Atome für HF:

Das ungepaarte Elektron vom Fluoratom besetzt ein $2p_z$ -Orbital und das ungepaarte Elektron am Wasserstoffatom ein $1s$ -Orbital.

Ausbildung einer σ -Bindung durch die beiden Elektronen
⇒ Bindung als Überlappung des $2p_z$ - und des $1s$ - Orbitals vorstellbar.

Obwohl die Bindung eine kompliziertere Form als die σ - Bindung in H_2 hat wird sie ebenfalls σ - Bindung genannt.

σ - Bindungen, 5



Alle kovalenten Einfachbindungen bestehen aus einer σ - Bindung, bei der zwei Elektronen über die gebundenen Atome verteilt sind. Diese kann gebildet werden aus:

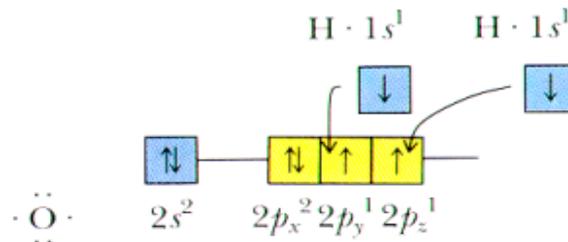
- Elektronen zweier s - Orbitale (z.B.: H_2),
- Elektronen aus einem s - Orbital und einem p - Orbital (z.B. HCl)
- Elektronen aus zwei p -Orbitalen (z.B. Cl_2)
- Auch Überlappung zwischen/mit d – Orbitalen möglich

Identifikation der Struktur eines Moleküls



Überlegen Sie, wie σ -Bindungen im Wassermolekül gebildet werden und geben Sie an, ob Sie ein lineares oder gewinkelttes Molekül erwarten.

Die Elektronenkonfigurationen der Atome sind

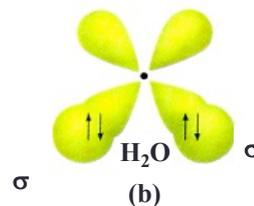
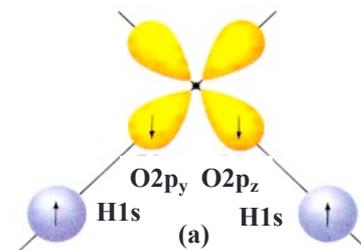


Identifikation der Struktur eines Moleküls



Sigmabindungen können durch Elektronen aus s- und p-Orbitalen gebildet werden.

Aus der Elektronenkonfiguration des H- und O-Atoms muss festgestellt werden, welche Orbitale ein Elektron enthalten.



HO Beispiel: Molekülgeometrie von Ammoniak (NH₃)



Überlegen Sie die Struktur der Bindungen im Ammoniakmolekül und diskutieren Sie die Form des Moleküls

N Valenzschale $2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$

H Valenzschale $1s^1$

Drei σ Bindungen aus Überlappung der drei $1s^1$ Orbitale des Wasserstoffs mit den drei p Orbitalen des Stickstoffs, das Molekül ist trigonal, wegen des einsamen e^- Paares trigonal pyramidal.

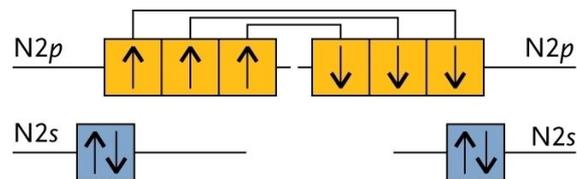
π -Bindungen



Für Moleküle, die mehrere Elektronen aus p-Orbitalen zur Ausbildung einer Bindung bereitstellen können, existiert eine andere Art der Bindung.

Beispiel: das Stickstoffmolekül N₂

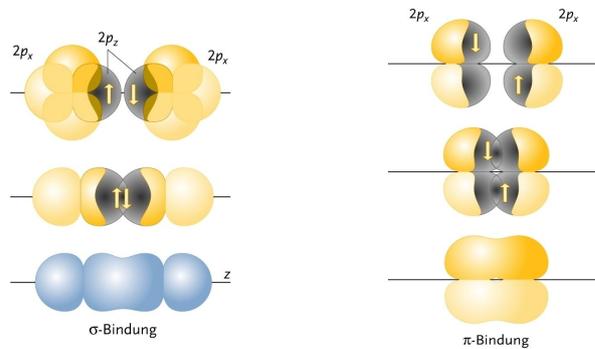
Stickstoff mit der Elektronenkonfiguration:



34 Stickstoff N₂

π -Bindungen

die drei 2p-Orbitale ragen in **drei verschiedene Raumrichtungen**
können daher nicht alle σ -Bindungen ausbilden.

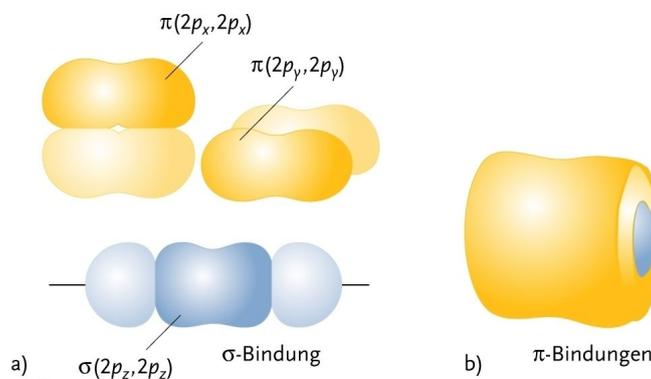


Nur das p_x Orbital ist in der Lage, eine **σ -Bindung** zu bilden
während die p_y und p_z Orbitale **π -Bindungen** ausbilden.

π -Bindungen

Beispiel: Stickstoff

insgesamt drei Bindungen im N_2 -Molekül (im Einklang mit der
Lewis-Struktur $:N \equiv N:$)



π -Bindungen



Trotz der Tatsache, dass eine π -Bindung Elektronenwolken auf beiden Seiten der Verbindungsachse hat, handelt es sich dabei um **jeweils eine** Bindung (nicht zwei !)

Eine π -Bindung ist **eine** Bindung mit **zwei** Orbital-Lappen

Eine π -Bindung besteht aus zwei Elektronen, die ein Orbital so besetzen, dass es zwei Lappen ausbildet, je einen auf den beiden Seiten der Verbindungsachse der beiden Kerne.

π -Bindungen



Beispiel: Stickstoff $\text{N}\equiv\text{N}$

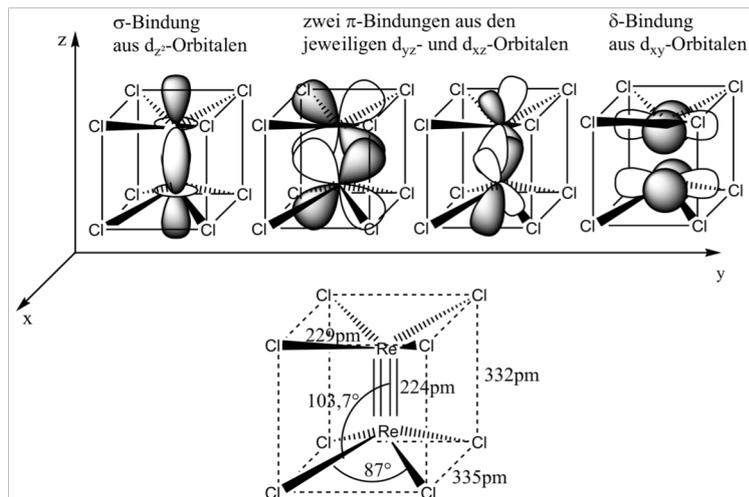
Anhand dieses Modells kann die Bindung in einem Stickstoffmolekül beschrieben werden:

- **einer σ -Bindung** (mit 2 Elektronen), die durch die Überlappung zweier p-Orbitale in der Achse der Atomkerne gebildet wird und
- **zwei π -Bindungen** (mit je 2 Elektronen) die durch die Überlappung der restlichen p-Atomorbitale der beiden Atome gebildet werden.

Mehrfachbindungen

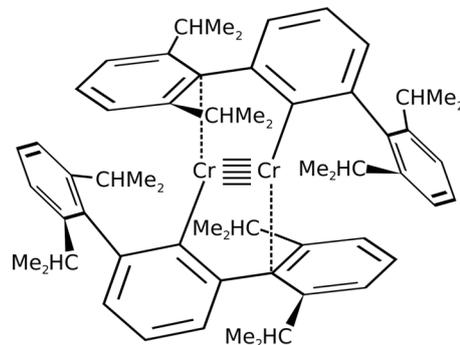
- Eine **Einfachbindung** besteht aus einem gemeinsamen Elektronenpaar, das eine σ -Bindung ausbildet.
- Eine **Doppelbindung** besteht aus zwei gemeinsamen Elektronenpaaren, die eine σ - und eine π -Bindung ausbilden.
- Eine **Dreifachbindung** besteht aus drei gemeinsamen Elektronenpaaren, die eine σ - und zwei π -Bindungen bilden.

Es gibt auch 4-fach Bindungen (sehr selten)



Octahaldirhenat-Komplexionen $\text{Re}_2\text{X}_8^{2-}$

Und sogar 5-fach Bindungen



Wurde erst 2005 von Philip Power entdeckt

Besteht aus:

einer σ -Bindung (dz^2)

zwei π -Bindungen (jeweils entartet, eine Knotenebene, dxz , dyz)

zwei δ -Bindungen (jeweils entartet, zwei Knotenebenen, dxy und dx^2-y^2)

Mehrfachbindungen

Wie geht man beim Valenzbindungsmodell zur Beschreibung der Bindung vor?

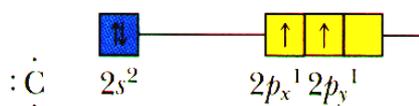
1. Identifizieren der Atomorbitale in der Valenzschale, die ungepaarte Elektronen enthalten.
2. Bildung von Elektronenpaaren, wobei die Bindungen eingeteilt werden in
 - σ -Bindungen (in der Verbindungsachse der Atomkerne)
 - π -Bindungen (außerhalb der Verbindungsachse der Kerne).

Hybridisierung



Dieses Konzept ist in der Lage die Bindungen von organischen Verbindungen zu beschreiben
(z.B.: Kohlenwasserstoffe, CH₄)

Ausgangspunkt der Überlegung:
Elektronenkonfiguration des Kohlenstoffatoms:



Mehratomige Verbindungen



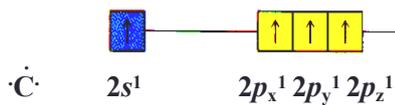
Aufgrund der Elektronenkonfiguration:

Kohlenstoff hat zwei Bindungen (aus den beiden halbvollen 2p-Orbitalen) erwarten lassen, aber nicht die Ausbildung von vier σ -Bindungen.

Die Ausbildung der vier Bindungen wäre durch einen Übergang eines Elektrons aus einem 2s-Orbital in ein höher energetisches 2p-Orbital möglich.

Das erfordert **zusätzliche Energie**.

Resultierende Elektronenkonfiguration eines bindenden C - Atoms:

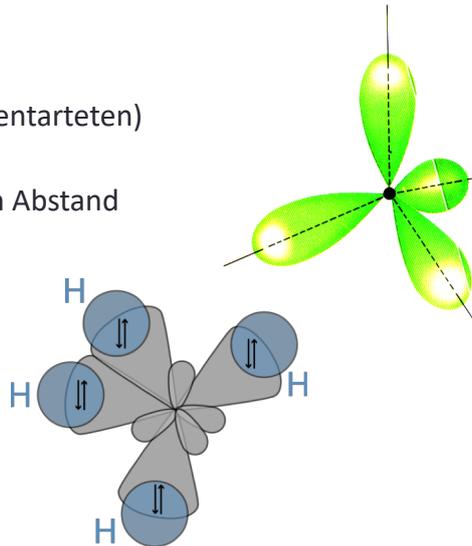


Mehratomige Verbindungen



Ein s- und drei p-Orbitale vereinigen sich zu vier energetisch gleichwertigen (=entarteten) **sp³-Hybridorbitalen**

Diese nehmen den maximalen Abstand voneinander ein.



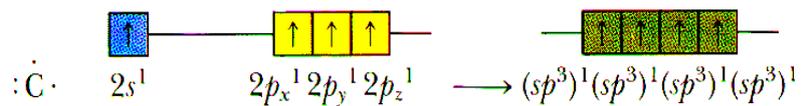
Hybridisierung von s- und p-Orbitalen



Ausbildung von vier identen Hybridorbitalen, die in die Richtung der Ecken eines Tetraeders zeigen

Bezeichnung der vier Orbitale: **sp³ Hybride**, weil sie aus einem s-Orbital und drei p-Orbitalen gebildet sind

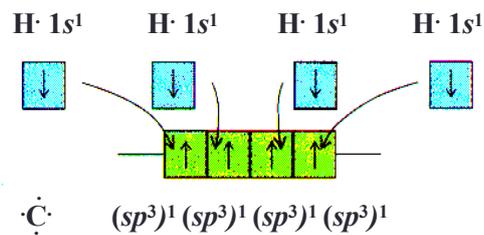
Diagramm der Elektronenkonfiguration:



Bindung im Methan



Erklärung der Bindung im Methanmolekül durch Ausbildung von sp^3 Hybridorbitalen am Kohlenstoff
(bilden Elektronenpaare mit einem Wasserstoff $1s$ -Orbital und mit diesem eine σ -Bindung):



Bindung im Methan



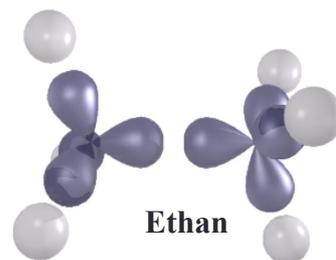
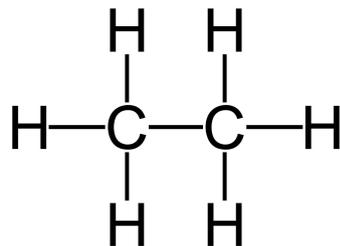
Weil die vier Hybridorbitale in die Richtung der Ecken eines Tetraeders zeigen, zeigen die σ -Bindungen auch in diese Richtungen.

Darüber hinaus sind alle vier Bindungen ident. Diese Beschreibung passt auch zu der Abstoßungstheorie und zu den experimentellen Ergebnissen.

Bindung im Ethan



Zum Methan analoge sp^3 -Hybride an den beiden Kohlenstoffen im Ethan (C_2H_6) \Rightarrow Bindungen zeigen in die vier Ecken des Tetraeders:

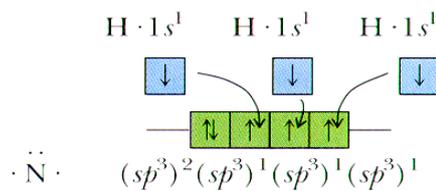


Bindung im Ammoniak



Im Gegensatz zu CH_4 ist NH_3 ein Molekül mit einem einsamen Elektronenpaar.

Die $2s^2 2p^3$ Konfiguration des Stickstoffatoms wird so behandelt, als wenn *fünf Valenzelektronen vier sp^3 Hybridorbitale besetzen*, von denen eines doppelt besetzt ist:



Bindung im Ammoniak



- Die drei Wasserstoffelektronenpaare bilden mit den drei Elektronen der drei sp^3 Hybridorbitale drei σ -Bindungen aus
- **Das einsame Elektronenpaar besetzt** genauso **ein Hybridorbitale** wie bindende Elektronen.

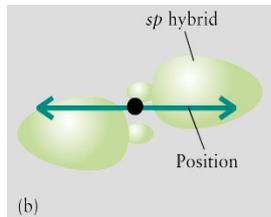
Andere Arten der Hybridisierung



Die drei wichtigsten Hybridisierungen in der Chemie sind

1. die **tetraedrische Hybridisierung**
(sp^3 Hybridisierung, Bindungswinkel 109.5°),
2. die **trigonal-planare Hybridisierung**
(sp^2 Hybridisierung, Bindungswinkel 120°) und
3. die **lineare Hybridisierung**
(sp Hybridisierung, Bindungswinkel 180°)

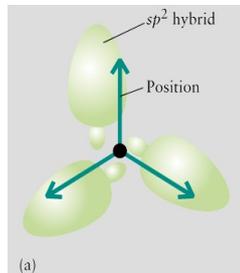
Hybridisierung und Molekülgeometrie



(b)

sp^1

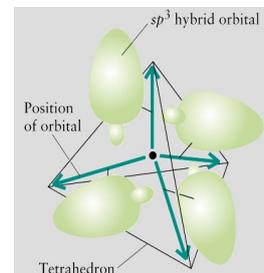
die **lineare Hybridisierung**
(sp Hybridisierung,
Bindungswinkel 180°)



(a)

sp^2

die **trigonal-planare Hybridisierung**
(sp^2 Hybridisierung,
Bindungswinkel 120°) und



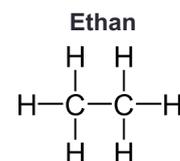
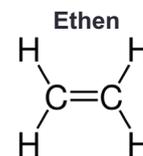
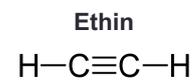
sp^3

die **tetraedrische Hybridisierung**
(sp^3 Hybridisierung,
Bindungswinkel 109.5°)

sp , sp^2 , sp^3 Hybridisierung



Hybrid Typ	Anzahl der Hybridorbitale	Räumliche Anordnung	Beispiel
sp	2	linear	$HgCl_2$, C_2H_2
sp^2	3	trigonal planar	BF_3 , C_2H_4
sp^3	4	tetraedrisch	C_2H_6



HO Auswahl eines Hybridisierungsschemas (BF₃)



Welche Hybridisierung hat das B-Atom in BF₃, in dem drei gleiche Bindungen existieren?

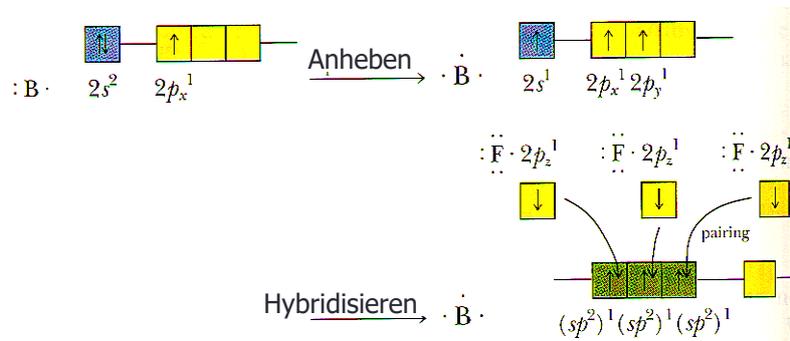
Anleitung.

- 1) Aufschreiben der Valenzelektronenkonfiguration von B im Grundzustand
- 2) Überlegung, welches Schema für die Anhebung der Elektronen nötig wäre, um zu der angegebenen Verbindung zu kommen.

HO Auswahl eines Hybridisierungsschemas (BF₃)



Hybridisierungstyp des Atoms wird gesucht, der identische Bindungen zu allen drei F-Atomen ermöglicht:

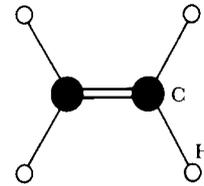


Hybridisierung und Mehrfachbindungen



Struktur des Ethylens, C_2H_4 :

- Aus dem Experiment ist bekannt,
- 1) dass alle vier H-Atome in derselben Ebene des Moleküls liegen
 - 2) dass die HCH- und CCH-Bindungswinkel 120° sind.



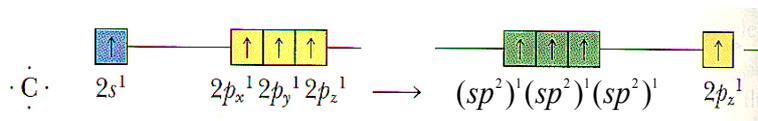
Ethylen

C-Atome sind sp^2 hybridisiert, mit einem Elektron in jedem der drei besetzten Hybridorbitale.

Hybridisierung und Mehrfachbindungen

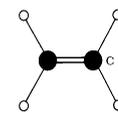


⇒ Das vierte Elektron jedes Atoms besetzt ein unhybridisiertes 2p-Orbital:



Das unhybridisierte p-Orbital liegt rechtwinklig zu der Ebene der Hybride.

Die beiden Kohlenstoffatome sind mit einer σ -Bindung aus der Überlappung eines der sp^2 -Hybridorbitale an jedem Kohlenstoffatom verbunden.

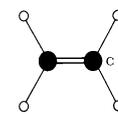
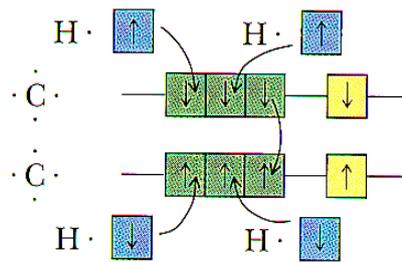


Ethylen

Hybridisierung und Mehrfachbindungen



Die Wasserstoffatome bilden σ -Bindungen mit den restlichen Lappen des sp^2 -Hybrides.

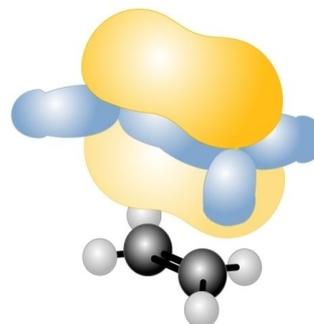
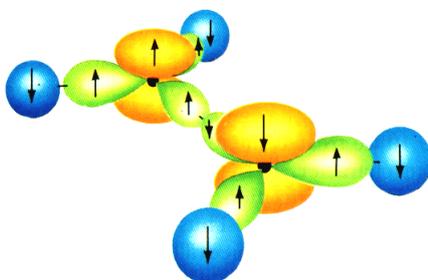


Ethylen

Hybridisierung und Mehrfachbindungen



Die Elektronen in den beiden unhybridisierten $2p$ -Orbitalen arrangieren sich paarweise und bilden eine π -Bindung:



© 2006 Wiley-VCH, Weinheim
Atkins / Chemie - einfach alles
ISBN: 3-527-31579-9 Abb-03-21

Resonanzstruktur des Benzens



Die Resonanzstruktur des Benzens (als einfachster Vertreter **aromatischer Verbindungen**) kann ebenfalls unter Annahme einer sp^2 -Hybridisierung ausgedrückt werden.

Jedes Kohlenstoffatom ist sp^2 hybridisiert (wie in Ethylen) mit einem Elektron in jedem Hybridorbital und einem Elektron in einem 2p-Orbital rechtwinklig zur Ebene der Hybride.

Resonanzstruktur des Benzens



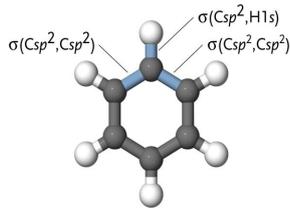
Folgende Bindungen bilden sich im Benzen-Molekül aus:

- sechs $\sigma(\text{C-C})$ -Bindungen
- sechs $\sigma(\text{C-H})$ -Bindungen aus dem H 1s-Elektronenpaar und dem Elektron im dritten Hybridorbital jedes Kohlenstoffatoms
- drei $\pi(\text{C-C})$ -Bindungen zwischen jeweils benachbarten C-Atomen

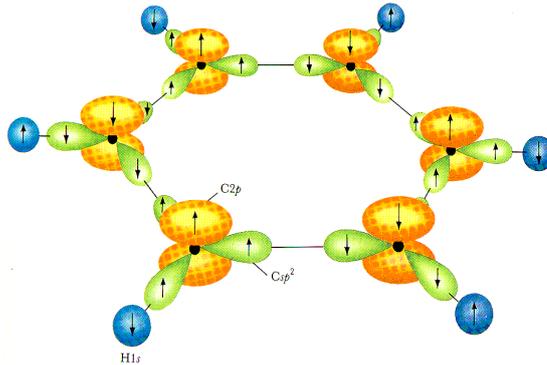
Resonanzstruktur des Benzens



Eine Resonanzstruktur („Resonanzhybrid“) ist damit keine Mischung von Atomorbitalen wie ein Hybridorbital, sondern eine **Mischung von Strukturen**.



© 2006 Wiley-VCH, Weinheim
Atkins / Chemie - einfach alles
ISBN: 3-527-31579-9 Abb-03-22

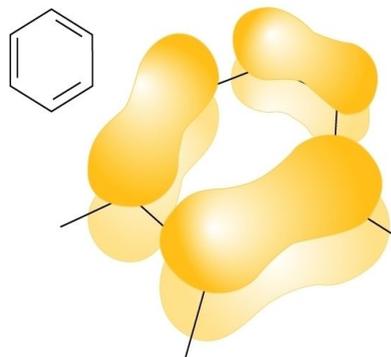


Resonanzstruktur des Benzens



Unhybridisierte 2p-Orbitale von Kohlenstoff in Benzenmolekülen können eine π -Bindung mit jedem der beiden nächsten Nachbarn eingehen

Daher sind zwei Anordnungen der π -Bindungen möglich.



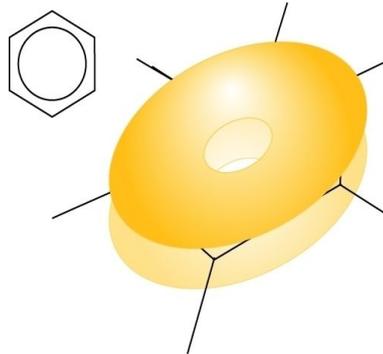
© 2006 Wiley-VCH, Weinheim
Atkins / Chemie - einfach alles
ISBN: 3-527-31579-9 Abb-03-23

Resonanzstruktur des Benzens



Die Resonanz zwischen zwei Lewis-Formeln führt zu Aufenthaltsräumen für die p-Elektronen auf beiden Seiten der Ringebene.

Es ergibt sich eine Doughnut-Struktur.



© 2006 Wiley-VCH, Weinheim
Atkins / Chemie - einfach alles
ISBN: 3-527-31579-9 Abb-03-24

Struktur des Acetylens



Ähnliche Überlegungen bei der Ermittlung der Struktur des Acetylens (= Ethin):

Lewis-Struktur: $\text{H-C}\equiv\text{C-H}$

lineare Struktur \Rightarrow C-Atome müssen **sp** hybridisiert sein.

\Rightarrow ein Elektron in jedem der **sp-Hybridorbitale**;
ein Elektron in jedem der beiden rechtwinklig angeordneten nicht hybridisierten 2p-Orbitale.

Struktur des Acetylens

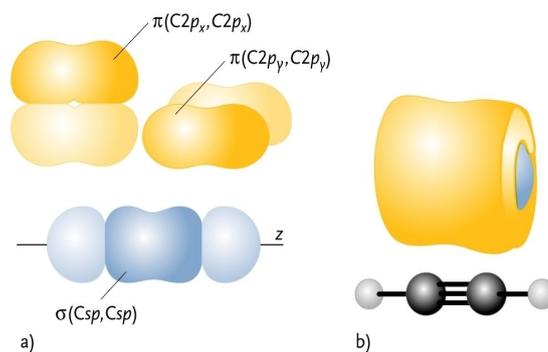


- Elektronen in einem sp-Hybridorbital an jedem Kohlenstoffatom bilden Paare und daraus **eine $\sigma(\text{C-C})$ -Bindung**.
- Elektronen in den beiden restlichen sp-Hybridorbitalen bilden mit den H 1s-Elektronen **zwei $\sigma(\text{C-H})$ -Bindungen**.
- Elektronen in den rechtwinklig angeordneten 2p-Orbitalen bilden auch Paare; die seitliche Überlappung der Orbitale führt zur Ausbildung von **zwei π -Bindungen im Winkel von 90° zueinander**.

Struktur des Acetylens



Entstehende Struktur der bindenden Orbitale:



© 2006 Wiley-VCH, Weinheim
Atkins / Chemie - einfach alles
ISBN: 3-527-31579-9 Abb-03-25

Eigenschaften von Mehrfachbindungen



Unterschiedliche **Stärke von Mehrfachbindungen**:

- C=C - Doppelbindung stärker als C-C – Einfachbindung (aber schwächer als die Summe der beiden Einfachbindungen)
- C≡C Dreifachbindung stärker als C=C – Doppelbindung (aber schwächer als die Summe von drei Einfachbindungen)

Begründung:

eine einfache Bindung ist eine σ -Bindung,
die zusätzlichen Bindungen sind π -Bindungen.

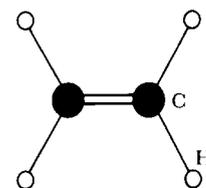
Eigenschaften von Doppelbindungen



Beispiel Kohlenstoff (gilt nicht allgemein):

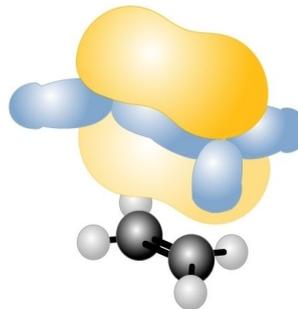
π -Bindungen ca. 84 kJ/mol schwächer als σ -Bindungen (da deren Molekülorbitale für den Zusammenhalt der Atome in weniger günstigen Positionen sind)

Eine Mehrfachbindung verhindert die freie Rotation eines Teils des Moleküls relativ zu einem anderen.



Beispiel Ethylen: Die Doppelbindung ist für die planare Struktur des Moleküls verantwortlich.

Die beiden an der Ethylen - Doppelbindung beteiligten $2p$ -Orbitale überlappen dann am besten, wenn die sp^2 -Hybridorbitale der beiden CH_2 -Gruppen in derselben Ebene liegen.



© 2006 Wiley-VCH, Weinheim
Atkins / Chemie - einfach alles
ISBN: 3-527-31579-9 Abb-03-21

Experimentelle Beobachtung:

C=C und P=O sind sehr häufig

Mehrfachbindungen zwischen Elementen der 3. und späterer Perioden sind dagegen selten.

Es gibt kaum Si=Si und P=S-Bindungen

Hybride unter Einschluss der d-Orbitale



Wenn mehr als vier Elektronenpaare am Zentralatom vorhanden sind, werden seine d-Orbitale benötigt, um das erweiterte Oktett unterzubringen.

Beispiel:

Wenn fünf Valenzelektronenpaare existieren, sodass fünf Valenzschalenorbitale benötigt werden, dann muss ein d-Orbital zusätzlich zu den vier s- und p-Orbitalen verwendet werden.

sp, sp², sp³ / dsp², dsp³, d²sp³ Hybridisierung



Hybrid Typ	Anzahl der Hybridorbitale	Räumliche Anordnung	Beispiel
sp	2	linear	HgCl ₂ , C ₂ H ₂
sp ²	3	trigonal planar	BF ₃ , C ₂ H ₄
sp ³	4	tetraedrisch	CH ₄
dsp ²	4	quadratisch planar	PtCl ₄ ²⁻
dsp ³	5	trigonal-bipyramidal	VCl ₅ ⁻
d ² sp ³	6	oktaedrisch	TiF ₆ ²⁻

HO: Ausbildung von Bindungen mit d-Orbitalen



Welche Art von Hybridisierung muss vorliegen, um die Bindung in Phosphorpentafluorid, PF_5 , mit den Valenzschalenatomdiagrammen zu beschreiben?

Anleitung.

- 1) Zeichnen der Valenzelektronenkonfiguration des Phosphoratoms im Grundzustand
- 2) für Phosphor müssen d-Orbitale verwendet werden, wir zeichnen daher auch diese (leeren) Orbitale.
- 3) Verschiebung eines Elektrons, so dass das Phosphoratom fünf ungepaarte Elektronen bekommt.
- 4) Hybridisierung aller **besetzten Orbitale** führt zu Hybridorbitalen einheitlicher Energie
- 5) Elektronen aus jedem hybridisierten Orbital bilden eine σ -Bindung mit einem Elektron aus dem 2p-Orbital jedes Fluoratoms.

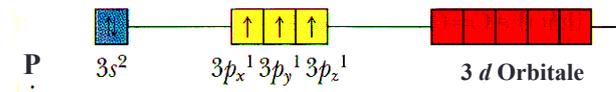
C:\temp\skr08\skr09c.ppt

© W. Wegscheider, Leoben 1995

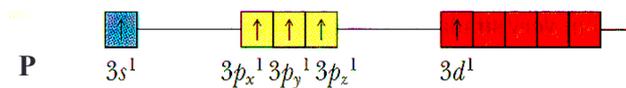
HO: Ausbildung von Bindungen mit d-Orbitalen



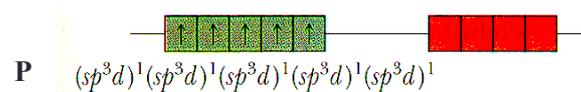
Lösung: Die Elektronenkonfiguration der Valenzschale im Grundzustand des Phosphoratoms ist



das Atom mit dem verschobenen Elektron (mit 5 ungepaarten Elektronen) ist



als nächstes hybridisieren wir die besetzten Orbitale.



C:\temp\skr08\skr09c.ppt

© W. Wegscheider, Leoben 1995

HO: Ausbildung von Bindungen mit d-Orbitalen



Zum Schluss ordnen wir ein Fluor 2p-Elektron mit jedem ungepaarten Hybrid Elektron an

Die fünf F 2p-Orbitale überlappen mit den fünf Hybriden und ergeben fünf $\sigma(\text{Psp}^3\text{d}, \text{F}2\text{p})$ -Bindungen.

Die entstehende Struktur ist trigonal-bipyramidal.

Jedes Fluoratom in PF_5 wurde so behandelt, als hätte es einen reinen 2p-Charakter. Es ist aber sehr wahrscheinlich, dass auch die Elektronenorbitale der Bindungspartner (hier: F) hybridisiert sind.

Molekülorbitale



Molekülorbitaltheorie: Elektronen besetzen genau definierte Orbitale, die sich über das gesamte Molekül verteilen.

Ein **Molekülorbital** ist ein Orbital, das sich über alle Atome im Molekül verteilt.

Die Form eines Molekülorbitals gibt den wahrscheinlichen Aufenthaltsort eines Elektrons an.

Molekülorbitale



Die Erweiterung des Orbitalkonzepts auf Orbitale, die sich auf mehrere Kerne ausdehnen, ist das zentrale Konzept der modernen Bindungstheorie

Es gilt:

- Kovalente Bindungen bestehen aus zwei paarweise angeordneten Elektronen.
- Molekülorbitale sind mit (maximal) zwei Elektronen besetzt (von Lewis postuliert, und ist die direkte Konsequenz des Pauli-Prinzips)
- Wie bei Atomorbitalen: Elektronen müssen in den Molekülorbitalen paarigen Spin (antiparallele Spins) haben

Molekülorbitale zweiatomiger Moleküle



Das Molekülorbital bildet sich durch die Überlappung von Atomorbitalen.

- aus zwei s-Atomorbitalen \Rightarrow Ausbildung eines σ -Orbitals
- aus zwei p-Orbitalen (die in Richtung des jeweils anderen Atoms liegen) \Rightarrow Ausbildung eines σ -Orbitals
- aus zwei p-Orbitalen, die nicht in der Bindungsachse liegen \Rightarrow Bildung eines π -Orbitals

Bei Besetzung der Orbitale mit zwei Elektronen bildet sich jeweils eine σ - oder π -Bindung aus.

Molekülorbitale zweiatomiger Moleküle



Die Molekülorbital-Theorie führt das wichtige Konzept von bindenden und antibindenden Orbitalen ein:

- Ein **bindendes Orbital** ist ein Molekülorbital, das bei Besetzung mit Elektronen die Energie des Moleküls relativ zu jener der getrennten Atome **erniedrigt** (günstigere Energie)
- Ein **antibindendes Orbital** ist ein Molekülorbital, das bei Besetzung mit Elektronen die Energie des Moleküls relativ zu jener der getrennten Atome **erhöht** (ungünstigere Energie)

Molekülorbitale zweiatomiger Moleküle



Entsprechend der Molekülorbitaltheorie bilden sich bei Überlappung zweier Atomorbitale zwei Molekülorbitale: dem bindenden σ - und dem antibindenden σ^* - Orbital.

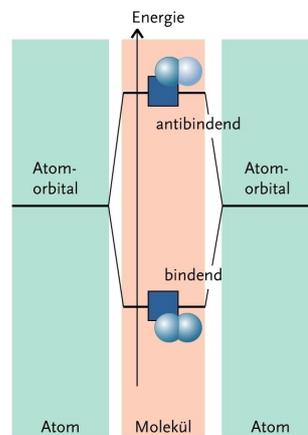
- Ein besetztes bindendes σ -Orbital entspricht einer σ - Bindung wie bei der Valenzbindungstheorie.
- Ein Elektron in einem bindenden σ -Orbital trägt zur Erniedrigung der Energie des Moleküls und zur Bindung bei.
- Die Besetzung eines antibindenden σ^* -Orbital trägt zur Erhöhung der Gesamtenergie des Molekül bei und schwächt die zuvor ausgebildete(n) σ -Bindung(en).

Energiediagramme der Molekülorbitale



Die relativen Energien aller beteiligten Orbitale werden in einem **Molekülorbital-Energiediagramm** dargestellt.

Die Bildung eines bindenden Molekülorbitals **stabilisiert** das Molekül.



Der Energiegewinn ist ungefähr gleich groß wie der **Energieaufwand** (= die Destabilisierung) durch ein antibindendes Molekülorbital.

Besetzung der Molekülorbitale



Das Aufbauprinzip (wie bei Atomorbitalen) ist auch für Molekülorbitale verwendbar!

Beispiel:

In H_2 verschmelzen die beiden $1s$ -Atomorbitale unter Ausbildung von zwei Molekülorbitalen.

bindendes Orbital: σ_{1s}

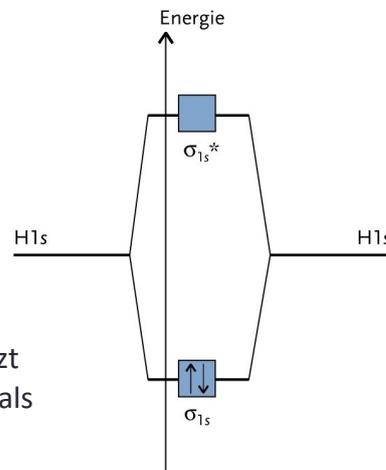
antibindendes Orbital: σ_{1s}^*

($1s$ ist das anfängliche Atomorbital, aus dem die Molekülorbitale gebildet wurden)

Besetzung der Molekülorbitale



Beide Elektronen besetzen
das bindende Orbital
⇒ resultierende
Konfiguration ist σ_{1s}^2 .



Nur das bindende Orbital ist besetzt
⇒ Energie des Moleküls niedriger als
jene der separaten H-Atome

⇒ H_2 existiert daher als Molekül.

Besetzung der Molekülorbitale



Energieniveau-Diagramm für He_2 : ähnlich wie jenes für H_2

He_2 besitzt vier Elektronen statt zwei.

Verwendung des Aufbauprinzips zur Bestimmung des
Nettobindungseffekts

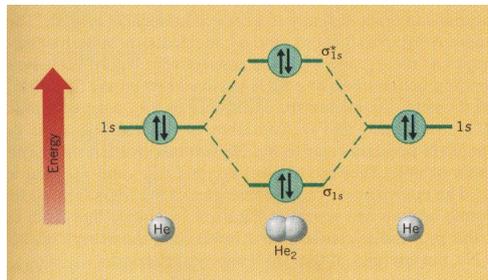
Zwei Elektronen besetzen das σ_{1s} - MO (⇒ ist damit voll).

Die restlichen zwei müssen das σ_{1s}^* - Orbital besetzen.

Besetzung der Molekülorbitale



Konfiguration von He_2 : $\sigma_{1s}^2 \sigma_{1s}^{*2}$



Der bindende Effekt von σ_{1s}^2 wird durch den antibindenden Effekt von σ_{1s}^{*2} aufgehoben.

➡ keine Nettobindung in He_2 (existiert nicht als stabile Spezies)

Vorgehensweise für zweiatomige Moleküle



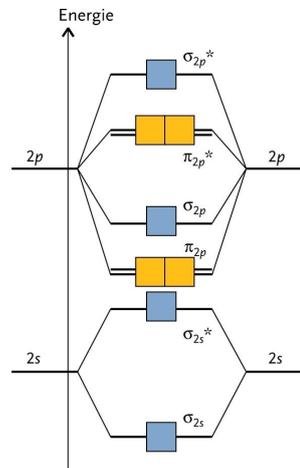
1. Ausgangspunkt: Atome, die an der jeweiligen Bindung beteiligt sind, im Grundzustand
2. Feststellen, welche Atomorbitale zur Bildung von Molekülorbitalen verfügbar sind (alle Orbitale der Valenzschale werden berücksichtigt)
3. Aus allen Atomorbitalen der Valenzschale werden jeweils bindende und ein antibindende Orbitale konstruiert (ohne deren Besetzung mit Elektronen zu berücksichtigen).
4. Anordnen der Valenzelektronen in den Molekülorbitalen nach dem Aufbauprinzip.

Aufbau der Molekülorbitale



Typisches entstehendes Energie-
diagramm für ein zweiatomiges
Element der 2. Periode

Li₂ bis N₂

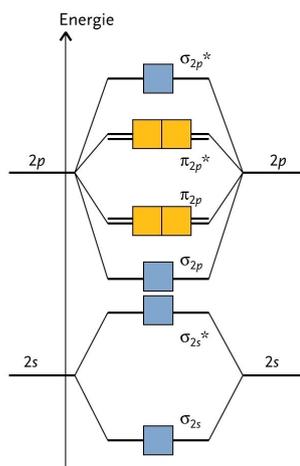


Aufbau der Molekülorbitale, 6



Typisches entstehendes Energie-
diagramm für ein zweiatomiges
Element der 2. Periode

O₂ bis F₂



Aufbau der Molekülorbitale



	starke 2s-2p-Wechselwirkung			geringe 2s-2p-Wechselwirkung		
	B ₂	C ₂	N ₂	O ₂	F ₂	Ne ₂
σ_{2p}^*						
π_{2p}^*						
σ_{2p}						
π_{2p}						
σ_{2s}^*						
σ_{2s}						
Bindungsordnung	1	2	3	2	1	0
Bindungsenthalpie (kJ/mol)	290	620	941	495	155	—
Bindungslänge (Å)	1,59	1,31	1,10	1,21	1,43	—
magnetisches Verhalten	paramagnetisch	diamagnetisch	diamagnetisch	paramagnetisch	diamagnetisch	—

HO: Elektronenkonfigurationen und Bindungsordnung



Beispiel:

Besetzung der Molekülorbitale für Stickstoff

Stickstoff gehört zur Gruppe V, so dass jedes Atom fünf Valenzelektronen beisteuert.

Anleitung:

Molekülorbitale werden aus den vorhandenen Atomorbitalen konstruiert.

Besetzung der Elektronenkonfigurationen im Grundzustand der Moleküle nach dem Aufbauprinzip

Verteilung von zehn Elektronen auf Molekülorbitale:

- Zwei Elektronen im σ_{2s} -Orbital, die nächsten zwei im σ_{2s}^* -Orbital.
- nächstes zu besetzendes Orbital: σ_{2p} -Orbital (zwei Elektronen)
- nächste zu besetzende Orbitale: die beiden π_{2p} -Orbitale (vier Elektronen)

Die Konfiguration im Grundzustand ist daher



Molekülorbitalbeschreibung von N_2 :



formal ganz anders als die Lewis-Beschreibung $:\text{N}\equiv\text{N}:$

Trotzdem sehr ähnlich in der Gesamtaussage:

Begriff der **Bindungsordnung**:

Die Bindungsordnung ist die Anzahl der Bindungen, die übrig bleibt nach Berücksichtigung des Effekts der anti-bindenden Besetzungen

$$\text{Bindungsordnung} = 1/2 * (B - A)$$

B ... Zahl der Elektronen in bindenden Molekülorbitalen und
A ... Zahl der Elektronen in antibindenden Molekülorbitalen.

⇒ Diese Definition ist eine Erweiterung der bisherigen, bei der nur gemeinsame Elektronenpaare gezählt wurden.

Beispiel:

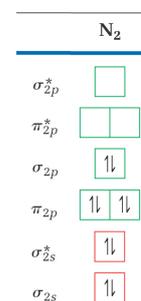
Bindungsordnung von N_2 :

8 Elektronen in bindenden Orbitalen und
2 in antibindenden Orbitalen, sodass:

$$\text{Bindungsordnung} = 1/2 * (8 - 2) = 3$$

⇒ Bindungsordnung von N_2 ist drei

3 Bindungen zwischen den Stickstoffatomen
in Übereinstimmung mit der Lewis-Struktur



HO Bestimmung der Elektronenkonfigurationen von 2-atomigen Molekülen der 2. Periode



Bestimmen Sie die Elektronenkonfiguration des Fluormoleküls und berechnen Sie seine Bindungsordnung.

Anleitung.

Die Lewisstruktur von F_2 ist F-F, sodass wir erwarten können, dass die Bindungsordnung 1 ist.

Um diese formal zu berechnen, müssen wir die Zahl der Elektronen in bindenden und antibindenden Orbitalen des Moleküls kennen.

Daher verwenden wir zuerst das Aufbauprinzip um die $2 \cdot 7 = 14$ Valenzelektronen im Energieniveauschema unterzubringen.

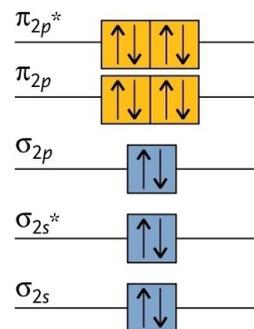
Dann berechnen wir die Bindungsordnung aus dieser Konfiguration.

HO: Bestimmung der Elektronenkonfigurationen von 2-atomigen Molekülen der 2. Periode, 2



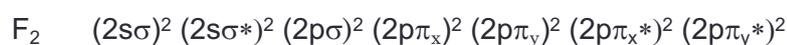
Lösung: Die ersten 10 Elektronen wiederholen die N_2 -Konfiguration

Die restlichen vier können die beiden antibindenden π_{2p}^* Orbitale besetzen



Die Konfiguration ist daher

46 Fluor F_2



HO: Bestimmung der Elektronenkonfigurationen von 2-atomigen Molekülen der 2. Periode, 3



Die Bindungsordnung ist :

$$\text{Bindungsordnung} = 1/2 * \{(2+2+4) - (2+4)\} = 1$$

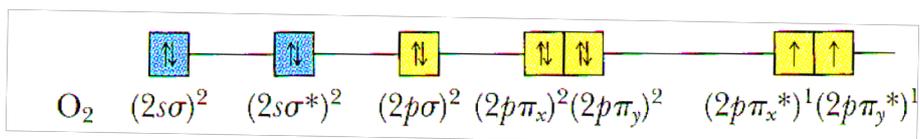
Daher ist F_2 ein einfach gebundenes Molekül und dies ist im Einklang mit der Lewis-Struktur.

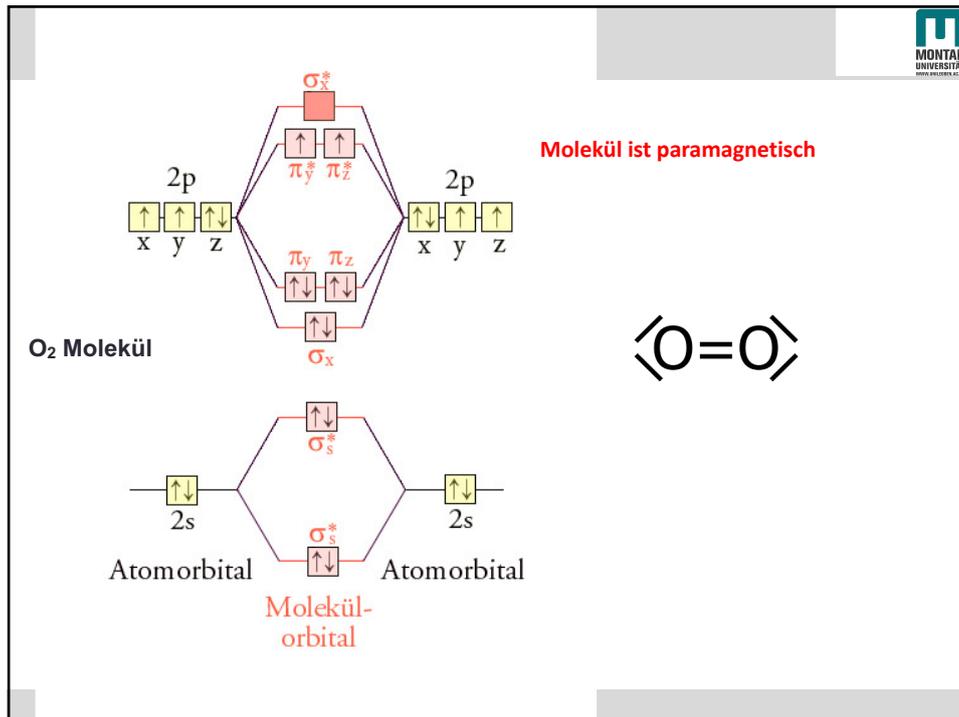
Erklärung des Paramagnetismus des Sauerstoffes



nach der Molekülorbitaltheorie (nicht erklärbar nach der Lewis-Theorie):

- Bestimmung der Konfiguration von O_2 durch Verteilung seiner 12 Valenzelektronen auf die Molekülorbitale (erste 10 Elektronen analog zur N_2 -Konfiguration)
- Nach der Hund'schen Regel besetzen die letzten beiden Elektronen die beiden einzelnen $2p\pi^*$ Orbitale mit parallelem Spin.
- Die Konfiguration ist daher:





HO Erklärung des Paramagnetismus des Sauerstoffes



Charakteristika dieser Elektronenkonfiguration
 Spins der letzten beiden Elektronen nicht gepaart
 (ihre Magnetfelder heben sich nicht auf)

➔ Molekül ist paramagnetisch (genauso wie beobachtet)

Bindungsordnung von O₂ = $1/2 * \{(2+2+4) - (2+1+1)\} = 2$

Wert der Bindungsordnung entspricht der Lewis-Struktur O=O

Lewis-Struktur drückt nicht aus, dass die Doppelbindung eigentlich aus einer σ -Bindung plus 2 halben π -Bindungen besteht (Molekül mit zwei ungepaarten Elektronen).

Orbitale in mehratomigen Molekülen



Die Bildung folgt denselben Prinzipien wie bei den 2-atomigen Molekülen, mit einem Unterschied:

Delokalisierte Molekülorbitale verteilen sich jetzt auf alle Atome im Molekül.

Ein Elektronenpaar, das ein bindendes Orbital besetzt, trägt zur Bindung des gesamten Moleküls bei, nicht nur zur Bindung eines Paares von Atomen.

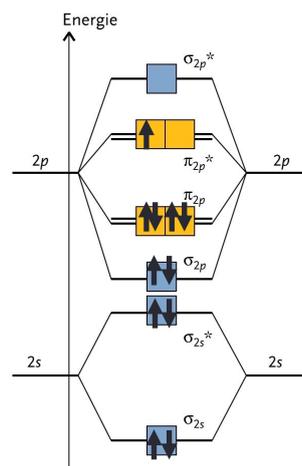
Das erklärt sehr gut die Existenz normaler Moleküle wie auch jene von Elektronenmangelverbindungen.

HO Aufbau der Molekülorbitale



- Zeichnen Sie das MO Energieschema für das NO Molekül.
- Ist dieses Molekül stabil?
- Ist dieses Molekül para- oder diamagnetisch?
- Was ist die Bindungsordnung?
- Zeichnen Sie die Lewis Strukturformel unter Berücksichtigung der mesomeren Grenzformen!

N: 5e-
O: 6e-
Bindungsordnung:
 $\frac{1}{2} (8 - 3) = 5/2 = 2,5$

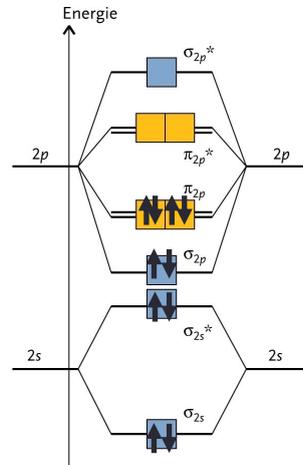


HO Aufbau der Molekülorbitale



- Zeichnen Sie das MO Energieschema für das CO Molekül.
- Ist dieses Molekül stabil?
- Ist dieses Molekül para- oder diamagnetisch?
- Was ist die Bindungsordnung?
- Zeichnen Sie die Lewis Strukturformel unter Berücksichtigung der mesomeren Grenzformen!

C: 4e-
 O: 6e-
 Bindungsordnung:
 $\frac{1}{2} (8 - 2) = 6/2 = 3$



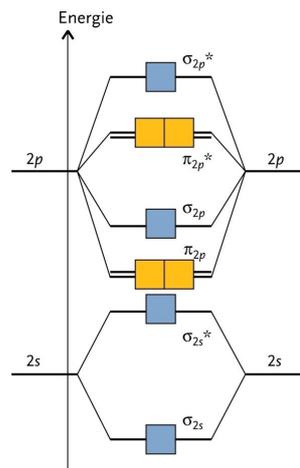
MO Orbitale der 2-atomigen Moleküle



Zweiatomige Moleküle mit der Abfolge der Energie der Molekülorbitale

$$\sigma s < \sigma s^* < \pi p < \sigma p < \pi p^* < \sigma p^*$$

- $\text{Li}_2, \text{Be}_2, \text{B}_2, \text{C}_2, \text{N}_2, \text{CN}^-$,
- XeF, XeF^+ (Überlappung der 5s (Xe) mit 2s (F) und 5p (Xe) mit 2p (F) Orbitalen!)

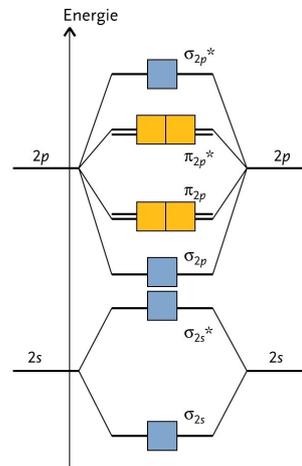


MO Orbitale der 2-atomigen Moleküle

Zweiatomige Moleküle mit der Abfolge der Energie der Molekülorbitale

$$\sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \sigma_{2p} < \pi_{2p} < \pi_{2p}^* < \sigma_{2p}^*$$

- $O_2, F_2, Ne_2, NO, NO^+, CO$





Montanuniversität Leoben > Universität > Lehrstühle/Institute

<http://www.unileoben.ac.at/allgchem>
thomas.prohaska@unileoben.ac.at

Heutiges Thema:
Gehaltsmaße und Konzentration

GEHALTSGRÖßEN

GEHALTSGRÖSSE

definiert den **Gehalt** eines **Stoffes** in einem **Gemisch** über
Die Gehaltsgrößen

- Volumen V [m^3]
- Stoffmenge n [mol]
- Masse m [kg]

Umrechnen von m in n über M :
$$M = \frac{m}{n} \text{ [g/mol]}$$

Umrechnen von m in V über ρ :
$$\rho = \frac{m}{V} \text{ [g/mL]}$$

BEISPIEL 1



- Berechnen Sie die Masse von 0,100 L einer Lösung, die eine Dichte von 1,10 g/mL hat.

BEISPIEL 2



- Berechnen Sie die Stoffmenge von 20 g NaCl.

- **GEHALT:** gibt die Menge eines Stoffes in einem Gemisch an
- **ANTEIL:** Größe einer Komponente in Bezug auf die Summe der gleichen Größe aller Komponenten
Massenanteil, Stoffmengenanteil, Volumenanteil
- **KONZENTRATION:** Größe einer Komponente in Bezug auf das Endvolumen der Mischung
Massenkonzentration, Stoffmengenkonzentration, Volumenkonzentration
- **VERHÄLTNIS:** Größe einer Komponente in Bezug auf die gleiche Größe einer zu benennenden anderen Komponente
Massenverhältnis, Stoffmengenverhältnis, Volumenverhältnis
Ausnahme: **Molalität** (Bezug auf die Masse des Lösungsmittels)

- **ANTEIL:** Größe einer Komponente in Bezug auf die Summe der gleichen Größe aller Komponenten

- Massenanteil w [g/g]
(mass fraction)

$$w(a) = \frac{m_a}{\sum m_i}$$

- Stoffmengenanteil x [mol/mol]
(amount-of-substance fraction)

$$x(a) = \frac{n_a}{\sum n_i}$$

- Volumenanteil φ [L/L]
(volume fraction)

$$\varphi(a) = \frac{V_a}{\sum V_i}$$

(Anmerkung: bezieht sich auf die Volumina VOR dem Mischen)

ANTEIL



- Der Zahlenwert liegt zwischen 0 und 1

Der Anteil kann auch angegeben werden in:

- Prozent (%) als 1 Teil pro 100
- Promille (‰) als 1 Teil pro 1000
- ppm als 1 Teil von 1 000 000 (Million) - (part per million)
- ppb als 1 Teil von 1 000 000 000 (Milliarde) - (part per billion)
- ppt als 1 Teil von 1 000 000 000 000 (Billion) - (part per trillion)
- ppq als 1 Teil von 1 000 000 000 000 000 (Billiarde) – (part per quadrillion)

Die IUPAC empfiehlt diese Schreibweisen NICHT zu verwenden!

KONZENTRATION



- **KONZENTRATION:** Größe einer Komponente in Bezug auf das Endvolumen der Mischung

- Massenkonzentration β [g/L]
(mass concentration)

$$\beta(a) = \frac{m_a}{V_{\text{Gemisch}}}$$

- (Stoffmengen)konzentration c [mol/L]
(amount-of-substance concentration)

$$c(a) = \frac{n_a}{V_{\text{Gemisch}}}$$

- Volumenkonzentration σ [L/L]
(volume concentration)

$$\sigma(a) = \frac{V_a}{V_{\text{Gemisch}}}$$

(Anmerkung: bezieht sich auf die Volumina NACH dem Mischen)

VERHÄLTNIS



▪ **VERHÄLTNIS:** Größe einer Komponente in Bezug auf die gleiche Größe einer zu benennenden anderen Komponente

- Massenverhältnis ζ [g/g]
(mass ratio)

$$\zeta(a) = \frac{m_a}{m_b}$$

- (Stoffmengen)verhältnis R [mol/mol]
(amount-of-substance ratio)

$$R(a) = \frac{n_a}{n_b}$$

- Volumenverhältnis ψ [L/L]
(volume ratio)

$$\psi(a) = \frac{V_a}{V_b}$$

(Anmerkung: bezieht sich auf die Volumina VOR dem Mischen)

MOLALITÄT



- Molalität b [mol/kg (Lösungsmittel)]
(molality)

$$b(a) = \frac{n_a}{m_{\text{Lösungsmittel}}}$$

(Anmerkung: bezieht sich auf die Stoffmenge eines Stoffes pro kg Lösungsmittel)

Die Molalität b benötigt man als Gehaltsangabe, wenn die Temperatur nicht konstant ist (Das Volumen bei den Konzentrationsangaben ändert sich mit der Temperatur)

BEISPIEL 3a



Berechnen Sie den Stoffmengenanteil von Saccharose ($C_{12}H_{22}O_{11}$) in einer Lösung, die durch Auflösen von 5.00 g Saccharose in 100.0 g Wasser hergestellt wurde.

Lösungsansatz:

BEISPIEL 3b



Berechnen Sie die Stoffmenge an NaOH in einem Volumen von 25.00 ml einer NaOH(aq) Lösung mit $c = 0,150 \text{ mol/L}$?

Lösungsansatz:

BEISPIEL 4



In 100 g einer CrNi 18-8 Stahllegierung befinden sich zusätzlich zu Eisen 0,346 mol Chrom und 0,137 mol Nickel. Berechnen Sie den Massenanteil von Chrom und Nickel in dieser Legierung.

Lösungsansatz:

BEISPIEL 5



Welche Stoffmengenkonzentration an K^+ haben Sie in einer Kaliumsulfat-Lösung, die einen Massenanteil $w(K_2SO_4)$ an 0.030 hat? Dichte der Lösung $\rho = 1,06 \text{ g/mL}$

Lösungsansatz:

VERDÜNNUNGEN



- Bei Verdünnungen verändert sich die Konzentration der Lösung, aber die darin enthaltene Stoffmenge des gelösten Stoffes bleibt gleich!

Daher gilt $n(a)_1 = n(a)_2$

Und mit $c = n/V \Rightarrow n = c \times V$ gilt somit bei Verdünnungen:

$$c(a)_1 \times V_1 = c(a)_2 \times V_2$$

BEISPIEL 6



Wieviel Wasser müssen Sie zu 100 mL einer H_2SO_4 mit $\beta = 0,05$ g/mL hinzufügen, um eine Lösung zu erhalten, die $c = 0.050$ mol/L hat?

Lösungsansatz:

BEISPIEL 7



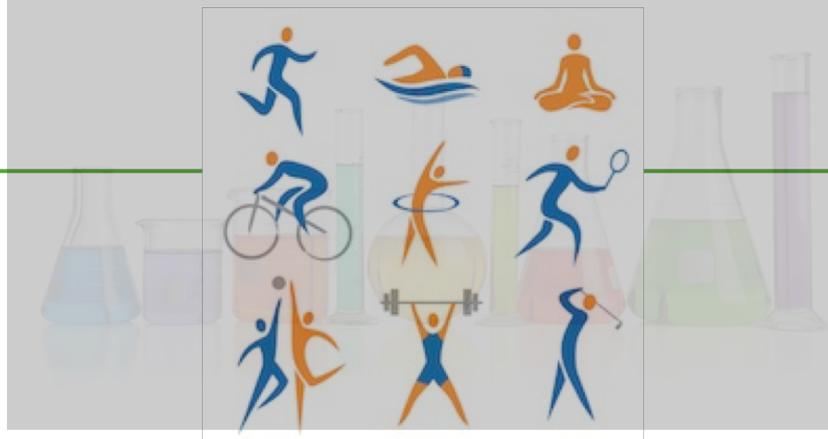
Wieviel Wasser müssen Sie aus 100 mL einer NaCl-Lösung mit $c = 0.100 \text{ mol/L}$ entfernen, um eine Lösung zu erhalten, die $c = 0.150 \text{ mol/L}$ hat?

Lösungsansatz:

Aktivität



<https://fbr.io/mmqqq>



- Die Aktivität eines Stoffes ist eine thermodynamische Größe zur Beschreibung realer Mischungen.
- Die Aktivität eines Stoffes beschreibt seine **„effektive Konzentration“**, das heißt, welcher Anteil der Teilchen wirksam ist, und berücksichtigt gegenseitige Wechselwirkungen. (z.B. Coulomb WW; Wasserstoffbrückenbindungen; Van der Waals Kräfte...)
- Sämtliche analytische Messungen ergeben die Aktivität und nicht die analytische Konzentration. (z.B. Leitfähigkeit; Glaselektrode;)
- Die Aktivität einer reinen Substanz im Standardzustand ist 1.

1. Erhalt einer **dimensionslosen Größe** durch Bezug auf eine Standardgröße
2. Berücksichtigung **gegenseitiger Wechselwirkungen**

Aktivität (Gase)



Für Gase:

1. Dimensionslosigkeit:

Der Gasdruck wird bezogen auf den Standardzustand (1,013 bar, früher 1atm):

$$f = p/p^0 = p/1,013 \text{ bar}$$

(gilt, wenn keine Wechselwirkungen vorhanden sind – ideales Gas)

2. Berücksichtigung von Wechselwirkungen

(reales Gas)

$$f = \phi * (p/p^0);$$

wobei ϕ = Fugazitätskoeffizient, der die entsprechenden Wechselwirkungen berücksichtigt.

Aktivität (Lösungen)



Für Lösungen:

1. Dimensionslosigkeit:

Als Standardzustand gilt eine Lösung mit einer Konzentration (c) von c^0 (Sprich: "C-Standard") = 1 mol/l (ideales Verhalten vorausgesetzt = keine Wechselwirkungen).

$$a = c/c^0 = c/(1 \text{ mol/L})$$

2. Berücksichtigung von Wechselwirkungen

(reale Lösungen)

$$a = \gamma * (c/c^0);$$

wobei γ = Aktivitätskoeffizient, der die entsprechenden Wechselwirkungen berücksichtigt

Aktivität (Elektrolytlösungen)



- Die Aktivität von Feststoffen ist (z.B. bei Lösungsreaktionen (Bodenkörper)) gleich 1.
- ab einer Konzentration von 0,00001 mol/L verschwinden die WW (ab einer Konzentration von $< 0,001$ mol/L kann man in sehr guter Annäherung die Konzentration verwenden

Aktivitätskoeffizient γ wurde als rein empirische Größe für starke Elektrolyten eingeführt



Gilbert Newton Lewis 1875 - 1946

Aktivität (Lösungen)



Für γ gilt:

- γ ist eine dimensionslose Konstante oder hat bereits den Faktor $1/c^0$ implementiert und hat demnach die Dimension [L/mol].
- γ korrigiert die Abweichungen vom idealen Verhalten.
- γ liegt zwischen 0 und 1. (kann bei sehr hohen Elektrolytkonzentrationen auch >1 sein)
- γ ist abhängig von der Ionenkonzentration und der Ionenladung aller in der Lösung vorkommenden Ionen:

Aktivität (Lösungen)



Für γ gilt:

- γ ist um so kleiner, je größer die Gesamtkonzentration der Ionen in der Lösung ist und je größer die Ionenladung der betrachteten Substanz ist.
- γ hängt von der sogenannten **Ionenstärke** in der Lösung ab
- Die Ionenstärke I einer Lösung ist ein Maß für die elektrische Feldstärke aufgrund gelöster Ionen.

Aktivität (Lösungen)



Ionenstärke I

$$I = 0.5 \times \sum_{i=1}^n c_i \times z_i^2$$

c_i = Konzentration der einzelnen Substanzen
 z_i = Ionenladung der einzelnen Ionen

LERNEN!

Aktivitätskoeffizient

Der Aktivitätskoeffizient γ_a kann nach der **Debye-Hückel Theorie** berechnet werden.

Dabei müssen temperatur- und konzentrationsabhängige Konstanten berücksichtigt werden

$$-\log \gamma = \frac{A \times z^2 \times \sqrt{I}}{1 + B \times k \times \sqrt{I}}$$

Aktivitätskoeffizient

In verdünnten wässrigen Lösungen kann man mit brauchbarer Genauigkeit mit Hilfe der **Davies Gleichung** vereinfachen.

LERNEN!

$$\log \gamma = -0,509 \times z^2 \times \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,3 \times I \right)$$

• Beispiel 1

Berechnen Sie die Aktivität von SO_4^{2-} in einer Lösung, in der CaSO_4 ($c=0,1$ mol/L) und NaCl ($c=0,5$ mol/L) gelöst sind.

$$I = 0,5 \times \sum c_i \times z_i^2 = 0,5 \times (0,1 \times 2^2 + 0,1 \times 2^2 + 0,5 + 0,5) = 0,9$$

$$\log \gamma = -0,509 \times 2^2 \times \left(\frac{\sqrt{0,9}}{1 + \sqrt{0,9}} - 0,3 \times 0,9 \right) = -0,441$$

$$\gamma = 0,362$$

$$a(\text{SO}_4^{2-}) = 0,362 \times 0,1 = 0,04$$

- **Ziel:** Zusammenhang zwischen Molenbruch x_i und Aktivitätskoeffizienten zu beschreiben (bei weiterentwickelten Modellen Temperaturabhängigkeit berücksichtigt)
- **Modelle:**
 - Binäre Modelle
 - Margules
 - Van Laar
 - Multikomponenten-Modelle
 - Wilson
 - NRTL
 - Gruppenbeitragsmodelle
 - UNIQUAC
 - UNIFAC
 - TOM

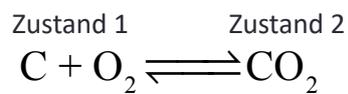


Inhalt: **Einheit 6: Chemische Reaktionen**

<http://www.unileoben.ac.at/allgchem>
thomas.prohaska@unileoben.ac.at

WH: Chemische Reaktionen

Als chemische Reaktionen bezeichnet man
Prozesse, bei dem (ein) Stoff(e) umgewandelt werden



Ausgangsstoffe \rightleftharpoons Endstoffe

Edukte \rightleftharpoons Produkte

Reaktanten \rightleftharpoons Produkte

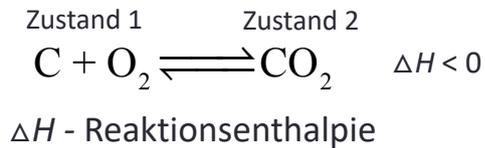
Linksstoffe \rightleftharpoons Rechtsstoffe

**Bei chemischen Reaktionen, werden
Atome “umgebaut“, gehen aber nicht
verloren oder kommen dazu!**

WH: Chemische Reaktionen



Als chemische Reaktionen bezeichnet man Prozesse, bei dem (ein) Stoff(e) umgewandelt werden



$\Delta H < 0$ – Wärme wird frei **exotherm**

$\Delta H > 0$ – Wärme wird aufgenommen **endotherm**

Energie (z.B. in Form von Wärme ΔH) wird freigesetzt oder verbraucht.

WH: EINTEILUNG DER CHEMISCHEN REAKTIONEN



- Austausch- und Umgruppierungsreaktionen (funktionieren meist nach dem Akzeptor/Donator Prinzip)
 - Säure/Base Reaktionen
 - Redoxreaktionen (Reduktion/Oxidation) elektronen werden ausgetauscht
 - Löse/Fallungsreaktionen
 - Komplexbildungs/dissociationsreaktionen

WH: Reaktionsgleichungen

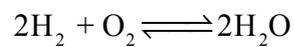
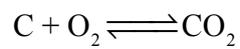


geben an:

welche Reaktionspartner (= Reaktanden, Reagenzien)

miteinander reagieren und welche Stoffe bei dieser Reaktion entstehen

wie viele Moleküle, Atome oder Ionen jeweils miteinander reagieren (= Stöchiometrie der Reaktion)



WH: Stöchiometrische Koeffizienten



haben die Aufgabe sicherzustellen, dass genau die gleiche Anzahl jedes Atoms links und rechts steht :

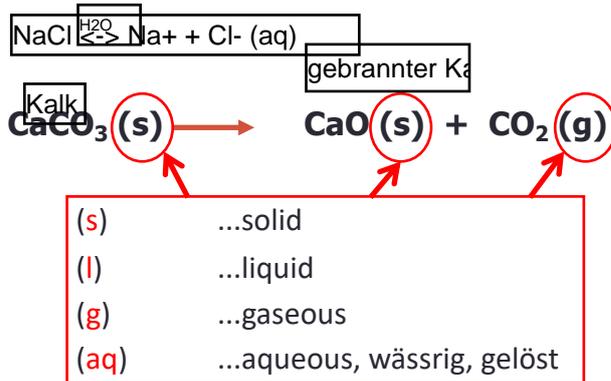


stöchiometrische Koeffizienten

WH: Stöchiometrische Koeffizienten



Zusätzlich kann man auch den Aggregatzustand zu den einzelnen Substanzen in Klammern dazuschreiben:



NaCl (aq) Natrium in wässriger Lösung

WH: Chemische Gleichungen



Eine chemische Gleichung ist dann ausgeglichen

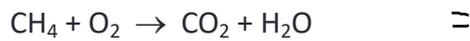
- wenn rechts und links dieselbe Anzahl von Atomen steht
- wenn die richtigen stöchiometrischen Koeffizienten angeschrieben sind

?

WH: Ausgleichen einer Verbrennungsreaktion

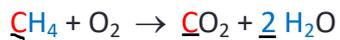


Methan verbrennt mit Sauerstoff zu Kohlendioxid und Wasser

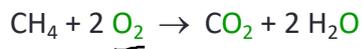


Anleitung:

Beginn mit dem Ausgleich bei jenem Atom, das am seltensten vorkommt (in diesem Fall C und H):



Dann O:



Zuletzt die Aggregatzustände:



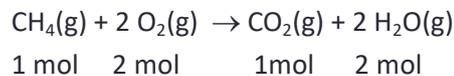
Umsatz bei chemischen Reaktionen



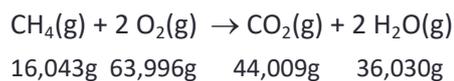
Chemische Reaktionsgleichungen geben an, wieviel Moleküle miteinander reagieren:



Dies entspricht auch den reagierenden Stoffmengen:



Daraus kann man auch die umgesetzten Massen berechnen:

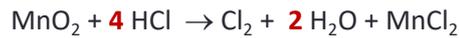
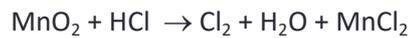


Es geht in Summe nichts "verloren" !!

Beispiel (Mortimer 4.3)



Chlor entsteht aus MnO_2 und HCl unter der Entstehung von Cl_2 Gas.
Wieviel g HCl werden benötigt, wenn 25,0 g MnO_2 eingesetzt werden?
Wieviel Gramm Cl_2 Gas werden erhalten?



86,936g 145,832g 70,90g 36,030g 125,838g

25,0g ??g ??g

25,0g ??g ??g $n = \frac{m}{M}$

0,288mol 1,15mol 0,288mol

25,0g **41,9g** **20,4g** $m = n \times M$

Begrenzende Reaktanden



Oft entsprechen die zur Verfügung stehenden Mengen nicht den stöchiometrischen Verhältnissen, die sich aus der Reaktionsgleichung ergeben.

Wenn die Menge von mehr als einem Reaktanden gegeben ist, muss festgestellt werden, welcher der Reaktanden den Umsatz begrenzt.

Beispiel (Mortimer 4.5)



Wieviel Mol Wasserstoff können theoretisch aus 4,00 mol Eisen und 5,00 mol Wasser erhalten werden?



Die begrenzenden Reaktanden können auf verschiedene Art ermittelt werden:

1.) Vergleich der notwendigen Reaganzien:

3 mol Fe benötigen 4 mol H₂O ; d.h. 4,00 mol Fe benötigen $n = \frac{4}{3} \times 4 = 5,33$ mol

Da nur 5,00 mol H₂O vorhanden sind, ist H₂O der begrenzende Reaktand.

Daraus entstehen 5,00 mol H₂.

Beispiel (Mortimer 4.5)



Wieviel Mol Wasserstoff können theoretisch aus 4,00 mol Eisen und 5,00 mol Wasser erhalten werden?



Die begrenzenden Reaktanden können auf verschiedene Art ermittelt werden:

2.) Verhältnis der stöchiometrischen Reaktanden:

$$\frac{n(\text{Fe})}{3 \text{ mol}} = \frac{4,00}{3} = 1,33 > \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{4 \text{ mol}} = \frac{5,00}{4} = 1,25$$

Die kleinere Zahl weist den limitierenden Reaktanden aus. Demnach ist H₂O mit 5,00 mol der begrenzende Reaktand.

Daraus entstehen 5,00 mol H₂.



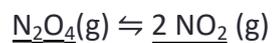
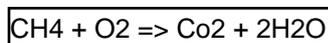
Inhalt: Gleichgewicht von chemischen Reaktionen

<http://www.unileoben.ac.at/allgchem>
thomas.prohaska@unileoben.ac.at

Reaktionen im Gleichgewicht

Hat eine Reaktion das **Gleichgewicht** erreicht:

- Die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches ist konstant (Stoffmenge der Edukte und Produkte verändert sich nicht mehr).
- **Geschwindigkeiten** der **Hin- und Rückreaktion** ist **gleich**

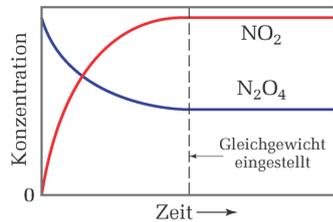


a) CH_4 \rightarrow $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$

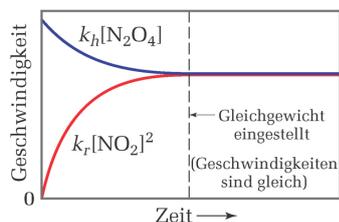
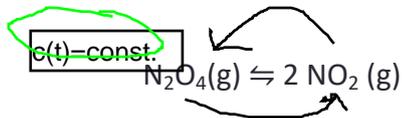
b) $\text{CO}_2 + \text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$

c) $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$

Reaktionen im Gleichgewicht

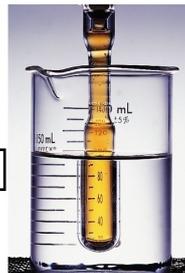


(a)



(b)

$v_{\text{hin}} = v_{\text{rück}}$

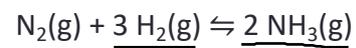


kh: Geschwindigkeitskonstante (Chemie IB)

Die Beschreibung des chemischen Gleichgewichtes

Beispiel für ein chemisches Gleichgewicht:

Haber-Bosch Prozess für die Synthese von Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff.



Fritz Haber
(1868 – 1934)
Nobelpreis Chemie
1918

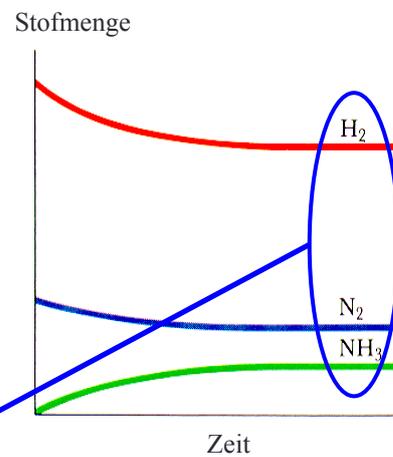


Carl Bosch
(1874 – 1940)
Nobelpreis Chemie
1918

Reaktionen im Gleichgewicht



Die Abbildung zeigt, wie sich die Stoffmenge von N_2 , H_2 und NH_3 als Funktion der Zeit verändern, wenn die Mischung auf $500^\circ C$ und 200 atm gehalten wird.



Keine Änderung der Stoffmengen mehr wahrnehmbar =
dynamisches Gleichgewicht

Das chemische Gleichgewicht



Chemische Gleichgewichte sind **dynamische Gleichgewichte**.

Vorwärts- und Rückwärtsprozess laufen mit gleicher Geschwindigkeit ab.

Dies wird durch den Doppelpfeil \rightleftharpoons angedeutet.



Das chemische Gleichgewicht



Eine chemische Reaktion läuft nicht immer vollständig ab:

Auch wenn das Gleichgewicht erreicht ist, existieren Reaktanden und Produkte nebeneinander im System:

Das Verhältnis der **Konzentrationen der Produkte und Reaktanden bleibt im Gleichgewichtszustand konstant.**

AKTIVITÄTEN

Stoffmengen im Gleichgewicht hängen ab vom **ZUSTAND** des Systems, beschrieben durch die **ZUSTANDSVARIABLEN**:

- Druck (p)
- Stoffmenge (*n*) und Volumen (*V*) ($c = n/V$) ⇐
- Temperatur (T)

Die Ausbeute einer chemischen Reaktion ist gezielt durch Veränderung der Zustandsvariablen modifizierbar.

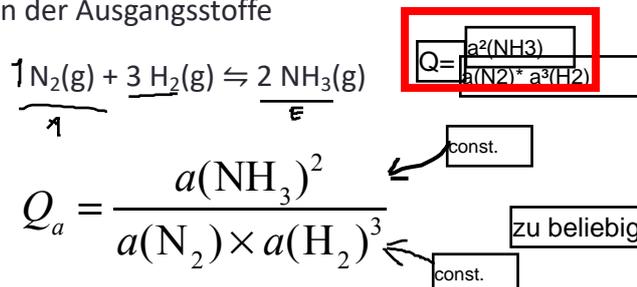
(Prinzip von Le Chatelier).

Der Reaktionsquotient

Massenwirkungsgesetz



Reaktionsquotient Q = Quotient aus den Produkten der Aktivitäten des Reaktionsproduktes dividiert durch das Produkt der Aktivitäten der Ausgangsstoffe



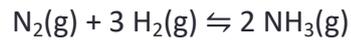
Verhältnis der Endstoffe (Produkte) zu den Ausgangsstoffen (Edukten)

Im Gleichgewichtszustand $Q_a = K_a \rightarrow$ Gleichgewichtskonstante

Die Gleichgewichtskonstante K_a



Im Gleichgewicht bleiben die Stoffmengen
(und somit die Aktivitäten) der Ausgangs- und
Endprodukte konstant.



Gleichgewichtskonstante K_a

(dimensionslos)

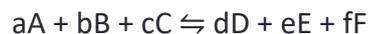
$$K_a = \frac{a(\text{NH}_3)^2}{a(\text{N}_2) \times a(\text{H}_2)^3}$$

Da die Aktivitäten dimensionslos sind, ist auch K_a dimensionslos.

Die Gleichgewichtskonstante K_a



Allgemein gilt für eine Reaktion:



Das **MASSENWIRKUNGSGESETZ**:

es gilt im **GLEICHGEWICHT**

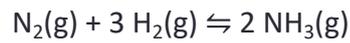
$$K_a = \frac{a(\text{D})^d \times a(\text{E})^e \times a(\text{F})^f}{a(\text{A})^a \times a(\text{B})^b \times a(\text{C})^c}$$

$$K_a = \frac{\Pi a(\text{Produkte})}{\Pi a(\text{Edukte})}$$

Die Gleichgewichtskonstante K_c



Für K_c ergibt sich in Analogie zu K_a
(unter der Annahme, dass die Konzentrationen sich im
Gleichgewicht nicht mehr ändern):



Gleichgewichtskonstante K_c

$$K_c = \frac{c(\text{NH}_3)^2}{c(\text{N}_2) \times c(\text{H}_2)^3} = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \times [\text{H}_2]^3} \text{ (mol/L)}^{-2}$$



Gleichgewichte in Gasen



Es gilt für Gase (s. Einheit 8)

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

$$p = \frac{n}{V} \times T \times R$$

p = Druck [Pa]

V = Volumen [m^3]

n = Stoffmenge [mol]

R = Gaskonstante ($8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

T = Temperatur [K]

Somit:

$$p = R \times T \times \frac{n}{V} = \overset{RT}{\text{const.}} \times c$$

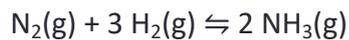
Die Gleichgewichtskonstante K_p



Für Gasphasenreaktionen sind die Stoffmengen direkt proportional zum Druck.

$$c = \frac{n}{V} = \frac{p}{p^0} \quad \text{☞}$$

Daraus ergibt sich (unter der Annahme, dass die Partialdrücke der Konzentrationen sich im Gleichgewicht nicht mehr ändern):



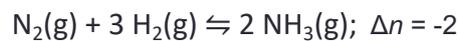
Gleichgewichtskonstante K_p

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

Umrechnung der Gleichgewichtskonstanten



$$p = R \times T \times \frac{n}{V} = RT \times c$$



$$\begin{aligned} K_p &= \frac{p(\text{NH}_3)^2}{p(\text{N}_2) \times p(\text{H}_2)^3} = \frac{(c(\text{NH}_3) \times RT)^2}{(c(\text{N}_2) \times RT) \times (c(\text{H}_2) \times RT)^3} = \\ &= \frac{c(\text{NH}_3)^2 \times (RT)^2}{c(\text{N}_2) \times c(\text{H}_2)^3 \times (RT)^4} = K_c \times (RT)^{-2} \end{aligned}$$

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

Δn bezieht sich
NUR auf die
umgesetzten
Gase!

ACHUNG: ALLE EINHEITEN IN SI EINHEITEN!!!

Die Gleichgewichtskonstanten K_c und K_p (Beispiel)

Reaktion von SO_2 und O_2 zu SO_3
das dynamische Gleichgewicht lautet:



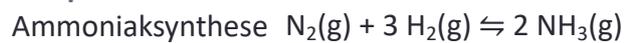
(Diese Reaktion wird zur Herstellung von Schwefelsäure verwendet - das SO_3 wird anschließend in konzentrierter Schwefelsäure aufgelöst und dann mit Wasser zu Schwefelsäure verdünnt.)

$$K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{O}_2] \times [\text{SO}_2]^2} \quad K_p = K_c \times (RT)^{-1}$$

ACHUNG: ALLE EINHEITEN IN SI EINHEITEN!!!

Beispiel

Beispiel:



$$\Rightarrow Q_p = \frac{(p_{\text{NH}_3})^2}{p_{\text{N}_2} (p_{\text{H}_2})^3}$$

Wenn das System im Gleichgewicht ist:

Wert von Q_p erreicht den Wert der Gleichgewichtskonstante K_p .

Beispiel



Beispiel:

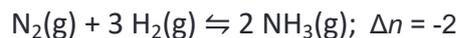
In einem typischen Syntheseexperiment bei 500 K wurde gefunden, dass der Partialdruck von Ammoniak, Stickstoff und Wasserstoff im Gleichgewicht 0.15 bar, 1.2 bar und 0.82 bar beträgt.

Dann gilt bei dieser Temperatur:

$$K_p = \frac{(0.15)^2}{1.2 * (0.82)^3} = 0.034 \text{ (bar)}^{-2}$$

Die Zahlenwerte von K_p und K_c für eine bestimmte Reaktion bei gegebener Temperatur sind im allgemeinen unterschiedlich, können jedoch ineinander relativ einfach umgerechnet werden.

Beispiel



Beispiel:

In einem typischen Syntheseexperiment bei 500 K wurde gefunden, dass der Partialdruck von Ammoniak, Stickstoff und Wasserstoff im Gleichgewicht 0.15 bar, 1.2 bar und 0.82 bar beträgt.

Berechnen Sie K_c

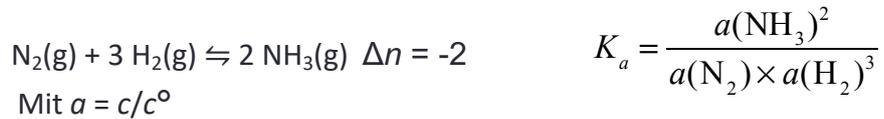
=> $1.5 \times 10^4 \text{ Pa}$; $1,2 \times 10^5 \text{ Pa}$; $8.2 \times 10^4 \text{ Pa}$

$$K_p = \frac{(1.5 \times 10^4)^2}{1.2 \times 10^5 * (8.2 \times 10^4)^3} = 3,4 \times 10^{-12} \text{ (Pa)}^{-2}$$

$$K_p = K_c \times (R \times T)^{\Delta n}$$

$$K_c = K_p \times (R \times T)^2 = 3,4 \times 10^{-12} \times (8,31 \times 500)^2 = 5,87 \text{ (mol/m}^3\text{)}^{-2}$$

Die Gleichgewichtskonstante K_a und K_c



$$K_a = \frac{\frac{c^2(\text{NH}_3)}{(c^\circ)^2}}{\frac{c(\text{N}_2)}{(c^\circ)} \times \frac{c^3(\text{H}_2)}{(c^\circ)^3}} = \frac{c^2(\text{NH}_3)}{c(\text{N}_2) \times c^3(\text{H}_2)^3} \times (c^\circ)^2$$

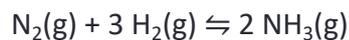
$$K_c = K_a \times (c^\circ)^{\Delta n}$$

Mit $c^\circ = 1 \text{ mol/L}$ ist der Zahlenwert von K_a und K_c gleich.

K_a ist dimensionslos, K_c nicht

ACHTUNG: diese Annahme gilt nur, wenn $\gamma = 1$!!!

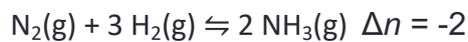
Die Gleichgewichtskonstante K_a und K_c



$$K_a = \frac{a(\text{NH}_3)^2}{a(\text{N}_2) \times a(\text{H}_2)^3}$$

$$K_c = \frac{c^2(\text{NH}_3)}{c(\text{N}_2) \times c^3(\text{H}_2)^3} (\text{mol/L})^{-2}$$

Die Gleichgewichtskonstante K_a und K_p



$$K_a = \frac{a(\text{NH}_3)^2}{a(\text{N}_2) \times a(\text{H}_2)^3}$$

Mit $a = p/p^\circ$

$$K_a = \frac{\frac{p^2(\text{NH}_3)}{(p^\circ)^2}}{\frac{p(\text{N}_2)}{(p^\circ)} \times \frac{p^3(\text{H}_2)}{(p^\circ)^3}} = \frac{p^2(\text{NH}_3)}{p(\text{N}_2) \times p^3(\text{H}_2)^3} \times (p^\circ)^2$$

$$K_p = K_a \times (p^\circ)^{\Delta n}$$

Mit $p^\circ = 1,013 \text{ bar} = 1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$.

K_a ist dimensionslos, K_p nicht

ACHTUNG: diese Annahme gilt nur, wenn $\phi = 1$!!!

Die Größe von K_c



Die Gleichgewichtskonstante K_c gibt an, ob bei einer Reaktion das Gleichgewicht eher auf Seite der Reaktanden oder der Produkte liegt. Je größer K_c ist, desto weiter liegt das Gleichgewicht auf Seiten der Produkte

$$K_c = \frac{\prod c(\text{Produkte})}{\prod c(\text{Edukte})}$$

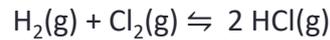
- Große Werte von $K_c \geq 10^3$: im Gleichgewicht liegen hauptsächlich Produkte vor.
- Mittlere Werte von K_c zwischen 10^{-3} bis 10^3 : Reaktanden und Produkte sind in ähnlichen Verhältnissen im Gleichgewicht vorhanden.
- Kleine Werte von $K_c \leq 10^{-3}$: im Gleichgewicht liegen hauptsächlich die Reaktanden vor.

Die Größe von K_c



Beispiel:

Bildung von Chlorwasserstoff gemäß folgender Reaktion:



Massenwirkungsgesetz:

$$K_c = \frac{[\text{HCl}]^2}{[\text{H}_2][\text{Cl}_2]}; \quad K_c = 4.0 \cdot 10^{31} \text{ bei } 300^\circ\text{C}$$

Bei diesem großen Wert von K_c liegt das Gleichgewicht sehr weit auf Seiten des Produkts (HCl) .

Beispiel



Im Gleichgewicht liegen H_2 und Cl_2 mit einer Stoffmengenkonzentration $c = 1.0 \cdot 10^{-16} \text{ mol/L}$ vor. Berechnen Sie $c(\text{HCl})$; $K_c = 4,0 \times 10^{31}$

Im Gleichgewicht gilt:

$$K_c = 4.0 \times 10^{31}$$

$$c(\text{H}_2) = 1.0 \times 10^{-16} \text{ mol/L}$$

$$c(\text{Cl}_2) = 1.0 \times 10^{-16} \text{ mol/L}$$

$$K_c = \frac{[\text{HCl}]^2}{[\text{H}_2][\text{Cl}_2]}$$

$$4.0 \cdot 10^{31} = \frac{[\text{HCl}]^2}{1.0 \cdot 10^{-16} \cdot 1.0 \cdot 10^{-16}}$$

Umformung zu:

$$[\text{HCl}] = \sqrt{4.0 \cdot 10^{31} \cdot (1.0 \cdot 10^{-16})^2} = 0,63 \text{ mol/L}$$



Beispiel:

Verwendung von K_p zur Bestimmung des Partialdrucks

Nitrosylchlorid NOCl zersetzt sich in NO und Cl_2 nach der Gleichung
 $2\text{NOCl}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \quad K_p = 1.8 \cdot 10^{-2} \text{ (bar)}$ bei 500 K

Eine Analyse der Reaktionsmischung im Gleichgewicht zeigt, dass die Partialdrücke von NO 0.11 bar und Cl_2 0.84 bar betragen. Wie groß ist der Gleichgewichtspartialdruck von NOCl?

Beispiel.

Verwendung von K_p zur Bestimmung des Partialdrucks

Nitrosylchlorid NOCl zersetzt sich in NO und Cl_2 nach der Gleichung
 $2\text{NOCl}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \quad K_p = 1.8 \cdot 10^{-2} \text{ (bar)}$ bei 500 K

Eine Analyse der Reaktionsmischung im Gleichgewicht zeigt, dass die Partialdrücke von NO 0.11 bar und Cl_2 0.84 bar betragen. Wie groß ist der Gleichgewichtspartialdruck von NOCl?

$$K_p = \frac{p(\text{Cl}_2) \times p(\text{NO})^2}{p(\text{NOCl})^2} \text{ (bar)}^2$$

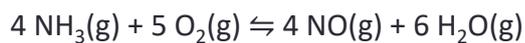
$$1.8 \cdot 10^{-2} = \frac{(0.11)^2 \cdot 0.84}{p_{\text{NOCl}}^2} \quad p_{\text{NOCl}} = \sqrt{\frac{0.11^2 \cdot 0.84}{1.8 \cdot 10^{-2}}} = 0.75 \text{ bar}$$

Die Größe von K_c



Der Reaktionsquotient und sein Wert im Gleichgewicht hängen davon ab wie die chemische Reaktionsgleichung angeschrieben ist:

So haben wir beispielsweise vorher geschrieben:



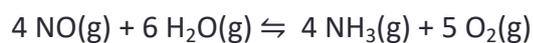
Damit gilt für den Reaktionsquotienten:

$$Q_c = \frac{[\text{NO}]^4 [\text{H}_2\text{O}]^6}{[\text{NH}_3]^4 [\text{O}_2]^5}$$

Die Größe von K_c



Bei Formulierung der Reaktion in Gegenrichtung



ist der Reaktionsquotient :

$$Q_c = \frac{[\text{NH}_3]^4 [\text{O}_2]^5}{[\text{NO}]^4 [\text{H}_2\text{O}]^6}$$

Das ist der Kehrwert des vorhergehenden Ausdrucks.

Generell gilt:

Wenn wir die Reaktion umdrehen, ist der neue Reaktionsquotient (und die Gleichgewichtskonstante) der reziproke Wert des alten.

Die Richtung der Reaktion



In welche Richtung reagiert eine Reaktionsmischung, die sich nicht im Gleichgewicht befindet ?

Anleitung

Berechnung des Reaktionsquotienten unter Verwendung der angegebenen molaren Konzentration jeder Substanz in der Reaktionsmischung

Vergleich mit der Gleichgewichtskonstanten.

Die Richtung der Reaktion



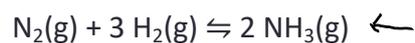
Liegen WENIGER Endprodukte vor als im Gleichgewichtszustand:

$Q_c < K_c$: Reaktion reagiert nach rechts (in Richtung Produkte). $N > Z$

Wenn $Q_c = K_c$ ist die Reaktion im Gleichgewicht.

Liegen MEHR Endprodukte vor als im Gleichgewichtszustand:

$Q_c > K_c$: Reaktion reagiert nach links (in Richtung Edukte). $Z > N$

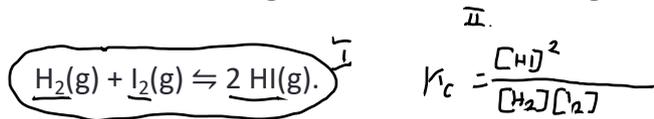


$$K \quad Q_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \times [\text{H}_2]^3}$$

Beispiel 1: Vorhersage der Reaktionsrichtung



Eine Mischung von Wasserstoff, Iod und Iodwasserstoff, die
→ alle in einer Konzentration von 0.0020 mol/l vorliegen, wurde
in einen Behälter gefüllt und auf 490°C aufgeheizt.



→ Für diese Reaktion bei dieser Temperatur ist $K_c = 46$ (dimensionslos)

→ In welche Richtung läuft die Reaktion ab?

Beispiel 1: Vorhersage der Reaktionsrichtung



Anleitung.

Wir berechnen Q_c und vergleichen es mit $K_c = 46$.

Lösung.

$$Q_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{(0.0020)^2}{0.0020 \cdot 0.0020} = 1.0$$

$Q_c < K_c \Rightarrow$ Reaktion läuft nach rechts

Beispiel 2: Vorhersage der Reaktionsrichtung



Eine Mischung mit Zusammensetzung

$3 \cdot 10^{-3}$ mol/l H_2 , $1.0 \cdot 10^{-3}$ mol/l N_2 und $2.0 \cdot 10^{-3}$ mol/l NH_3
wurde gemischt und auf $500^\circ C$ aufgeheizt.

bei dieser Temperatur gilt



Berechnen sie Q_c und bestimmen Sie, ob Ammoniak sich eher bilden oder zersetzen wird.

$$Q_c = \frac{[NH_3]^2}{[H_2]^3 [N_2]} = \frac{(0.0020)^2}{0.0030^3 \cdot 0.0010} = 1.5 \cdot 10^5 \text{ (mol/l)}^{-2}$$

Da Q_c größer als $K_c \Rightarrow$ Zersetzung des Reaktionsprodukts

Gleichgewichtsberechnungen



Aus dem Vergleich der Gleichgewichtskonstanten mit dem Reaktionsquotienten:

- Ableitung der **Lage** des Gleichgewichts aus der Größe von K ,
- Vorhersage, in welche **Richtung** ein Reaktionsgemisch reagieren wird
- Vorhersage der **Konzentrationen** aller beteiligten Stoffe im Gleichgewicht

Beispiel. Berechnung einer Gleichgewichtskonstanten

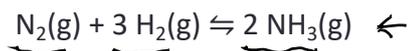


Anfangskonzentration

↓
Eine Mischung aus N₂ (0.500 mol/L) und H₂ (0.800 mol/L) reagiert in einem Reaktionsgefäß und erreicht das Gleichgewicht.

Im Gleichgewicht ist die Konzentration des Ammoniaks $c = 0.150 \text{ mol/l}$.

Berechnen Sie den Wert der Gleichgewichtskonstanten für



Beispiel. Berechnung einer Gleichgewichtskonstanten



Anleitung.

bekannte Konzentrationswerte der Ausgangsstoffe und Gleichgewichtskonzentration des Produktes werden eingesetzt;

Gleichgewichtskonzentrationen der Ausgangsstoffe werden aus der Reaktionsstöchiometrie berechnet;

Gleichgewichtskonstante wird durch Einsetzen der Gleichgewichtskonzentrationen berechnet

Beispiel. Berechnung einer Gleichgewichtskonstanten



Weil die anfänglichen molaren Konzentrationen jedes Reaktanden bekannt sind (Schritt 1; anfänglich ist kein Ammoniak vorhanden)

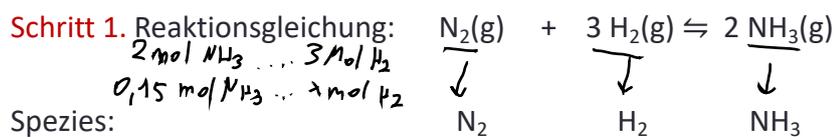
und die Zunahme des Produktes im Gleichgewicht bekannt ist (Schritt 2),

kann die Abnahme der molaren Konzentration jedes Reaktanden aus der Reaktionsstöchiometrie berechnet werden.

Beispiel. Berechnung einer Gleichgewichtskonstanten



Lösung: Gleichgewichtstabelle $K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} \text{ (mol/L)}^{-2}$



Schritt 2. Anfangskonzentration mol/l	0.500	0.800	0
Schritt 3. Änderung der Konzentration, mol/l	<u>-1/2*0.150</u>	-3/2*0.150	<u>+0.150</u>
Schritt 4. Gleichgewichtskonzentration, mol/l	0.425	0.575	<u>0.150</u>

Beispiel. Berechnung einer Gleichgewichtskonstanten



Schritt 5. Um die Gleichgewichtskonstante zu erhalten, werden jetzt die Gleichgewichtswerte aus Schritt 4 in Q_c eingesetzt:

im Gleichgewicht:
$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] [\text{H}_2]^3}$$

und dies ergibt
$$K_c = \frac{(0.150)^2}{0.425 (0.575)^3} = 0.278 \text{ (mol/l)}^{-2}$$

mol/m³ / (mol/m³)³ → K_p [P_a]⁻²

Der Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung im Gleichgewicht und der Reaktionsgeschwindigkeit



Chemische Gleichgewichte sind **dynamisch**.

Das Gleichgewicht wird dann erreicht, wenn die Hin- und Rückreaktionen mit denselben Geschwindigkeiten ablaufen.

Die Gleichgewichtskonstante spiegelt nicht nur das Verhältnis der Konzentrationen, sondern auch das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten für Hin- und Rückreaktion im Gleichgewicht wider.

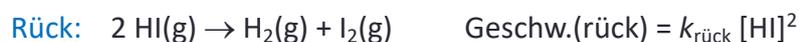
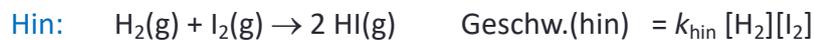
Der Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung im Gleichgewicht und der Reaktionsgeschwindigkeit

Beispiel

für das Zusammenspiel aus Hin und Rückreaktion

Synthese von Iodwasserstoff aus H_2 und I_2

Experimentell wurden folgende Zusammenhänge festgestellt



Der Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung im Gleichgewicht und der Reaktionsgeschwindigkeit

Im Gleichgewicht sind die Geschwindigkeiten der Hin- und Rückreaktionen gleich, sodass gilt:

$$k_{\text{hin}} [H_2][I_2] = k_{\text{rück}} [HI]^2$$

Dieser Ausdruck kann umgeformt werden zu:

$$\frac{k_{\text{hin}}}{k_{\text{rück}}} = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = K_c \quad \text{im Gleichgewicht}$$

d.h., die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion ist gleich dem Quotienten der Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion.

Der Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung im Gleichgewicht und der Reaktionsgeschwindigkeit

Wenn $k_{\text{hin}} > k_{\text{rück}}$:

⇒ dann ist K_c groß und die Bildung der Produkte ist bevorzugt.

Wenn $k_{\text{hin}} < k_{\text{rück}}$:

⇒ dann ist K_c klein und die Bildung der Reaktanden ist bevorzugt.

$$\frac{k_{\text{hin}}}{k_{\text{rück}}} = K_c$$

Heterogene Gleichgewichte

Chemische Gleichgewichte, bei denen alle Substanzen in derselben Phase vorliegen, werden **homogene Gleichgewichte** genannt.

Reaktionen in der Gasphase führen zu homogenen Gleichgewichten.

Heterogene Gleichgewichte

(= Gleichgewichte, bei denen wenigstens eine Substanz in einer anderen Phase als der Rest vorliegt)

Heterogene Gleichgewichte



Einfache Beispiele

für heterogene Gleichgewichte sind: $C + O_2 \rightleftharpoons CO_2$

Gasphase über einem Festkörper, der reagiert

Dampfdruck über einer Flüssigkeit (Koexistenz einer flüssigen und einer gasförmigen Phase)

gesättigte Salzlösung (Lösung und festes Salz im Überschuss)

(134)

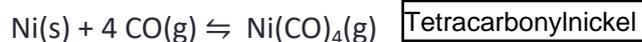
Heterogene Gleichgewichte



Beispiel für ein heterogenes chemisches Gleichgewicht:

Erster Schritt der **Nickelreinigung**:

metallisches Nickel reagiert mit Kohlenmonoxid CO bei 50°C unter Bildung von gasförmigen ~~Nickeltetracarbonyl~~ (Ni(CO)₄)



$$K_p = \frac{[Ni(CO)_4]}{[CO]^4}$$

Experimentelle Beobachtung im Gleichgewicht:

Die Menge an festem Nickel im System hat keinen Einfluss auf die Mengen an CO und Ni(CO)₄.

Nur die Temperatur beeinflusst die relativen Mengen.

Heterogene Gleichgewichte



Beispiel:

Thermische Zersetzung von Kalk



$$K_p = [\text{CO}_2]$$

Experimentelle Beobachtung im Gleichgewicht:

die Konzentration von CO_2 ist abhängig von der Temperatur

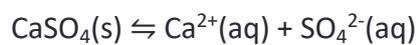
aber **nicht** von den Mengen Calciumcarbonat und Calciumoxid.

Heterogene Gleichgewichte



Beispiel:

Lösen eines schwerlöslichen Salzes

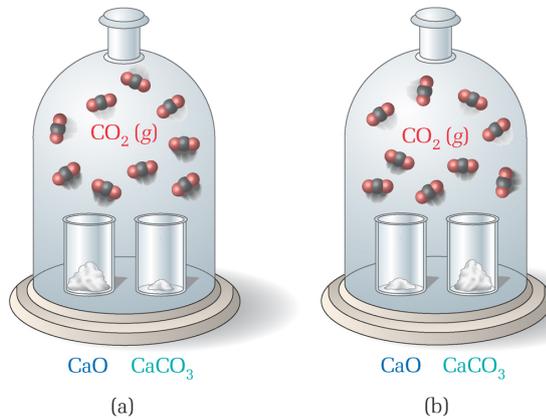


$$K_L = [\text{Ca}^{2+}] \times [\text{SO}_4^{2-}]$$

Experimentelle Beobachtung im Gleichgewicht:

Das Gleichgewicht ist abhängig von der Ca^{2+} und SO_4^{2-} Konzentration, aber nicht von der Stoffmenge an CaSO_4 (das Gleichgewicht setzt aber das Vorhandensein von CaSO_4 voraus).

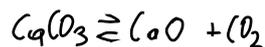
Heterogene Gleichgewichte



Die Menge an CO_2 in der Gasphase ist **unabhängig** von der Menge an CaO und CaCO_3 .



Heterogene Gleichgewichte (Gasphasen)



Bei heterogenen Reaktionen mit Gasphasen:

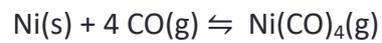
$$K_a = \frac{a[\text{CaO}] \cdot p[\text{CO}_2]}{a[\text{CaCO}_3]}$$

Die Gleichgewichtszusammensetzung in der Gasphase ist **unabhängig von der Menge des reinen festen (oder flüssigen) Stoffes** (setzt die Anwesenheit dieses aber voraus).

Für reine feste oder flüssige Phasen bleibt die molare Konzentration konstant.

Die **Aktivität** einer reinen flüssigen oder festen Phase in einem heterogenen Gemisch wird im Reaktionsquotienten **gleich 1** gesetzt.

Es gilt demnach für die Reaktion:



$$K_a = \frac{a(\text{Ni(CO)}_4)}{a(\text{Ni}) \times a(\text{CO})^4}$$

mit $a(\text{Ni}) = 1$

$$K_a = \frac{a(\text{Ni(CO)}_4)}{a(\text{CO})^4} \text{ und somit}$$

$$K_c = \frac{c(\text{Ni(CO)}_4)}{c(\text{CO})^4} \text{ und } K_p = \frac{p(\text{Ni(CO)}_4)}{p(\text{CO})^4}$$

Es gilt demnach für die Reaktion:



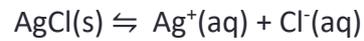
$$K_a = \frac{a(\text{CO}_2) \times a(\text{CaO})}{a(\text{CaCO}_3)}$$

mit $a(\text{CaCO}_3) = 1$ und $a(\text{CaO}) = 1$

$$K_a = a(\text{CO}_2) \text{ und somit}$$

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

Es gilt demnach für die Reaktion:



$$K_a = \frac{a(\text{Ag}^+) \times a(\text{Cl}^-)}{a(\text{AgCl})}$$

mit $a(\text{AgCl}) = 1$

$K_a = a(\text{Ag}^+) \times a(\text{Cl}^-)$ und somit

$$K_c = c(\text{Ag}^+) \times c(\text{Cl}^-)$$

VERSCHIEBUNG DES GLEICHGEWICHTES

Die Verschiebung des Gleichgewichtes erfolgt durch Veränderung des Zustandes eines Systems:

- Veränderung der Stoffmenge (n) und des Volumens (V) ($= c$)
- Veränderung der Temperatur (T)
- Veränderung des Druckes (p)

Die Verschiebung der Gleichgewichte durch Änderung der Reaktionsbedingungen



Gesetz von Braun - Le Chatelier

Jedes dynamische Gleichgewicht möchte jede Veränderung der Bedingungen möglichst klein halten.

Le Chateliers Gesetz gibt **nur die Richtung** der Veränderung an. Es liefert keine Erklärung und auch keinen numerischen Wert für diesen Effekt.



Henry Louis Le Chatelier
1850 - 1936

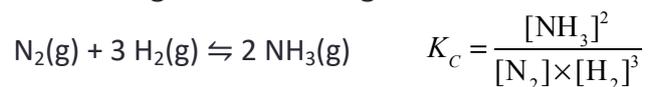


Ferdinand Braun
1850 - 1918

VERSCHIEBUNG DES GLEICHGEWICHTES



- Veränderung der Stoffmengenkonzentration **c - (n; V)**



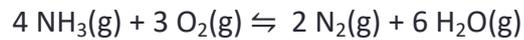
- Gibt man Ausgangsprodukt dazu (N_2 oder H_2) wäre $Q < K$
=> Das Gleichgewicht verschiebt sich nach RECHTS
- Gibt man Endprodukt dazu (NH_3) wäre $Q > K$
=> Das Gleichgewicht verschiebt sich nach LINKS
- Entfernt man Ausgangsprodukt (N_2 oder H_2) wäre $Q > K$
=> Das Gleichgewicht verschiebt sich nach LINKS
- Entfernt man Endprodukt (NH_3) wäre $Q < K$
=> Das Gleichgewicht verschiebt sich nach RECHTS

Beispiel. Vorhersage der Wirkung eines Reagenzienzusatzes auf das chemische Gleichgewicht



<https://fbr.io/join/mmqfq>

Betrachten Sie das Gleichgewicht



Sagen Sie die Wirkung auf das Gleichgewicht voraus durch:

(a) einen Zusatz von N_2 ; 

(b) eine Verringerung von NH_3 ; 

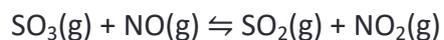
(c) eine Verringerung von H_2O ; 

Beispiel Vorhersage der Wirkung eines Reagenzienzusatzes auf das chemische Gleichgewicht



<https://fbr.io/join/mmqfq>

Betrachten Sie das Gleichgewicht



Sagen Sie die Wirkung auf das Gleichgewicht voraus durch:

(a) einen Zusatz von NO 

(b) eine Entfernung von SO_2 

(c) einen Zusatz von NO_2 

VERSCHIEBUNG DES GLEICHGEWICHTES



- Veränderung des Druckes (p) (bzw. des Volumens (V))

Die Wirkung des Druckes



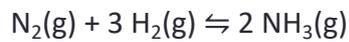
Chemische Gleichgewichte reagieren auf Druckänderungen

Gasphasenreaktionen werden vom Druck beeinflusst wenn Volumensarbeit geleistet wird

Wenn der **Druck zunimmt**, verändert sich eine Reaktion im Gleichgewicht, indem sie versucht die **Zahl der Moleküle in der Gasphase zu reduzieren**.

Wenn der **Druck abnimmt**, verändert sich eine Reaktion im Gleichgewicht, indem sie versucht die **Zahl der Moleküle in der Gasphase zu erhöhen**.

VERSCHIEBUNG DES GLEICHGEWICHTES



Bei der Reaktion sinkt der Druck (aus 4 mol Gas wird 2 mol Gas)

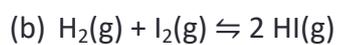
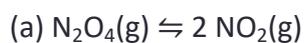
- Bei **Druckerhöhung** verschiebt sich das Gleichgewicht nach **rechts** (weniger Moleküle in der Gasphase).
- Bei **Druckerniedrigung** verschiebt sich das Gleichgewicht nach **links** (mehr Moleküle in der Gasphase).

Um daher die Ausbeute an Ammoniak im Haber-Bosch Prozess zu erhöhen, sollte die Synthese bei hohem Druck durchgeführt werden (im industriellen Prozess: bei 150 - 350 bar).

Beispiel. Vorhersage des Druckeffektes auf ein Gleichgewicht



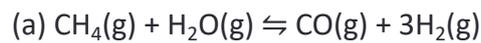
Sagen Sie die Wirkung einer Druckerhöhung voraus auf die Zusammensetzung im Gleichgewicht der Reaktionen



Übung. Vorhersage des Druckeffektes auf ein Gleichgewicht



Sagen Sie die Wirkung einer **Druckerhöhung** voraus auf die Zusammensetzung im Gleichgewicht der Reaktionen



Dichte 3.5 g/cm^3 für Diamant, 2.0 g/cm^3 für Graphit



K_c und die Auswirkung des Drucks/Volumens

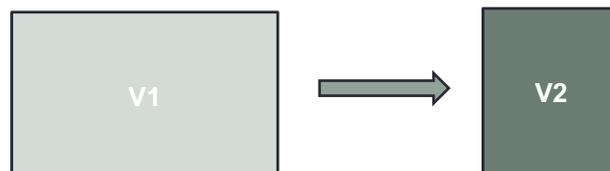


Wenn der äußere Druck auf eine Gasmischung erhöht wird

- ⇒ Volumen der Probe verringert sich
- ⇒ Konzentrationen aller Substanzen in der Probe erhöhen sich.

Der Wert von K_c ist unabhängig von den Einzelkonzentrationen.

- ⇒ eine Veränderung des Drucks wird K_c unverändert lassen.
- ⇒ Trotzdem werden sich aber die Stoffmengen aller Substanzen im allgemeinen bei erhöhtem Druck verändern.



K_c und die Auswirkung des Volumens



Beispiel:

Betrachtung der Wirkung einer Volumensreduktion auf das Gleichgewicht am Beispiel von $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO}_2(\text{g})$

$$Q_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} \quad [\text{NO}_2] = \frac{n_{\text{NO}_2}}{V} \quad \text{und} \quad [\text{N}_2\text{O}_4] = \frac{n_{\text{N}_2\text{O}_4}}{V}$$

$$Q_c = \frac{n_{\text{NO}_2}^2 * (1/V)^2}{n_{\text{N}_2\text{O}_4} * (1/V)} = \frac{n_{\text{NO}_2}^2}{n_{\text{N}_2\text{O}_4}} * \frac{1}{V} = K_c \text{ im Gleichgewicht}$$

K_c und die Auswirkung des Drucks



$$Q_c = \frac{n_{\text{NO}_2}^2 * (1/V)^2}{n_{\text{N}_2\text{O}_4} * (1/V)} = \frac{n_{\text{NO}_2}^2}{n_{\text{N}_2\text{O}_4}} * \frac{1}{V} = K_c \text{ im Gleichgewicht}$$

Damit Reaktionsquotient bei steigendem Druck (sinkendes Volumen) im System konstant bleibt:

⇒ Quotient $n_{\text{NO}_2}^2/n_{\text{N}_2\text{O}_4}$ muss kleiner werden, d.h., die Menge NO_2 muss abnehmen und die Menge N_2O_4 zunehmen.

⇒ Gleichgewicht verschiebt sich bei abnehmendem Volumen des Systems zu einer kleineren Gesamtzahl der Gasmoleküle, wobei K_c unverändert bleibt.

K_c und die Auswirkung des Drucks



Versuch:

Nach der Einstellung des Gleichgewichts wird der Druck im Reaktionsgefäß durch Zupumpen eines inerten Gases erhöht.

Ergebnis:

Zusammensetzung (von Reaktanden und Produkt) im Reaktionsgefäß bleibt unverändert, weil die reagierenden Gase selbst noch immer das gleiche Volumen einnehmen, sodass ihre Einzelkonzentrationen und Partialdrücke unverändert bleiben

VERSCHIEBUNG DES GLEICHGEWICHTES



- Veränderung der Temperatur (T)

Der Temperatureffekt



Das Prinzip von Le Chatelier kann auch verwendet werden, um die Veränderung eines chemischen Gleichgewichtes als Funktion der Temperatur zu studieren:

Wenn eine Reaktion **exotherm** ist:

⇒ *Produktbildung* wird mit *abnehmender Temperatur* begünstigt, weil die entstehende Reaktionswärme das Absinken der Temperatur minimieren wird.
(Beispiel: Haber-Bosch Prozess für die Ammoniakproduktion)

In einer **endothermen** Reaktion:

⇒ *Wärme muss zugeführt* werden, um das Gleichgewicht in Richtung Produkte zu verschieben.

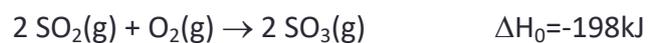
Beispiel. Vorhersage des Effekts der Temperatur auf ein Gleichgewicht



Eine Stufe bei der Herstellung von Schwefelsäure ist die Bildung von Schwefeltrioxid aus der Reaktion von SO₂ und O₂ in Gegenwart eines V₂O₅-Katalysators.

Sagen Sie vorher, wie sich die Zusammensetzung im Gleichgewicht für diese Synthese verändern wird, wenn die Temperatur erhöht wird.

Die thermochemische Reaktionsgleichung lautet



Übung. Vorhersage des Effekts der Temperatur auf ein Gleichgewicht



Sagen Sie die Auswirkung der Temperaturerhöhung auf die Gleichgewichte vorher,



Erklärung des Temperatureffektes



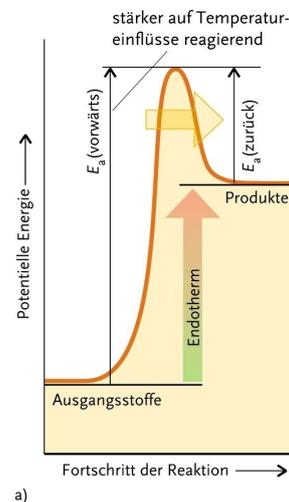
über die Wirkung eines Temperaturanstiegs auf die *Geschwindigkeit der Hin- und Rückreaktion*

- Die Reaktionsgeschwindigkeit ist umso abhängiger von der Temperatur, je höher die *Aktivierungsenergie* dieser Reaktion ist.
- Endotherme Reaktion: mehr Reaktanden reagieren zu Produkten, wenn die Temperatur der Mischung im Gleichgewicht erhöht wird.
- Wenn die Konzentration der Produkte hoch genug angestiegen ist, erhöht sich die Geschwindigkeit der Rückreaktion bis sie jener der Hinreaktion entspricht.

Erklärung des Temperatureffektes

Die Abbildung zeigt, dass die Aktivierungsenergie einer **endothermen Reaktion** größer ist als die ihrer Rückreaktion.

Daher nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit der Hinreaktion bei steigender Temperatur mehr zu als die Reaktionsgeschwindigkeit der Rückreaktion.

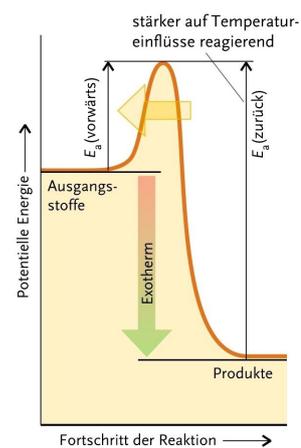


a)

Erklärung des Temperatureffektes

Das gleiche Argument gilt für eine **exotherme Reaktion** (Abb. b), aber jetzt ist die Rückreaktion temperaturempfindlicher und erzeugt mehr Reaktanden, wenn die Temperatur erhöht wird.

Die Berechnung des Temperatureffektes ist relativ einfach: Wir verwenden den Wert von K_c (oder K_p), der für die neue Temperatur gilt.



b)

Temperaturabhängigkeit von K



Es gilt die van't Hoff'sche Reaktionsisobare:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

Formel nicht auswendig zu können

Und somit:

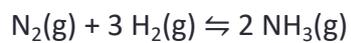
$$K(T) = K(T_0) \exp\left(-\frac{\Delta_R H_m^0}{RT} + \frac{\Delta_R H_m^0}{RT_0}\right)$$

Die Beschreibung des chemischen Gleichgewichtes



Beispiel für ein chemisches Gleichgewicht:

Haber-Bosch Prozess für die Synthese von Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff.



Fritz Haber
(1868 – 1934)
Nobelpreis Chemie
1918

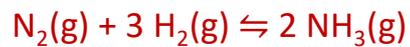


Carl Bosch
(1874 – 1940)
Nobelpreis Chemie
1918

Grosstechnische Ammoniak-Synthese:



Habers Leistung



Da die Synthese von Ammoniak exotherm ist, begünstigen niedrige Temperaturen die Produktbildung.

K_p bei 450°: $7.8 \cdot 10^{-5}$

K_p bei 25°C: $6.8 \cdot 10^5$,

eine Veränderung von 10 Größenordnungen.

Allerdings, ist die Geschwindigkeit der Umsetzung von Stickstoff und Wasserstoff bei Raumtemperatur nahezu 0, d.h. bei dieser Temperatur verläuft die Reaktion so langsam, dass das Gleichgewicht nie erreicht wird.

Grosstechnische Ammoniak-Synthese:



Habers Leistung

Dilemma

hohe Temperaturen um annehmbare Geschwindigkeiten der Umsetzung zu erreichen

geringe Temperaturen notwendig um Ausbeute der Reaktion zu erhöhen

Lösung 1

Verwendung eines **Katalysators**

Eisenoxid wird in der Wasserstoffatmosphäre zu porösem Eisen reduziert und verringert die Aktivierungsenergie der Reaktion

Grosstechnische Ammoniak-Synthese:



Habers Leistung

Als Resultat lief die Synthese schneller bei niedrigeren Temperaturen.

Aber: Die Anwesenheit des Katalysators beschleunigt sowohl die Rückreaktion als auch die Hinreaktion und lässt die Gleichgewichtskonstante unverändert.

Lösung 2

Erhöhung des Synthesedrucks und Entfernung des Ammoniaks bei der Bildung.

Das Gleichgewicht verschiebt sich bei zunehmendem Druck zugunsten der Produkte und die Entfernung des Produktes führt zu einer Erhöhung der gebildeten Menge.

Das macht den Prozess ökonomisch sinnvoll.

Übung Berechnung einer Gleichgewichtskonstanten



Probe: 0.054 mol N_2O_4 in 500 ml Kolben. Nach der Zersetzung wurden 0.0480 mol NO_2 gefunden. Berechnen Sie K_c

Schritt 1. Rkgleichung:	$N_2O_4(g)$	\rightarrow	$2 NO_2(g)$
Spezies:	N_2O_4		NO_2
Schritt 2. Anfangskonzentration mol/L	0.054/0.500		0
Schritt 3. Änderung der Konzentration, mol/L	-1/2*0.048/0.500		+0.048/0.500
Schritt 4. Gleichgewichtskonzentration, mol/L	0.060		0.096
Schritt 5. Gleichgewichtskonzentration, mol/L	$Q_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = K_c$		$\frac{(0.096)^2}{0.060} = 0.154$

Berechnung einer unbekanntem Konzentration im Gleichgewicht



Die Kenntnis der Gleichgewichtskonstanten und der Gleichgewichtskonzentrationen von Substanzen kann auch dazu verwendet werden, um eine unbekanntem Konzentration zu finden.

Beispiel:

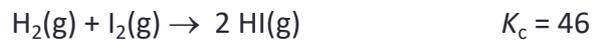
Bei der Reaktion $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{HI}(\text{g})$ seien die Konzentrationen von Ioddampf und Iodwasserstoffdampf im Gleichgewicht bekannt und die *Wasserstoffkonzentration* gesucht.

Beispiel. Berechnung einer unbekanntem Konzentration



Eine Mischung von Wasserstoff und Joddampf wurde auf 490°C aufgeheizt und erreichte das Gleichgewicht.

Bei dieser Temperatur gilt



Die Gleichgewichtskonzentrationen wurden spektroskopisch mit $0.0031 \text{ mol I}_2/\text{L}$ und $0.0027 \text{ mol HI}/\text{L}$ bestimmt.

Daraus zu berechnen ist die molare Konzentration von H_2 im Gleichgewicht.

Beispiel. Berechnung einer unbekanntes Konzentration



Anleitung.

Da nur eine Konzentration im Reaktionsquotienten unbekannt ist, kann diese aus K_c und den molaren Konzentrationen der übrigen Substanzen berechnet werden. Dazu Vorgehensweise wie oben angeführt.

Beispiel. Berechnung einer unbekanntes Konzentration



Lösungsansatz:

Nur jener Teil der Gleichgewichtstabelle ist aufzustellen, der gebraucht wird.

Schritt 1



Spezies: H_2 I_2 HI

Schritt 4:

Gleichgewichtskonzentration, mol/L X 0.0031 0.0027

Beispiel. Berechnung einer unbekanntem Konzentration

Schritt 5: Einsetzen der Gleichgewichtskonzentrationen in den Reaktionsquotienten:

$$Q_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = K_c \text{ im Gleichgewicht}$$

Mit $K_c = 46$ wird: $\frac{(0.0027)^2}{x * 0.0031} = 46$

Umformung zu: $x = \frac{(0.0027)^2}{46 * 0.0031} = 5.1 * 10^{-5}$

Daher erhalten wir aus Schritt 3 die Gleichgewichtskonzentration von Wasserstoff mit $5.1 * 10^{-5} \text{ mol/L}$.

Übung.

Berechnung einer unbekanntem Konzentration

K_c beträgt 0.18 für die Reaktion $\text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
 CO_2 0.011 mol/l, H_2O 0.0030 mol/l, CO 0.041 mol/l, Konz. H_2 ?

Reaktionsgleichung : $\text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

Spezies: H_2 CO_2 CO H_2O

Schritt 4: Ggw konz. x 0.011 0.041 0.0030

Schritt 5: Einsetzen

$$Q_c = \frac{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_2][\text{CO}_2]} = K_c \qquad [\text{X}] = \frac{0.041 * 0.003}{0.18 * 0.011}$$

$$0.18 = \frac{0.041 * 0.0030}{[\text{X}] * 0.011} \qquad \boxed{[\text{H}_2] = 0.062 \text{ mol/L}}$$

Zersetzungsreaktionen



Thermische Zersetzungsreaktionen

Untersuchung durch Bestimmung der Gleichgewichtskonzentration nach dem Erhitzen einer bekannte Menge einer Verbindung in einem geschlossenen Reaktionsgefäß.

Zersetzungsreaktionen



Beispiel:

Zersetzungsreaktion von PCl_5 nach der Gleichung:



Es gibt mehrere Unbekannte, die durch die Stöchiometrie der Reaktion gekoppelt sind. Die Konzentrationen von PCl_5 , PCl_3 und Cl_2 sind bestimmbar.

Dabei gilt für den zersetzten Anteil:

$$\% \text{Zersetzung} = \frac{\text{Zersetzte Menge}}{\text{Anfängliche Menge}}$$

Beispiel. Bestimmung der Gleichgewichtszusammensetzung einer Zersetzungsreaktion



Thermische Zersetzung einer Probe von 1.50 mol PCl_5 in einem 500 ml Reaktionsgefäß bei 250° gemäß der Gleichung:



K_c im Gleichgewicht = 1.80

Welche Zusammensetzung existiert im Gleichgewicht?

Welcher Prozentsatz PCl_5 hat sich bei 250°C zersetzt?

Beispiel. Bestimmung der Gleichgewichtszusammensetzung einer Zersetzungsreaktion



Anleitung.

- 1) Zuerst stellen wir die Gleichgewichtstabelle auf, wobei x die Änderung der molaren Konzentration von PCl_5 sei:
- 2) Die auftretenden Änderungen der anderen beiden Komponenten können dann aus der Reaktionsstöchiometrie gefunden werden.
- 3) Schließlich drücken wir Q_c als x aus, setzen den Reaktionsquotienten gleich K_c und lösen die erhaltene Gleichung nach x .

Beispiel. Bestimmung der Gleichgewichtszusammensetzung einer Zersetzungsreaktion

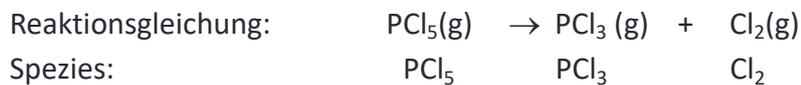


Lösung:

Aus den Daten können wir die anfängliche molare Konzentration des PCl_5 -Dampfes entnehmen

$$[\text{PCl}_5] = 1.50 \text{ mol PCl}_5 / 0.500 \text{ L} = 3.00 \text{ mol PCl}_5 / \text{L}$$

Die Anfangskonzentrationen von PCl_3 und Cl_2 sind 0, da anfänglich keine der beiden Substanzen vorhanden ist. Daher lautet die Gleichgewichtstabelle



Beispiel. Bestimmung der Gleichgewichtszusammensetzung einer Zersetzungsreaktion



Spezies:	PCl_5	PCl_3	Cl_2
Schritt 2. Anfängliche Konzentration, mol/L	3.00	0	0
Schritt 3. Änderung der Konzentration mol/L	-x	+x	+x
Schritt 4. Gleichgewichtskonzentration, mol/L	$3.00 - x$	x	x

(Wenn die Zersetzung von PCl_5 seine molare Konzentration um den Betrag x verringert, dann ergibt sich aus der Stöchiometrie, dass die molaren Konzentrationen von PCl_3 und Cl_2 beide um x steigen werden.)

Beispiel. Bestimmung der Gleichgewichtszusammensetzung einer Zersetzungsreaktion



Schritt 5. Einsetzen der Gleichgewichtswerte in den Reaktionsquotienten

$$Q_c = \frac{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = K_c \text{ im Gleichgewicht}$$

$$\text{mit } K_c = 1.80 \text{ ergibt sich } \frac{x * x}{3.00 - x} = 1.80$$

Dieser Ausdruck wird zu einer quadratischen Gleichung umgeformt:

$$x^2 + 1.80 x - 5.40 = 0$$

$$ax^2 + bx + c = 0$$

$$x = \frac{-b \pm (b^2 - 4ac)^{1/2}}{2a}$$

Beispiel. Bestimmung der Gleichgewichtszusammensetzung einer Zersetzungsreaktion



Die Lösungen dieser quadratischen Gleichung sind

$$x = \frac{-1.80 \pm \sqrt{(1.80)^2 - 4 * (5.40)}}{2} = 1.59 \text{ und } -3.39$$

Da die Konzentrationen positiv sein müssen und aus Schritt 4 „x“ die Konzentration von PCl_3 und Cl_2 darstellt, wählen wir als Lösung 1.59.

Beispiel. Bestimmung der Gleichgewichtszusammensetzung einer Zersetzungsreaktion



Daraus folgt, dass im Gleichgewicht

$$[\text{PCl}_5] = 3.00 - x = 3.00 - 1.59 = 1.41$$

$$[\text{PCl}_3] = x = 1.59$$

$$[\text{Cl}_2] = x = 1.59$$

die Gleichgewichtskonzentrationen sind daher

$$1.41 \text{ mol PCl}_5/\text{L},$$

$$1.59 \text{ mol PCl}_3/\text{L} \text{ und}$$

$$1.59 \text{ mol Cl}_2/\text{L}$$

Beispiel. Bestimmung der Gleichgewichtszusammensetzung einer Zersetzungsreaktion



Die anfängliche Stoffmenge von PCl_5 war 1.50 Mol

und die Menge, die sich zersetzt hat, ist

$$0.500 \text{ L} * 1.59 \text{ mol/L} = 0.795 \text{ mol},$$

So dass der Prozentsatz an zersetztem PCl_5 beträgt:

$$\% \text{ PCl}_5 \text{ (zersetzt)} = (0.795 \text{ Mol}/1.50 \text{ Mol}) * 100 \% = 53.0 \%$$

Übung. Bestimmung der Gleichgewichtszusammensetzung einer Zersetzungsreaktion

Das Gas Brommonochlorid zersetzt sich nach $2\text{BrCl} \rightleftharpoons \text{Br}_2 + \text{Cl}_2$ Das Gleichgewicht K_c (500K) = 32 Die Anfangskonzentration BrCl ist 2.00 mol/l, wie hoch ist die Gleichgewichtskonzentration ?

	$2\text{BrCl} \rightleftharpoons$	$\text{Br}_2 +$	Cl_2
Spezies	BrCl	Br ₂	Cl ₂
Schritt 2. Anfänglich	2	0	0
Schritt 3. Änderung	-2x	+x	+x
Schritt 4. Ggw	2 - 2x	x	x
Schritt 4. Einsetzen:	$\frac{[\text{Br}_2][\text{Cl}_2]}{[\text{BrCl}]^2} = K_c$		

Übung. Bestimmung der Gleichgewichtszusammensetzung einer Zersetzungsreaktion

$$\frac{[\text{Br}_2][\text{Cl}_2]}{[\text{BrCl}]^2} = K_c \quad \frac{x * x}{(2 - 2x)^2} = 32$$

$$x^2 = 128 - 256x + 128x^2$$

$$+127x^2 - 256x + 128 = 0$$

$$x_{1,2} = \frac{+ 256 \pm \sqrt{256^2 - 4 * 127 * 128}}{2 * 127}$$

$$x_{1,2} = \frac{+ 256 \pm 22.62}{2 * 127} \quad x_1 = 1.096 \quad x_2 = 0.918$$

$$[\text{BrCl}] = 2.00 - 2x$$

$$[\text{BrCl}] = 0.164 \text{ mol/L}$$

Gemischzusammensetzung im Gleichgewicht



Bei Reaktionen *entstehen oft zwei oder mehr Produkte aus einem oder mehreren Reaktanden* und dann muss man die Konzentrationen der Reaktanden und Produkte der Reaktion im Gleichgewicht kennen.

Es soll gezeigt werden, wie die Gleichgewichtskonstante und die Reaktionsstöchiometrie verwendet werden können, um die *Zusammensetzung der Mischung im Gleichgewicht festzustellen*.

Beispiel. Berechnung der Zusammensetzung im Gleichgewicht bei einer Synthesereaktion



Stickoxid, NO, ist ein Luftschadstoff, der in Verbrennungskraftmaschinen erzeugt wird.

Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion bei 1200°C.



Berechnen Sie die Zusammensetzung im Gleichgewicht in einem Reaktionsgefäß, das ursprünglich 0.800 mol N₂/L und 0.200 mol O₂/L enthält.

Beispiel. Berechnung der Zusammensetzung im Gleichgewicht bei einer Synthesereaktion



Anleitung.

Stellen Sie die Gleichgewichtstabelle auf, indem Sie die Änderung der molaren Konzentration von N_2 als x anschreiben und verwenden Sie die Reaktionsstöchiometrie, um die entsprechenden Veränderungen der molaren Konzentrationen der anderen Substanzen zu bestimmen.

$$Q_c = \frac{[NO]^2}{[N_2][O_2]} = K_c \text{ im Gleichgewicht}$$

Der Wert von x wird aus der Gleichgewichtskonstanten ermittelt.

Beispiel. Berechnung der Zusammensetzung im Gleichgewicht bei einer Synthesereaktion



Lösung:

Die Gleichgewichtstabelle wird so aufgestellt, dass man festhält, dass das Reaktionsgefäß anfänglich nur Stickstoff und Sauerstoff enthält.

Beispiel. Berechnung der Zusammensetzung im Gleichgewicht bei einer Synthesereaktion



Spezies: N_2 O_2 NO

Schritt 2.

Anfängliche Konzentration, mol/l

0.800 0.200 0

Schritt 3.

Änderung der Konzentration, mol/l

-x -x +2x

Schritt 4.

Gleichgewichtskonzentration, mol/l

0.800 - x 0.200 - x 2x

Beispiel. Berechnung der Zusammensetzung im Gleichgewicht bei einer Synthesereaktion



Schritt 4. Wir verwenden jetzt den Reaktionsquotienten und seinen Wert im Gleichgewicht, um x zu ermitteln:

$$Q_c = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2][\text{O}_2]} = K_c \text{ im Gleichgewicht}$$

und dies ergibt mit $K_c = 1.00 \cdot 10^{-5}$

$$\frac{(2x)^2}{(0.800-x) \cdot (0.200-x)} = 1.00 \cdot 10^{-5}$$

Beispiel. Berechnung der Zusammensetzung im Gleichgewicht bei einer Synthesereaktion

Dieser Ausdruck kann umgeformt werden in

$$\frac{4x^2}{0.160 - x + x^2} = 1.00 \cdot 10^{-5}$$

und dies wird in eine quadratische Gleichung umgeformt

$$4x^2 - (1.00 \cdot 10^{-5}) x^2 + (1.00 \cdot 10^{-5}) x - 1.60 \cdot 10^{-6} = 0$$

Beispiel. Berechnung der Zusammensetzung im Gleichgewicht bei einer Synthesereaktion

Weil in den Daten nur drei signifikante Ziffern sind, können wir jetzt $(4 - 1.00 \cdot 10^{-5})$ gleich 4.00 setzen.

damit vereinfacht sich der Ausdruck zu

$$4.00 x^2 + (1.00 \cdot 10^{-5}) x - 1.60 \cdot 10^{-6} = 0$$

Daraus ermitteln wir

$$x = \frac{-1.00 \cdot 10^{-5} \pm \sqrt{(1.00 \cdot 10^{-5})^2 - 4 \cdot 4.00 \cdot (-1.60 \cdot 10^{-6})}}{2 \cdot 4.00}$$

$$x = 6.31 \cdot 10^{-4} \text{ und } -6.34 \cdot 10^{-4}$$

Beispiel. Berechnung der Zusammensetzung im Gleichgewicht bei einer Synthesereaktion



Wir müssen den positiven Wert von x nehmen, da die molare Konzentration von NO (gleich $2x$ ist) positiv sein muss, daraus folgt

$$[\text{N}_2] = 0.800 - x = 0.800 - 6.31 \cdot 10^{-4} = 0.799$$

$$[\text{O}_2] = 0.200 - x = 0.200 - 6.31 \cdot 10^{-4} = 0.199$$

$$[\text{NO}] = 2x = 2 \cdot (6.31 \cdot 10^{-4}) = 1.26 \cdot 10^{-3}$$

und daher sind die Konzentrationen im Gleichgewicht

$$0.799 \text{ mol N}_2/\text{L},$$

$$0.199 \text{ mol O}_2/\text{L} \text{ und}$$

$$1.26 \cdot 10^{-3} \text{ mol NO/L.}$$

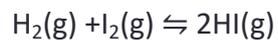
Übung. Berechnung der Zusammensetzung im Gleichgewicht bei einer Synthesereaktion



Gasförmiger Wasserstoff und Joddampf werden in einem Reaktionsgefäß mit den Konzentrationen 0.54 mol/L und 0.71 mol/L gemischt.

Das System wird auf 490°C aufgeheizt.

Für das Gleichgewicht



beträgt K_c bei dieser Temperatur 46.

Berechnen Sie die Konzentrationen im Gleichgewicht für H_2 , I_2 und HI.

Übung. Berechnung der Zusammensetzung im Gleichgewicht bei einer Synthesereaktion



Spezies: H_2 I_2 HI

Schritt 2.

Anfängliche Konzentration, mol/L 0.54 0.71 0

Schritt 3.

Änderung der Konzentration, mol/L -x -x +2x

Schritt 4.

Gleichgewichtskonzentration, mol/L 0.54 - x 0.71 - x 2x

Übung. Berechnung der Zusammensetzung im Gleichgewicht bei einer Synthesereaktion



Schritt 5. $Q_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = K_c$ im Gleichgewicht

mit $K_c = 46$ $\frac{(2x)^2}{(0.54 - x)(0.71 - x)} = 46$

$\frac{4x^2}{0.3834 - 1.25x + x^2} = 46$ $42x^2 - 57.5x + 17.63 = 0$

$x_{1,2} = \frac{+57.5 \pm \sqrt{3306 - 4 \cdot 42 \cdot 17.63}}{2 \cdot 42}$ $x_{1,2} = \frac{+57.5 \pm 18.5}{84}$

$x_1 = 0.904$, $x_2 = 0.464$

H_2 :	$0.54 - 0.464$	$= 0.08 \text{ mol/L}$
I_2 :	$0.71 - 0.464$	$= 0.25 \text{ mol/L}$
HI :	$2 \cdot 0.464$	$= 0.92 \text{ mol/L}$

Beliebige Anfangskonzentrationen



Reaktionen laufen *nicht immer* unter "idealen" Konzentrationen (d.h. in *stöchiometrischen Verhältnissen*) ab.

Komponenten können in beliebigen Mengenverhältnissen vorliegen, die nicht durch die stöchiometrischen Koeffizienten vorgegebenen sind.

Die Analyse einer solchen Mischung jedoch ein bisschen komplizierter als bei den bisher besprochenen Beispielen.

Die Vorgehensweise zur Berechnung ist ähnlich.

Beispiel. Analyse einer allgemeinen Reaktionsmischung



Analyse eines chemischen Reaktionsgemisches bei 340°C.

Es zeigt sich, dass PCl_5 , PCl_3 und Cl_2 in gleichen Konzentrationen von 0.120 mol/L vorhanden sind.

Ist diese Reaktionsmischung im Gleichgewicht?

Wenn nicht, bestimmen Sie die Gleichgewichtskonzentration jeder Komponente bei 340°C.

für $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightarrow \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ gilt $K_c = 0.800$

Beispiel. Analyse einer allgemeinen Reaktionsmischung



Anleitung:

1) Beurteilung, ob System im Gleichgewicht ist, durch Vergleich des berechneten Wertes von Q_c mit K_c .

2) Wenn die Reaktion nicht im Gleichgewicht ist:

⇒ Aufstellen der Gleichgewichtstabelle für diese Reaktion.

Beispiel. Analyse einer allgemeinen Reaktionsmischung



Lösung:

Der Ausdruck für den Reaktionsquotienten lautet

$$Q_c = \frac{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]}$$

Mit den obigen Konzentrationen beträgt sein Wert

$$Q_c = 0.120 * 0.120 / 0.120 = 0.120$$

Es ist: $Q_c < K_c$ ($K_c = 0.800$)

⇒ die Reaktion wird mehr Produkt erzeugen.

Beispiel. Analyse einer allgemeinen Reaktionsmischung



Das Gleichgewicht wird erreicht wenn die molare Konzentration von PCl_5 um den Betrag x reduziert ist und dass die molaren Konzentrationen von PCl_3 und Cl_2 um den Betrag x angestiegen sind.

Aufstellen der Gleichgewichtstabelle:

Reaktionsgleichung (Schritt 1)	$\text{PCl}_5(\text{g})$	\rightarrow	$\text{PCl}_3(\text{g})$	+	Cl_2
Spezies:	PCl_5		PCl_3		Cl_2
Schritt 2.					
Anfängliche Konzentration, mol/L	0.120		0.120		0.120
Schritt 3.					
Änderung der Konzentration, mol/L	-x		+x		+x

Beispiel. Analyse einer allgemeinen Reaktionsmischung



Spezies:	PCl_5	PCl_3	Cl_2
----------	----------------	----------------	---------------

Schritt 4. Gleichgewichtskonzentration, mol/L	$0.120 - x$	$0.120 + x$	$0.120 + x$
---	-------------	-------------	-------------

Schritt 5. Der Reaktionsquotient ist

$$Q_c = \frac{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = K_c \text{ im Gleichgewicht}$$

Da $K_c = 0.800$ im Gleichgewicht, gilt

$$\frac{(0.120+x) \cdot (0.120+x)}{0.120-x} = 0.800$$

Beispiel. Analyse einer allgemeinen Reaktionsmischung



Dieser Ausdruck wird umgeformt zu:

$$0.800 * (0.1200 - x) = 0.0144 + 0.240 x + x^2$$

und dann zu:

$$x^2 + 1.040 x - 0.0816 = 0$$

Die Lösungen dieser quadratischen Gleichung lauten:

$$x = \frac{-1.040 \pm \sqrt{(1.040)^2 - 4 * (-0.0816)}}{2} = 0.0733 \text{ bzw. } -1.113$$

Beispiel. Analyse einer allgemeinen Reaktionsmischung



Nur die (betragsmäßig) kleinere der beiden Lösungen ist annehmbar.

Daher gilt im Gleichgewicht:

$$[\text{PCl}_5] = 0.120 - x = 0.120 - 0.0733 = 0.047$$

$$[\text{PCl}_3] = 0.120 + x = 0.120 + 0.0733 = 0.193$$

$$[\text{Cl}_2] = 0.120 + x = 0.120 + 0.0733 = 0.193$$

⇒ die molaren Konzentrationen im Gleichgewicht sind:

$$0.047 \text{ mol PCl}_5/\text{L},$$

$$0.193 \text{ mol PCl}_3/\text{L} \text{ und}$$

$$0.193 \text{ mol Cl}_2/\text{L}.$$

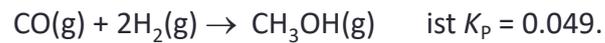
Beispiel. Näherungsweise Bestimmung der Partialdrücke im Gleichgewicht



Gegeben:

Die Partialdrücke von Kohlenmonoxid in Wasserstoff in einem Reaktionsgefäß bei 225°C seien 0.37 atm und 0.72 atm.

Die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion



Gefragt:

Partialdrücke der Gase der Reaktionsmischung im Gleichgewicht ?

Ansatz:

Analog zu oben unter Verwendung der Partialdrücke

Beispiel. Näherungsweise Bestimmung der Partialdrücke im Gleichgewicht



Anleitung.

Die Lösung dieses Systems geschieht ähnlich den vorhergehenden, außer dass die Mengen der Reaktanden als Partialdrücke und nicht als Konzentrationen ausgedrückt sind.

Da Partialdrücke und molare Konzentrationen zueinander direkt proportional sind, kann das Vorgehen von vorher auch auf die Partialdrücke angewandt werden.

Beispiel. Näherungsweise Bestimmung der Partialdrücke im Gleichgewicht

Lösung: Anfänglich sind nur Kohlenmonoxid und Wasserstoff vorhanden, und die Gleichgewichtstabelle lautet daher:

Schritt 1 Reaktionsgleichung	$\text{CO(g)} + 2 \text{H}_2\text{(g)} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH(g)}$		
Spezies	CO	H ₂	CH ₃ OH
Schritt 2. Anfänglicher Partialdruck, atm	0.37	0.72	0
Schritt 3. Änderung des atm Partialdrucks,	-x	-2x	+x
Schritt 4. Gleichgewichtspartialdruck, atm	0.37 - x	0.72 - 2x	x

Beispiel. Näherungsweise Bestimmung der Partialdrücke im Gleichgewicht

Schritt 5. Wir setzen die Gleichgewichtspartialdrücke in den Reaktionsquotienten ein:

$$Q_p = \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}}}{(P_{\text{CO}}) (P_{\text{H}_2})^2} = K_p \text{ im Gleichgewicht}$$

und dies gibt

$$\frac{x}{(0.37-x)(0.72-2x)^2} = 0.049$$

Beispiel. Näherungsweise Bestimmung der Partialdrücke im Gleichgewicht

Da K_p klein ist nehmen in erster Näherung an, dass x viel kleiner als 0.37 und $2x$ viel kleiner als 0.72, und können daher anschreiben: $\frac{x}{0.37 * 0.72^2} \approx 0.049 \Rightarrow x$ ungefähr $9.4 * 10^{-3}$.

Um die Gültigkeit der Näherung zu bestätigen, berechnen wir den Wert des Ausdrucks

$$\frac{\text{Änderung des Partialdrucks von CO}}{\text{anfänglicher Partialdruck von CO}} * 100\% = (9.4 * 10^{-3} / 0.37) * 100\% = 2.5\%$$

\Rightarrow kleiner als 5 %

\Rightarrow vereinfachende Annahme berechtigt !

Beispiel. Näherungsweise Bestimmung der Partialdrücke im Gleichgewicht

In ähnlicher Art und Weise nimmt der Partialdruck von Wasserstoff um 2.6 % ab. Daher kann man die Näherungen so lassen. Die Gleichgewichtspartialdrücke sind daher

$$P_{\text{CO}} = 0.37 - 9.4 * 10^{-3} \simeq 0.36$$

$$P_{\text{H}_2} = 0.72 - 2 (9.4 * 10^{-3}) \simeq 0.70$$

$$P_{\text{CH}_3\text{OH}} \simeq 9.4 * 10^{-3}$$

und die Partialdrücke sind 0.36 atm, 0.70 atm und $9.4 * 10^{-3}$ atm.

Übung. Näherungsweise Bestimmung der Partialdrücke im Gleichgewicht

HCl wird zu Iod(s) hinzugefügt bis der Partialdruck von HCl 0.367 atm erreicht. $K_p = 3.9 \cdot 10^{-33}$ für $2\text{HCl}(\text{g}) + \text{I}_2(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$

Schritt 1 Rkgl	$2\text{HCl}(\text{g}) + \text{I}_2(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$			
Spezies	HCl	I_2	HI	Cl_2
Schritt 2.				
Anfang	0	1	0	0
Schritt 3.				
Änderung	0.367	0	2x	x
Schritt 4.				
Gleichgw atm	0.367	1	2x	x

Übung. Näherungsweise Bestimmung der Partialdrücke im Gleichgewicht

Schritt 5 Reaktionsquotient: $\frac{[\text{HI}]^2 [\text{Cl}_2]}{[\text{HCl}]^2 [\text{I}_2]} = K_p$

$$\frac{(2x)^2 * x}{0.367^2 * 1} = 3.9 * 10^{-33} \quad \frac{4x^3}{0.367^2} = 3.9 * 10^{-33}$$

$$4x^3 = 5.25 * 10^{-34}$$

$$x^3 = 1.31 * 10^{-34}$$

$$x = 5.21 * 10^{-12}$$

HCl:		= 0.367 atm
HI:	2x	= $1.0 * 10^{-11}$ atm
Cl_2 :	x	= $5.1 * 10^{-12}$ atm



Inhalt: Zustände der Materie – Feststoffe, Flüssigkeiten, Gas, Plasma

<http://www.unileoben.ac.at/allgchem>
thomas.prohaska@unileoben.ac.at

WH: PHASENZUSTÄNDE

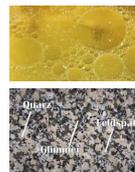
Aggregatzustände:

fest – flüssig – gasförmig
werden als Phasen beschrieben

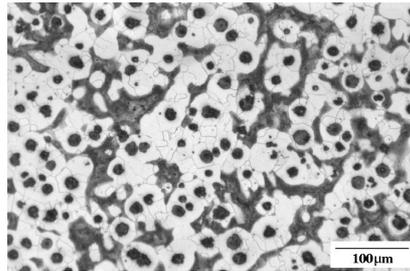


In einem System:

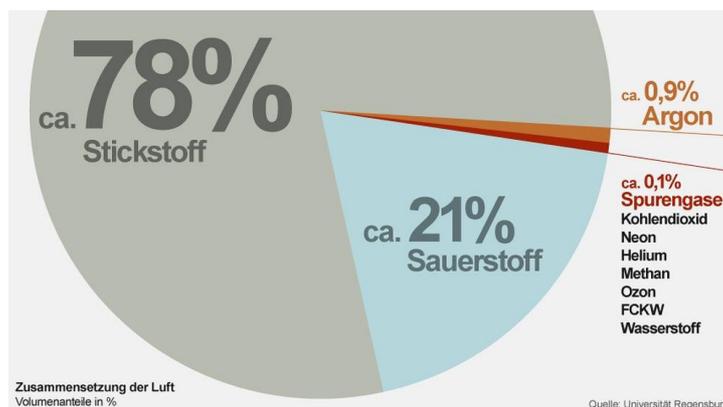
- Verschiedene flüssige Phasen (nicht mischbare Flüssigkeiten)
- So viele feste Phasen wie Kristallformen
- Nur eine Gasphase



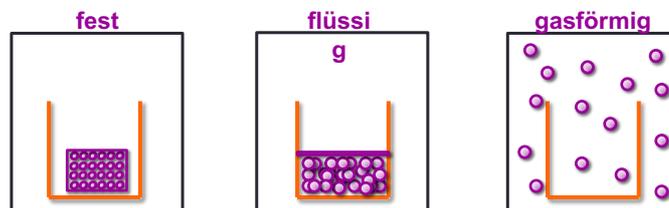
Beispiel: Verschiedene Phasen in einem Gußeisen: Dunkle Phasen: Graphit, Perlit und helle Phasen: Ferrit



LUFT IST EINE PHASE



- **Phase:**
 - Durch **scharfe Grenzflächen** gegeneinander abgegrenzte,
 - optisch unterscheidbare und
 - meist mechanisch voneinander trennbare Zustandsformen
- **Phasengrenzflächen:**
 - **trennen verschiedene Phasen.**
- **Phasen können**
 - als makroskopische Teilsysteme räumlich nebeneinander existieren (Ölschicht auf Wasser, Dampfphase über Flüssigkeit oder Feststoff)
 - ineinander fein verteilt (dispergiert) sein (disperse Systeme; Gemenge).



WH: Physikalische Zustandsänderung



Aggregatzustand bestimmt durch Verhältnis zwischen Anziehung und Bewegung

- geringe Bewegung (Schwingung)
- starke Anziehung (Bindung)

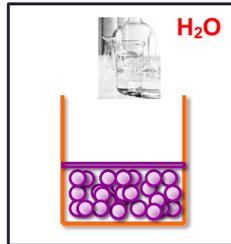
fest



- festes V
- stabile Form (Teilchen haben fixe Position)

- unabhängige Bewegung
- schwache Anziehung

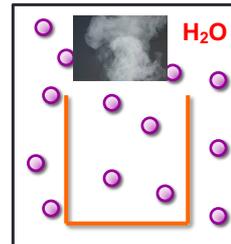
flüssig



- festes V
- keine stabile Form (Teilchen haben KEINE fixe Position)

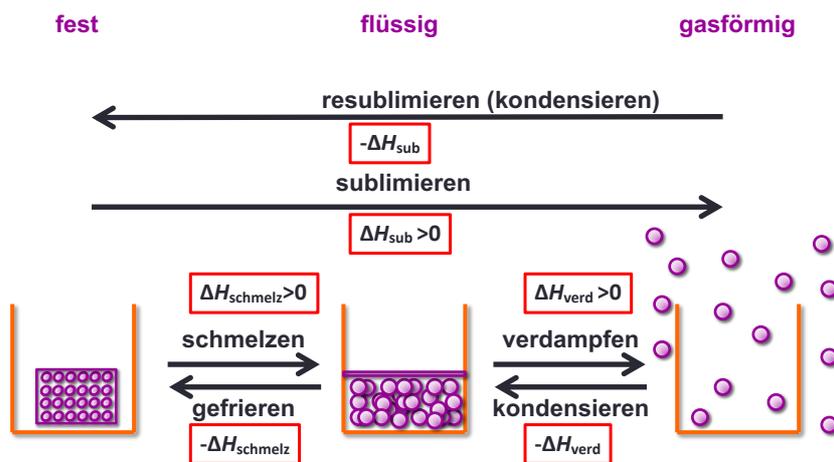
- rasche, unabhängige Bewegung
- kaum Anziehung

gasförmig



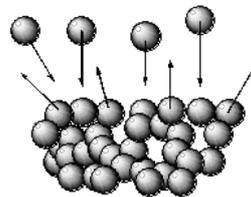
- kein festes V (komprimierbar)
- keine stabile Form (Teilchen haben KEINE fixe Position)

WH: Physikalische Zustandsänderung



Feststoff/Flüssigkeit/Gas sind in einem **dynamischen Gleichgewicht**

- Energiereiche Teilchen verlassen z.B. die Flüssigkeit, energiearme treten aus der Gasphase in die Flüssigkeit ein.
- Die Geschwindigkeiten der beiden Prozesse sind gleich, solange man Temperatur und Druck nicht ändert.

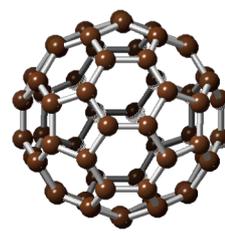
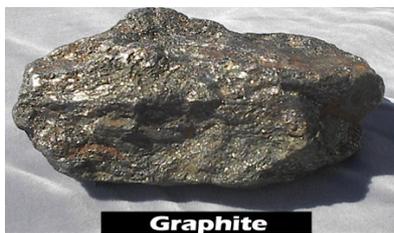


Einige (instabile) feste Phasen können sich in die stabilere Form umwandeln, wenn sie lang genug unter gewissen Bedingungen gehalten werden.

Beispiel:

Aragonit bildet sich als Ausscheidung aus warmen tropischen Ozeanen aus und wandelt sich langsam in geologischen Zeiträumen in Calcit um.

- Substanzen die in **verschiedenen Modifikationen** existieren, werden **polymorph** genannt.
- Es gibt nur eine Substanz, die mehrere flüssige Formen hat, Helium, aber viele Substanzen existieren in mehreren festen Formen.
- Beispiele für Polymorphie des Kohlenstoffs
Graphit, Diamant, Buckminsterfulleren



- Im Gegensatz dazu weist der Ausdruck **Allotropie** auf **unterschiedliche Bindungsformen** der Elemente hin:
- Graphit und Diamant sind Allotrope des Kohlenstoffes, aber Calcit und Aragonit sind nicht Allotrope



Kräfte zwischen Atomen, Ionen und Molekülen



Bindungen zwischen Atomen (nimmt mit $1/d$ ab)

- Ionen – Ionen Bindung (Ionenbindung in Feststoffen)
- Kovalente Bindung (Moleküle in Feststoffen, Flüssigkeiten und Gasen)
- Metallische Bindung (in Feststoffen und Flüssigkeit (Hg))

Wechselwirkungen zwischen Ionen und Dipolen (in Lösungen)

(nimmt mit $1/d^2$ ab)

Van der Waals-Kräfte (in Feststoffen, Flüssigkeiten und Gasen)

(nimmt mit $1/d^6$ ab)

- Keesom Wechselwirkung (Dipol-Dipol Wechselwirkung)
- Debye Wechselwirkung (Dipol – induzierter Dipol)
- Londonkräfte (induzierter Dipol – induzierter Dipol)

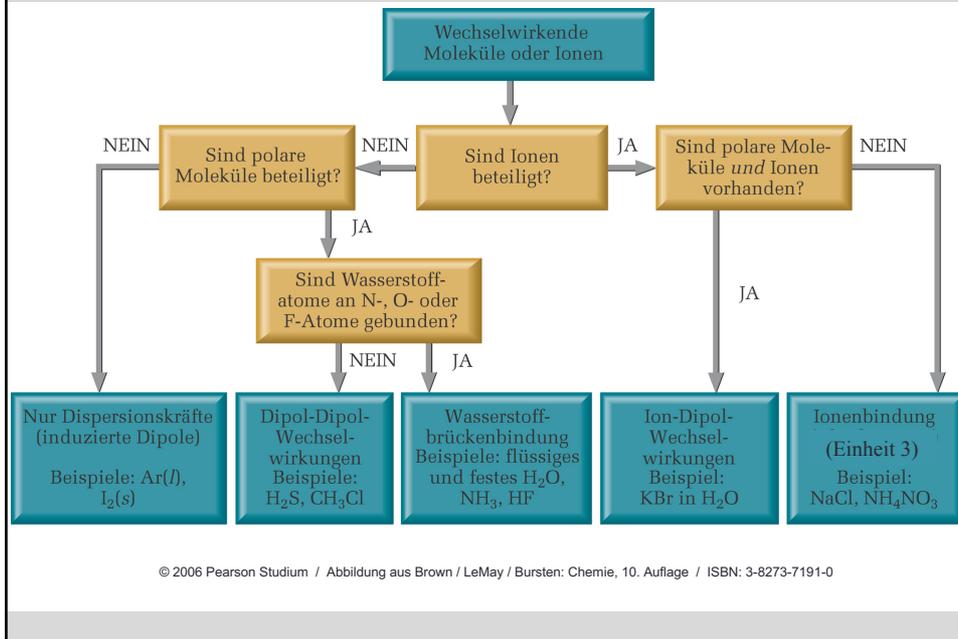
Tabelle: Kräfte zwischen den Ionen



Art der Wechselwirkung	Typische Energie* [kJ/mol]	Beteiligte Spezies
Ion – Ion	250	Nur Ionen
Ion – Dipol	15	Ionen und polare Moleküle
Dipol – Dipol	2	Polare Moleküle in Ruhe
	0.3	Rotierende polare Moleküle
London (Dispersionskräfte)	2	Alle Arten von Molekülen
Wasserstoffbrückenbindung	20	N,O,F; die Verbindung bildet ein gemeinsames H-Atom

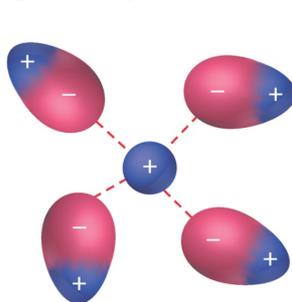
*Die angegebenen Bindungskräfte beziehen sich auf einen Abstand von ca. 500 pm.

Vorschau

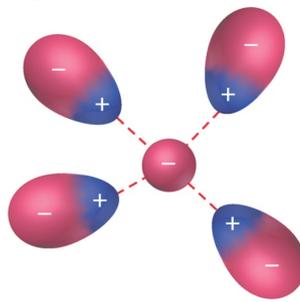


Ion-Dipol-Wechselwirkungen

Die Ion-Dipol-Wechselwirkung ist die Anziehung zwischen einem **Kation/Anion** und der partiell **negativen/positiven Ladung eines polaren Moleküls**



Kation-Dipol-Anziehungskräfte
(a)



Anion-Dipol-Anziehungskräfte
(b)

Ion-Dipol-Wechselwirkungen

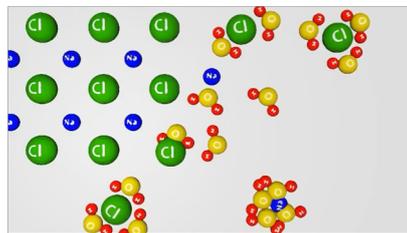


Die Stärke der Ion-Dipolwechselwirkung nimmt mit $1/d^2$ ab, da die partielle Ladung an einem Ende der entgegen-gesetzten Ladung am anderen Ende des polaren Moleküls entgegenwirkt.

Wichtigstes Beispiel für Ion-Dipol-Wechselwirkungen:

Hydratation von Kationen in der Lösung:

Anziehung der partiell negativen Ladung am O-Atom des H_2O von der positiven Ladung des gelösten Kations.



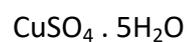
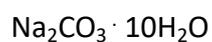
Ion-Dipol-Wechselwirkungen



Die **Hydratation** bleibt oft im festen Zustand bestehen.

(= Hydratisierung, Bindung von Kristallwasser):

Salzhydrate

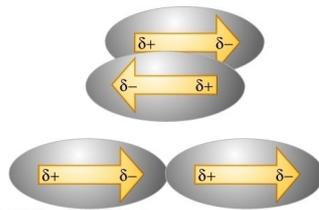


Dipol-Dipol-Wechselwirkungen



ist die Anziehung zwischen den **elektrischen Dipolen** polarer Moleküle.

Zwei benachbarte polare Moleküle richten sich so zueinander aus, dass die Partialladungen der entgegengesetzt geladenen Enden einander nahe kommen



Es ergibt sich eine Nettoanziehung zwischen den Molekülen.

Dipol-Dipol-Wechselwirkungen



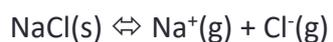
Vergleich:



$$\Delta H^0_{\text{verd}} = 16 \text{ kJ/mol}$$

Die aufgewendete Energie dient zum Überwinden der Dipol-Dipolwechselwirkungen zwischen den nahe bei einander liegenden Molekülen.

Vergleiche:



$$\Delta H^0_{\text{gitter}} = 787 \text{ kJ/mol}$$

Ion-Ion Wechselwirkungen sind viel stärker als die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen.

Die Londonkräfte



Kräfte zwischen allen Teilchen, auch wenn diese unpolar sind, wie etwa Atome (Edelgase !!) oder unpolare Moleküle.

Londonkräfte sind immer anziehend.

Ursache:

Die Elektronenwolke ist keine statische Verteilung, sondern die durchschnittliche Lage von sich kontinuierlich bewegenden Elektronen.

Die Elektronenverteilung verändert sich in den Teilchen.

➡ Induktion temporärer Dipole („spontane Dipole“)

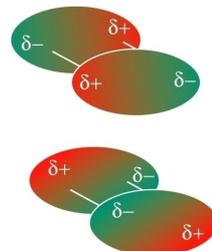
Die Londonkräfte



Flackernde spontane Dipole zweier benachbarter Moleküle führen zu einer geregelten Anordnung.

Die Energie ist geringer, wenn die partiell positive Ladung in der Nähe der partiell negativen Ladung eines anderen Moleküls ist.

Es kommt zur Anziehung der beiden momentanen Dipole und zur Ausbildung einer London-Wechselwirkung

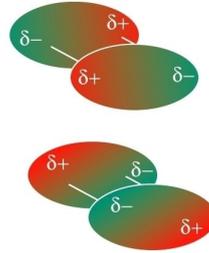


Die Londonkräfte



sind verantwortlich

- für die Existenz des Benzens als Flüssigkeit bei normalen Temperaturen,
- für die Kondensation von Kohlendioxid zum Feststoff
- für die Kondensation von Sauerstoff, Stickstoff und den Edelgasen bei geringen Temperaturen.



Die Londonkräfte



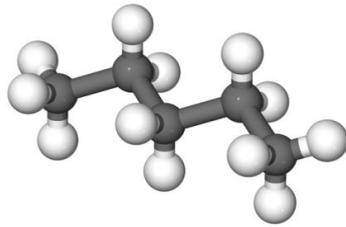
- Die Stärke der Londonkräfte nimmt mit zunehmender Molekülgröße zu.
- Größere Moleküle haben mehr Elektronen und somit größere Schwankungen der Ladung, wenn diese Elektronen zwischen verschiedenen Positionen hin und her wechseln.
- Die Stärke der Wechselwirkung hängt von der Polarisierbarkeit ab und ist dann am größten, wenn beide Moleküle stark polarisierbar sind.

Die Londonkräfte

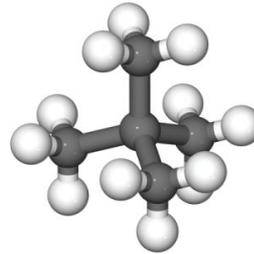


Beispiel:

Pentan (8) und Neopentan (9) haben die selbe Molekülformel C_5H_{12} , aber deutlich unterschiedliche Siedepunkte (36 °C und 10 °C).



8 Pentan, C_5H_{12}



9 2,2-Dimethylpropan, C_5H_{12}

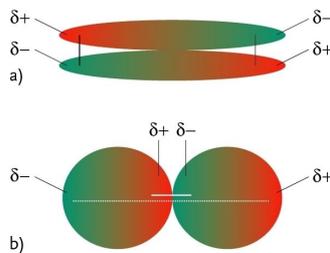
Die Londonkräfte



Erklärung:

Die momentanen Dipole benachbarter zylindrischer Moleküle können einander sehr nahe kommen, kugelförmige oder verzweigte Moleküle nicht.

⇒ Londonkräfte zwischen zylindrischen Molekülen größer als zwischen sphärischen Molekülen mit derselben Masse.



Edelgase

Zunahme der Zahl der Elektronen
(und damit der London-Kräfte)



Substanz	Schmelzpunkt °C	Siedepunkt °C
He	-270 (3.5 K)	-269 (4.2 K)
Ne	-249	-246
Ar	-189	-186
Kr	-157	-153
Xe	-112	-108

Halogene

Zunahme der Zahl der Elektronen
und der Polarisierbarkeit
(und damit der London-Kräfte)



Substanz	Schmelzpunkt °C	Siedepunkt °C
F ₂	-220	-188
Cl ₂	-101	-34
Br ₂	-7	59
I ₂	114	184

Schmelz- und Siedepunkte ausgewählter Substanzen



Halogenwasserstoffe

Zunahme der Zahl der Elektronen
und der Polarisierbarkeit
(und damit der London-Kräfte)

Substanz	Schmelzpunkt °C	Siedepunkt °C
HF	-93	20
HCl	-114	-85
HBr	-89	-67
HI	-51	-35

Schmelz- und Siedepunkte ausgewählter Substanzen



Kleine anorg. Verbindungen

Zunahme der Zahl der Elektronen
und der Polarisierbarkeit
(und damit der London-Kräfte)

Substanz	Schmelzpunkt °C	Siedepunkt °C
H ₂	-259	-253
N ₂	-210	-196
O ₂	-218	-183
H ₂ O	0	100
H ₂ S	-86	-60
NH ₃	-78	-33
CO ₂	-	-78 sublimiert
SO ₂	-76	-10

Organische Verbindungen

Zunahme der Zahl der Elektronen
und der Polarisierbarkeit
(und damit der London-Kräfte)



Substanz	Schmelzpunkt °C	Siedepunkt °C
CH ₄	-182	-162
CF ₄	-150	-129
CCl ₄	-23	77
C ₆ H ₆	6	80
CH ₃ OH	-94	65
Glucose	142	zersetzt
Saccharose	184 zersetzt	

Die Londonkräfte, Zusammenfassung

Die London-Wechselwirkung beruht auf der Anziehung zwischen temporären elektrischen Dipolen benachbarter Moleküle und wirkt zwischen allen Arten von Molekülen.

Ihre Stärke steigt mit der Anzahl der Elektronen in einem Molekül und tritt zusätzlich zu anderen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen auf.

Polare Moleküle ziehen durch schwache Dipol-induzierte-Dipol-Wechselwirkungen auch unpolare Moleküle an.

basiert auf zwischenmolekularer Kraft, die bei wasserstoffhaltigen Verbindungen wirkt.

Beobachtung:

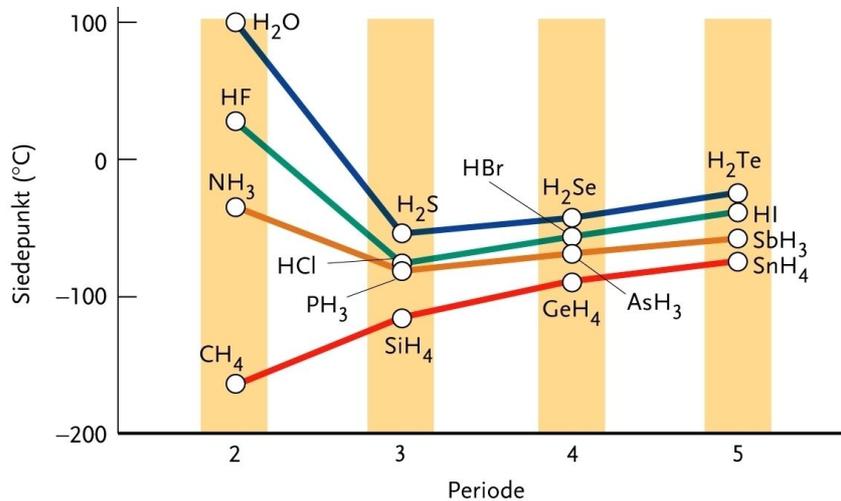
Wasser (H_2O) siedet bei viel höherer Temperatur (100°C) als Schwefelwasserstoff (H_2S) (-60°C)

Schwefelwasserstoff hat mehr Elektronen es sollten größere Londonkräfte wirken als beim Wassermolekül.

Ammoniak NH_3 und Fluorwasserstoff HF haben auch höhere Siedepunkte als die analogen Wasserstoffverbindungen ihrer schwereren Kongeneren.

Die ungewöhnlich hohen Siedepunkte von Wasser, Ammoniak und Fluorwasserstoff legen nahe, dass es ungewöhnlich starke Kräfte zwischen diesen Molekülen geben muss.

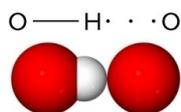
Siedepunkte der Wasserstoffverbindungen der p-Blockelemente



Wasserstoffbrückenbindung

Die starken zwischenmolekularen Kräfte zwischen NH₃, H₂O und HF Molekülen werden durch Wasserstoffbrückenbindungen bewirkt.

Eine **Wasserstoffbrückenbindung** ist eine Bindung, die über ein Wasserstoffatom zwischen zwei stark elektronegativen Atomen wirkt. (O, N und F)



10 Wasserstoffbrückenbindung

Wasserstoffbrückenbindung



Die anderen zwischenmolekularen Kräfte wirken zwischen Verbindungen, die aus beliebigen Elementen aufgebaut sind.

Die Wasserstoffbrückenbindung setzt die gemeinsame Anwesenheit von Wasserstoff und zwei elektronegativen Atomen voraussetzt.

Nur N, O und F sind hinreichend elektronegatig, um in neutralen Molekülen Teil einer Wasserstoffbrückenbindung zu sein.

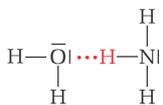
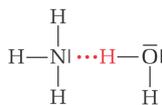
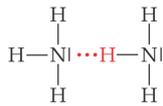
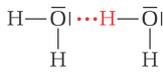
Wasserstoffbrückenbindung



Der Schlüssel für die Bindung einer Wasserstoffbrückenbindung ist die stark polare Natur der A-H Bindung, wenn A stark elektronegatig ist.

Die dadurch entstehende partiell positive Ladung auf H kann das einsame Elektronenpaar eines benachbarten Atoms B anziehen, besonders wenn dieses Atom so elektronegatig ist, dass es auch eine starke partielle negative Ladung hat.

Wasserstoff ist einzigartig in dieser Hinsicht, weil es so klein ist, dass das Atom B sehr nahe an die partielle Ladung des Wasserstoffatoms herankommen kann und damit eine starke Wechselwirkung zeigen kann.



Starke Wasserstoffbrücken bilden sich zwischen

N - H...N	O - H...N	F - H...N
N - H...O	O - H...O	F - H...O
N - H...F	O - H...F	F - H...F

Wasserstoffbrückenbindungen können sich auch zu den Anionen anderer Elemente ausbilden.

Beispiel:

O-H...Cl⁻ Bindung zwischen einem Chloridion und einem hydratisierenden Wassermolekül.

In diesen Fällen trägt die negative Ladung des Anions zur Ausbildung der Bindung bei.

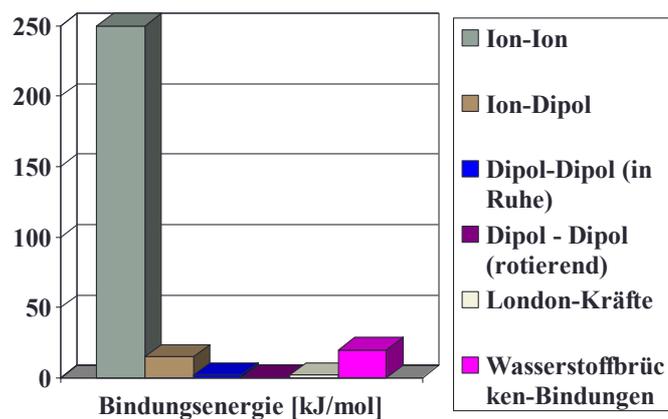
Wasserstoffbrückenbindung



- O-H...O-Wasserstoffbrückenbindung 20 kJ/mol
- normale O-H Bindung 463 kJ/mol

Die Wasserstoffbrückenbindung ist die stärkste zwischenmolekulare Wechselwirkung.

Wasserstoffbrückenbindung

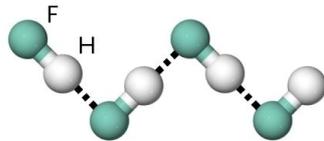


Wasserstoffbrückenbindung



Die Wasserstoffbrückenbindung ist so stark, dass sie sogar in der Dampfphase auftreten kann.

So besteht etwa flüssiger Fluorwasserstoff aus Zick-Zack-Ketten von HF-Molekülen und der Dampf enthält noch immer kurze Fragmente dieser Ketten sowie (HF) 6-Ringe.



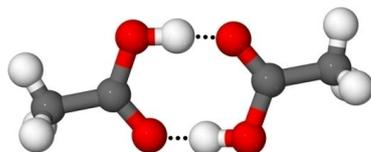
11 Fluorwasserstoff (HF)_n

Wasserstoffbrückenbindung



Der Dampf der Essigsäure enthält **Dimere** - Paare von Molekülen - die durch zwei Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft sind.

Auch für die Geometrie und Eigenschaften von biologischen Molekülen sind Wasserstoffbrückenbindungen sehr bedeutend.



12 Essigsäure-Dimer

Wasserstoffbrückenbindung



Paraffin (s) und (l)

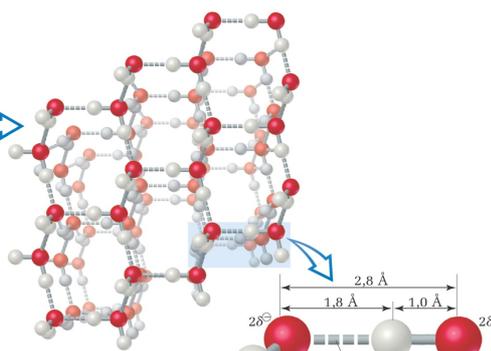
Wasser (s) und (l)

© 2006 Pearson Studium / Abbildung aus Brown / LeMay / Bursten: Chemie, 10. Auflage / ISBN: 3-8273-7191-0

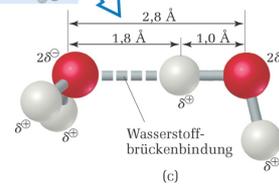
Wasserstoffbrückenbindung in festem Eis



(a)



(b)



(c)

Wasserstoffbrückenbindung



Wasserstoffbrückenbindungen sind verantwortlich für

- ♦ die Festigkeit vieler organischer und Biomoleküle, z.B.: Zellulosemoleküle in Holz, Polyamid-Fasern
- ♦ die räumliche Anordnung vieler Biomoleküle, z.B. der Doppelstrang-Helix der DNA Moleküle



Phasenzustände - Gase



Aggregatzustand bestimmt durch Verhältnis zwischen Anziehung und Bewegung

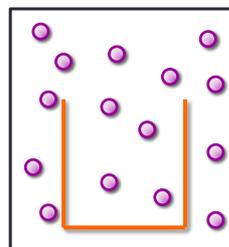
GASE:

Moleküle/Atome, die räumlich weit voneinander entfernt sind und sich frei im Raum bewegen

Intermolekulare Kräfte \ll kinet. Energie

(Brownsche Molekularbewegung; Boltzmannsches Energieverteilungsgesetz)

gasförmig



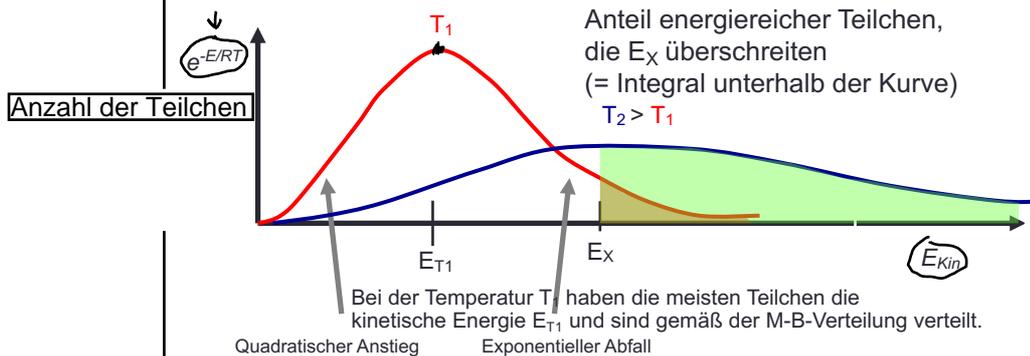
- kein festes V
- keine stabile Form

Energieverteilung in Gasen

Die Geschwindigkeit/kinetische Energie ist statistisch verteilt:

Maxwell-Boltzmann Verteilung: J.C. Maxwell (1831-1879); L. Boltzmann (1844-1906): $e^{-E/RT}$

= Der Bruchteil der Moleküle, mit einem bestimmten Energieinhalt.



R: Gaskonstante

Phasenzustände - Gase

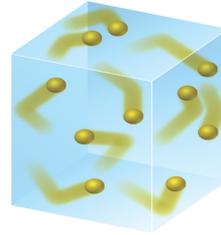
Eigenschaften eines Idealen Gases (am ehesten sehr verdünnte Edelgase):

- Gegenseitige Anziehungskräfte sind vernachlässigbar
- Gasmoleküle haben kein eigenes Volumen

ideales Gas wird sich nie verflüssigen

$p = \text{Kraft/Fläche}$

Druck eines Gases auf ein Objekt = Aufprall einzelner Moleküle auf die Oberfläche des Objektes.



Heftiger, chaotischer Aufprall der Moleküle gegen eine Oberfläche \Rightarrow starke Kraft \Rightarrow hohen Druck

Leichter Aufprall der Moleküle \Rightarrow niedriger Druck

Druckeinheiten

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

Druckeinheiten und Umrechnungsfaktoren [1]

	Pascal ^[2]	Bar	technische/physikalische Atmosphäre		Torr	Pfund pro Quadratzoll
1 Pa	$\equiv 1 \text{ N/m}^2$	$= 10^{-5} \text{ bar}$	$\approx 10,2 \cdot 10^{-6} \text{ at}$	$\approx 9,87 \cdot 10^{-6} \text{ atm}$	$\approx 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ torr}$	$\approx 145 \cdot 10^{-6} \text{ psi}$
1 bar	$= 100000 \text{ Pa}$	$\equiv 10^6 \text{ dyn/cm}^2$	$\approx 1,02 \text{ at}$	$\approx 0,987 \text{ atm}$	$\approx 750 \text{ torr}$	$\approx 14.504 \text{ psi}$
1 at	$= 98066,5 \text{ Pa}$	$= 0,980665 \text{ bar}$	$\equiv 1 \text{ kp/cm}^2$	$\approx 0,968 \text{ atm}$	$\approx 736 \text{ torr}$	$\approx 14,223 \text{ psi}$
1 atm	$= 101325 \text{ Pa}$	$= 1,01325 \text{ bar}$	$\approx 1,033 \text{ at}$	$\equiv p_0$	$= 760 \text{ torr}$	$\approx 14,696 \text{ psi}$
1 torr	$\approx 133,322 \text{ Pa}$	$\approx 1,333 \cdot 10^{-3} \text{ bar}$	$\approx 1,360 \cdot 10^{-3} \text{ at}$	$\approx 1,316 \cdot 10^{-3} \text{ atm}$	$\equiv 1 \text{ mmHg}$	$\approx 19,337 \cdot 10^{-3} \text{ psi}$
1 psi	$\approx 6894,757 \text{ Pa}$	$\approx 68,948 \cdot 10^{-3} \text{ bar}$	$\approx 70,307 \cdot 10^{-3} \text{ at}$	$\approx 68,046 \cdot 10^{-3} \text{ atm}$	$\approx 51,7149 \text{ torr}$	$\equiv 1 \text{ lb}_f/\text{in}^2$

at = technische Atmosphäre
 atm = physikalische Atmosphäre

(Quelle: [http://de.wikipedia.org/wiki/Druck_\(Physik\)#Einheiten](http://de.wikipedia.org/wiki/Druck_(Physik)#Einheiten))

Phasenzustände - Gase



Thermische Zustandsgleichung
(Abhängigkeit der Zustandsvariablen p , V , T , n):

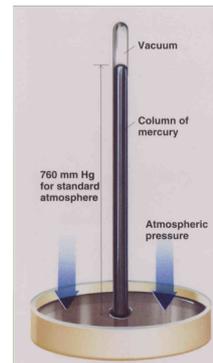
$$p = f(V, T, n)$$

Druck p in Pa ($1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2 = 10^{-5} \text{ bar}$)
Normdruck (für Gase) = $101,325 \text{ kPa}$ (1 atm) bei 0°C

Temperatur T in K
Norm(al)temperatur bei Gasen = 0°C

Stoffmenge n in mol

Volumen V in m^3
Normvolumen eines idealen Gases: $22,41 \text{ L/mol}$



<http://johnvagabondscience.wordpress.com/2008/11/06/torricellis-barometer/>

Phasenzustände - Gase



GESETZ VON GAY LUSSAC (T-V-Abhängigkeit von idealen Gasen):

„Bei der Temperaturerhöhung um 1 Kelvin nimmt das Volumen eines idealen Gases um $1/273,15$ seines Volumens bei 0°C zu.“

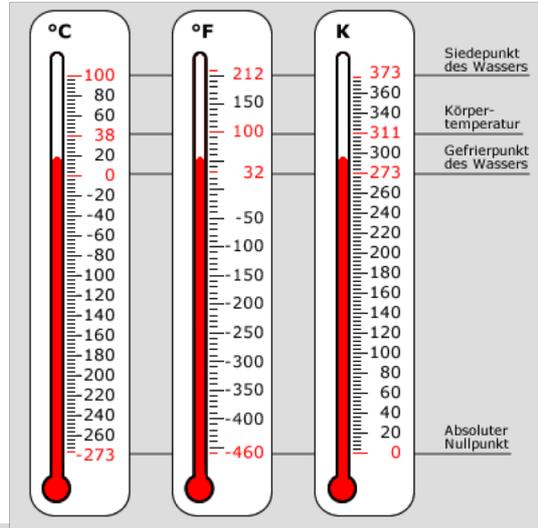
$$V_T = V_0 + (V_0/273,15) \times T$$

$1/273,15 \text{ K}^{-1}$ = thermischer Ausdehnungskoeffizient der idealen Gase

Temperaturskalen

$$T_K = (T_C + 273,15)$$

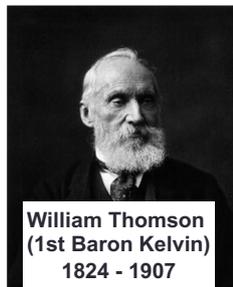
$$T_K = (T_F + 459,67) \cdot \frac{5}{9}$$



Phasenzustände - Gase

absolute Temperaturskala nach Kelvin:

1 K = Temperaturänderung, bei der sich das Volumen eines idealen Gases um $1/273,15$ seines Volumens bei 0°C ändert.



Kelvin P NP

Phasenzustände - Gase



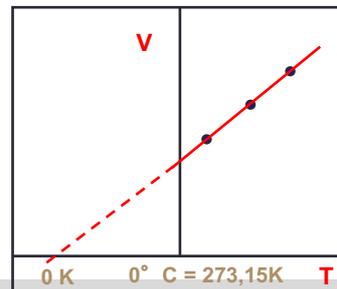
Temperaturskala:

1 K = Temperaturänderung, bei der sich das Volumen eines idealen Gases um $1/273,15$ seines Volumens bei 0°C ändert.

Absolute Temperaturskala (Lord Kelvin):

Bei 0 K hat das Gas ein Volumen von 0 m^3 ; es gibt kein negatives Volumen!

$$\Rightarrow V_t = (V_0/T_0) \times T = k \times T \text{ (Isobare)}$$



Boomerang Nebula



- Kältester Ort im Universum: 1 K
- Nebel im Sternbild Zentaur
- 5000 Lichtjahre entfernt von Erde
- Kälte verursacht durch Expansion eines Gases, das aus einem im Kern befindlichen Stern strömt.
- 1998 fotografiert mittels Hubble-Weltraummikroskop

New states of matter: Bose Einstein Condensates



Address <http://www.colorado.edu/physics/2000/bec/>

2000

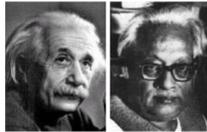
The Atomic Lab

Bose Einstein Condensation

BEC Homepage

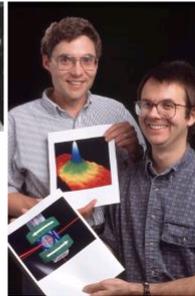
Bose-Einstein Condensation in a gas: a new form of matter at the coldest temperatures in the universe...

Predicted 1924... ...Created 1995



A. Einstein

S. Bose



2001 Nobel Prize

Cornell, Wiemann, Ketterle
(MIT)

New states of matter: Bose Einstein Condensates



0 K : absolute zero

Coldest place in nature: 1 K

Up to 2001: 0,001 K

Bose Einstein Condensates: 10^{-6} K

Absolute identical atoms (all at the same place...)

Temperaturen < 0K

Atomwolke unterschreitet absoluten Nullpunkt
4. Jänner 2013, 17:59



Umgekehrte Boltzmann-Verteilung

Physiker um Ulrich Schneider und Immanuel Bloch haben nun ein Gas realisiert, in dem diese Verteilung genau umgedreht ist: Viele Teilchen weisen eine hohe Energie auf und nur wenige eine niedrige. Diese Umkehrung der Verteilung der Energie bedeutet nun gerade, dass die Teilchen eine negative Temperatur angenommen haben.

QUANTENTHERMODYNAMIK

Negative absolute Temperaturen

Am absoluten Nullpunkt kommt jede klassische, thermische Bewegung zum Erliegen, und nichts kann kälter sein als $T = 0$ K. Dennoch ist es unserer Gruppe vom Max-Planck-Institut für Quantenoptik und der Ludwig-Maximilians-Universität München gelungen, negative absolute Temperaturen zu erzeugen [1]. Wie passt das zusammen?



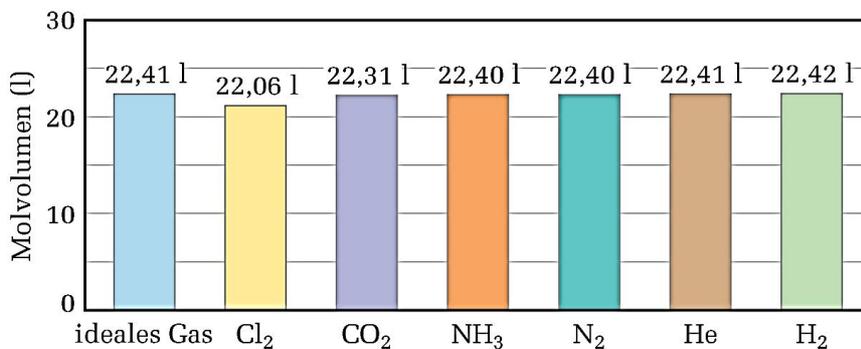
Phasenzustände - Gase



GESETZ VON AVOGADRO (nach Amedeo Avogadro 1811):

Bei gleicher Temperatur und gleichem Druck enthalten gleiche Volumina idealer Gase die gleiche Anzahl von Molekülen.

$$V_{\text{Gas1}} = V_{\text{Gas2}} \Leftrightarrow n_{\text{Gas1}} = n_{\text{Gas2}}$$



Phasenzustände - Gase



GESETZ VON AVOGADRO (nach Amedeo Avogadro 1811):

Bei gleicher Temperatur und gleichem Druck enthalten gleiche Volumina idealer Gase die gleiche Anzahl von Molekülen.

$$V_{\text{Gas1}} = V_{\text{Gas2}} \Leftrightarrow n_{\text{Gas1}} = n_{\text{Gas2}}$$

Das Volumen einer Gasprobe bei vorgegebenem Druck und vorgegebener Temperatur ist **proportional der Menge der Gasmoleküle** in der Probe.

$$V \sim n$$

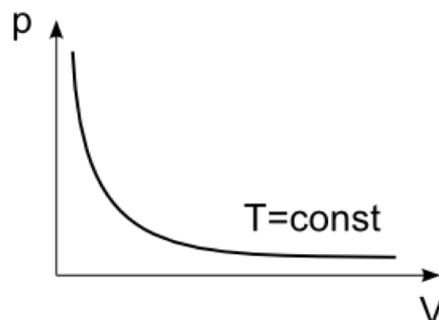
Phasenzustände - Gase



GESETZ VON BOYLE MARIOTTE (p - V -Beziehung von idealen Gasen):

„Bei konstanter Temperatur ist der Druck umgekehrt proportional dem Volumen.“

$$p \sim 1/V \text{ oder } p \times V = \text{const. (Isotherme)}$$



Phasenzustände - Gase



GESETZ VON AVOGADRO:

Bei gleicher Temperatur und gleichem Druck enthalten gleiche Volumina idealer Gase die gleiche Anzahl von Molekülen.

$$V \sim n$$

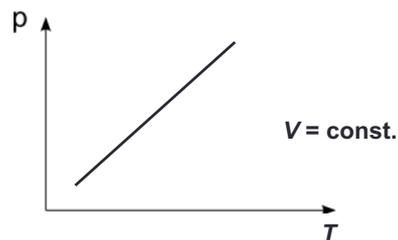
GESETZ VON BOYLE MARIOTTE:

„Bei konstanter Temperatur ist der Druck umgekehrt proportional dem Volumen.“

$$p \sim 1/V$$

GESETZ VON G. AMONTONS:

$$p \sim T \text{ (Isochore)}$$



Phasenzustände - Gase



$$p \sim 1/V$$

$$V \sim T$$

$$p \sim T$$

$$V \sim n$$

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

=> **Thermische Zustandsgleichung idealer Gase – (aka allgemeine Gasgleichung):**

$$\Rightarrow (pV)/(nT) = \text{const.} = R \Rightarrow p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

R = Gaskonstante (experimentell bestimmt): $8,31 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ($\text{Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

R hängt zusammen mit der Boltzmannkonstante k :

$$k = R/N_A = 1,3807 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

(N_A ...Avogadrokonstante (1/mol))

(Normzustand (Gase): 0°C ; $101,325 \text{ kPa}$ (=1atm))



Beispiel 1: Welches Volumen hat 1 mol eines idealen Gases bei Normalbedingungen (i.e. 1013 mbar, 0°C)

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

$$p = 1013 \text{ mbar} = 1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$V = ? \text{ m}^3$$

$$n = 1 \text{ mol}$$

$$R = 8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$T = 273,15 \text{ K}$$

$$\Rightarrow V = 0,02241 \text{ m}^3 = 22,41 \text{ L}$$

Beispiel 2: Wie groß ist der Druckanstieg, wenn Sie eine Stahlflasche in der sich N_2 bei 200 bar befinden von 20 auf 100°C erwärmen?

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

Berücksichtigen Sie:

$$(p_1 \cdot V_1) / (n_1 T_1) = R = (p_2 V_2) / (n_2 T_2)$$

In einer Tabelle schreiben Sie sich die einzelnen Variablen auf und setzen ein, um sich die restliche Variable auszurechnen.

Beispiel 2: Wie groß ist der Druckanstieg, wenn Sie eine Stahlflasche in der sich N_2 bei 200 bar befinden von 20 auf 100°C erwärmen?

$$(p_1 \cdot V_1) / (n_1 T_1) = R = (p_2 V_2) / (n_2 T_2)$$

$$p_1 = 200 \text{ bar} = 200 \times 10^5 \text{ Pa}; p_2 = ??$$

$$T_1 = 293,15 \text{ K}, T_2 = 373,15 \text{ K}$$

$$V_1 = V_2 = V$$

$$n_1 = n_2 = n$$

$$R = 8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Einsetzen => V und n kürzen

$$\frac{(200 \cdot 10^5 \cdot V)}{(n \cdot 293,15)} = \frac{(p_2 \cdot V)}{(n \cdot 373,15)} \Rightarrow p_2 = 254 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 254 \text{ bar}$$

Gasmischungen und Partialdrücke

Dalton'sches Partialdruckgesetz (John Dalton 1805)

Der Gesamtdruck eines Gasgemisches setzt sich additiv aus den Partialdrücken der Einzelkomponenten zusammen

$$p = p_A + p_B + \dots = \sum p_i$$

Der Partialdruck eines Gases ist der Gesamtdruck p mal dem Stoffmengenanteil x_A

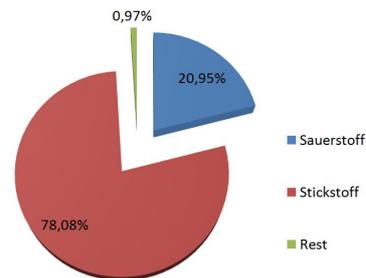
$$p_A = x_A \times p$$

Gasmischungen und Partialdrücke

Wie hoch ist der Partialdruck von Sauerstoff in der Luft bei einem Atmosphärendruck von 97.8 kPa?

$$n_{(O_2)}/n_{\text{gesamt}} = x_{O_2}; p_{(O_2)} = x_{O_2} \times p_{\text{gesamt}}$$

$$x_{O_2} = 21 \text{ mol } O_2 / 100 \text{ mol Luft} \Rightarrow p_{(O_2)} = 0,21 \times 97,8 \text{ kPa} = 21 \text{ kPa}$$



Henry Gesetz

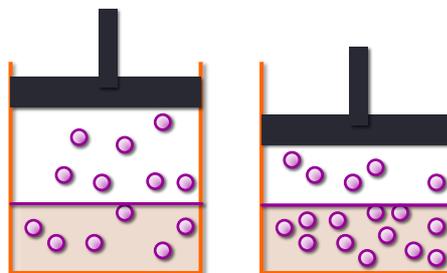
- Henry Gesetz

- Beschreibt das Löslichkeitsverhalten eines Gases in einer Lösung
- Die Konzentration eines Gases in einer Lösung ist direkt proportional zum Partialdruck des Gases

$$p_i = y_i p_{\text{ges}} = x_i H_i^*$$

$$p_i = y_i p_{\text{ges}} = c_i H_i$$

H_i ...Henry Konstante



$$p_1 < p_2$$

KINETISCHE GASTHEORIE:

**Druck = Stoß der Gasteilchen gegen die Gefäßwand:
Erklärung des Verhaltens von Gasen mittels Modell**

**Erniedrigung des Volumens = mehr Teilchen/Zeiteinheit stoßen gegen die
Wand => Druckerhöhung (Boyle Mariotte)**

**Erhöhung der Temperatur = Erhöhung der kinetischen Energie
=> Druckerhöhung (Gay Lussac)**

KINETISCHE GASTHEORIE:

1. Das Volumen der Teilchen aus denen die Gase bestehen ist vernachlässigbar klein im Vergleich zum Gesamtvolumen.
2. Die Teilchen befinden sich in ständiger, schneller, zufälliger und geradliniger Bewegung. Beim Stoßen wird Energie übertragen.
3. Die mittlere kinetische Energie hängt ab von der Temperatur.
Bei gegebener Temperatur ist die mittlere kinetische Energie für alle Gase gleich
($E_{\text{kin}} = (m v^2/2)$ \Rightarrow nicht von Masse abhängig sondern nur von Temperatur).
4. Gleichverteilungssatz: Die kinetische Energie aller Moleküle ist im Gleichgewicht (d.h. nach genügend langem Energieaustausch im Mittel gleich)
5. Die Anziehungskräfte/Abstoßungskräfte zwischen den Teilchen sind vernachlässigbar.

Phasenzustände - Gase



Es ergibt sich aus der kinetischen Gastheorie (Impulserhaltung):

$$p \cdot V = \frac{1}{3} N m v^2 = (\text{mit } m v^2/2 = E_{\text{kin}} \text{ und } N = n N_A) \Rightarrow n \frac{2}{3} N_A E_{\text{kin}} = R T$$

mit $k = R/N_A$ ergibt sich: $E_{\text{kin}} = \frac{3}{2} k \cdot T$

Molekulargeschwindigkeit in Gasen:

$v = \sqrt{3RT/M}$ (entspricht der Wurzel aus dem mittleren Geschwindigkeitsquadrat) =
= Geschwindigkeit eines Moleküls, dessen kinetische Energie der Mittelwert aller kinetischen Energien ist.

M = molare Masse eines Gases

z.B. Wasserstoff: **6616 km/h bei 0°C; 7734 km/h bei 100°C**

Anzahl der Stöße (Raumtemp.): $1,4 \cdot 10^{10} / \text{sec}$

(Stoßzahl spielt für Durchmischung von Gasen, die innere Reibung und die Reaktionsgeschwindigkeit bei Gasphasenreaktionen eine Rolle)

mittlere freie Weglänge (Raumtemp.): **0,13 μm**

das Gesetz der Gleichverteilung der Energie bezieht sich nur auf die mittlere kinetische Energie der Gasmoleküle.

Die Geschwindigkeit/kinetische Energie ist statistisch verteilt (Maxwell-Boltzmann Verteilung)

Phasenzustände - Gase



Eigenschaften, die mit Molekülgeschwindigkeiten zusammenhängen:

- Wärmeleitfähigkeit
- Schallgeschwindigkeit
- Viskosität (innere Reibung)
- Diffusionsgeschwindigkeit

Effusion von Gasen: (Graham Effusionsgesetz)

= Ausströmen von Gasen durch sehr kleine Öffnungen

Direkt abhängig von der Geschwindigkeit der Moleküle -
(schnelle Moleküle erfahren schnelle Effusion; in Abhängigkeit von der Masse der Moleküle)

wird praktisch zur Isotopentrennung verwendet (Atomolyse)

Thermodiffusion: in einem Gasgemisch, in dem ein Temp.-Gefälle vorliegt, reichern sich die leichteren Gasmoleküle im wärmeren, die schwereren im kälteren Bereich an.

Bsp.: Clusiussches Trennrohr.

Phasenzustände - Gase



REALE GASE:

für 1 Mol eines idealen Gases gilt $p \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow$

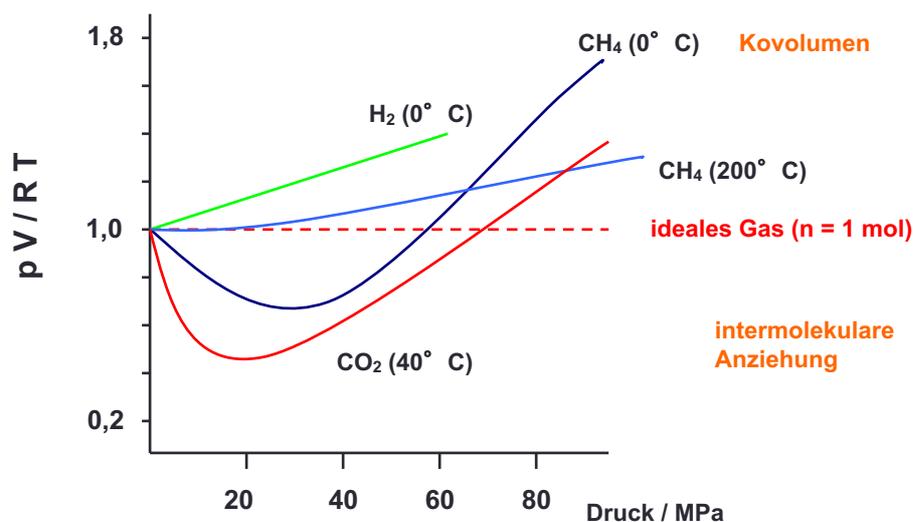
Kompressibilitätsfaktor = $(p \cdot V)/(R \cdot T) = 1$ (mol) (ideales Gas)

$(p \cdot V)/(R \cdot T) \neq 1$ mol (reales Gas)

Ideales Verhalten nur bei genügend großer Geschwindigkeit und geringer Anzahl an Molekülen/Volumseinheit.

\Rightarrow Mit sinkender Temperatur (*Boyle Temperatur* - Grenze zum Idealzustand) und steigendem Druck Annäherung an den Realzustand

Phasenzustände - Gase



Phasenzustände - Gase



- **intermolekulare Anziehungskräfte: (van der Waals Kräfte)**

durch die gegenseitige Anziehung wird das Molekül in seiner Bewegung behindert
=>geringerer Druck wird beobachtet

$$p = p_{id} - p_B \quad (p_B = \text{Binnendruck; Kohäsionsdruck}) \Rightarrow (p \times V)/(R \times T) < 1$$

- **Molekularvolumen:**

Da die Moleküle ein Volumen besitzen ist ihr reales Volumen größer als für ein ideales Gas. => Ein reales Gas kann man nicht unbegrenzt komprimieren.

Das kleinste erreichbare Volumen bezeichnet man als Kovolumen b:

$$V = V_{id} + b \quad \Rightarrow (p \times V)/(R \times T) > 1$$

Phasenzustände - Gase



Korrektur in der Van der Waals Gleichung:

$$p = n \cdot R \cdot T / V \quad (\text{ideales Gas})$$

$$p = n \cdot R \cdot T / (V - n \cdot b) - (n^2 \cdot a / V^2)$$

Korrektur für molekulare Anziehung

Korrektur für Eigenvolumen der Moleküle

(van-der-Waals-Konstanten *a* und *b* werden empirisch bestimmt)

Verflüssigung von **realen** Gasen (Kondensation)



1.) Bei **Absenken der Temperatur**

Molekülgeschwindigkeiten werden langsamer und die intermolekularen Wechselwirkungen werden wirksam.

2.) Bei **Druckerhöhung**

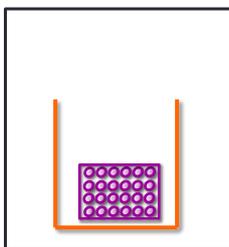
die Teilchen kommen immer näher zusammen und die intermolekularen Wechselwirkungen werden wirksam.

Phasenzustände



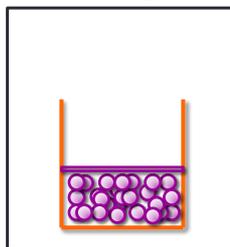
Aggregatzustand bestimmt durch Verhältnis zwischen Anziehung und Bewegung

fest



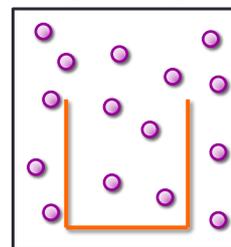
- festes V
- stabile Form

flüssig



- festes V
- keine stabile Form

gasförmig



- kein festes V
- komprimierbar
- keine stabile Form

VERFLÜSSIGUNG VON GASEN (Kondensation):

•Bei Absenken der Temperatur können Gase verflüssigt werden. Molekülgeschwindigkeiten werden langsamer und die intermolekularen Wechselwirkungen werden wirksam.

•Bei Druckerhöhung kommen die Teilchen immer näher zusammen und die intermolekularen Wechselwirkungen werden wirksam.

•Ab einer gewissen Temperatur lassen sich Gase nicht mehr durch Druckerhöhung verflüssigen:

kritische Temperatur; (kritischer Druck) – kein Unterschied zwischen flüssiger und gasförmiger Phase

je höher die kritische Temperatur ist, desto größer sind die intermolekularen Anziehungskräfte.

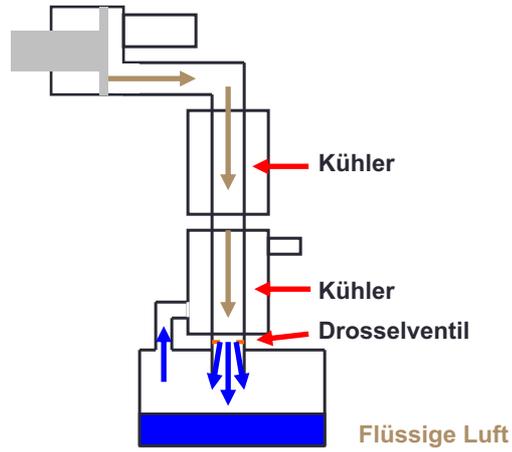
Zur Abkühlung von Gasen:

Joule Thomson Effekt:

Bei der **Expansion eines Gases** wird Arbeit gegen die intermolekulare Anziehung geleistet.

Diese Energie stammt aus der kinet. Energie der Teilchen, die verringert wird \Rightarrow Abkühlung des Gases.

Linde Verfahren



**Ansaugen
Verdichten**

- Vorkühlen
- Weiterkühlen
- Expansion

- Verflüssigte Luft
- Kalte gasförmige Luft

Gewinnung von reinem Stickstoff durch fraktionierte Destillation

$$S_p(\text{O}_2) = -183\text{ °C}$$

$$S_p(\text{N}_2) = -195,8\text{ °C}$$



Phasenzustände - Flüssigkeiten



FLÜSSIGKEITEN:

Anziehungskräfte haben soweit zugenommen, dass alle Teilchen eine bestimmte mittlere Entfernung zueinander besitzen.

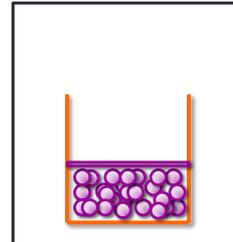
Flüssigkeit ist praktisch nicht komprimierbar

Moleküle haben keine bestimmte Position \Rightarrow beliebige Form

Der wesentliche Unterschied zwischen Gas und Flüssigkeit besteht in der **Größe der Van der Waals'schen Kräfte**, die sich bei der Kondensation sprunghaft ändert (und damit die Eigenschaften).

Bei Erhöhung der Temperatur erhöht sich die kinet. Energie der Moleküle und bewirkt eine leichte Volumensvergrößerung. (weit geringer als bei Gasen)

flüssig



- festes V
- keine stabile Form

Phasenzustände - Flüssigkeiten



Viskosität:

Eigenschaft einer Flüssigkeit, dem Fließen einen Widerstand entgegenzusetzen

durch intermolekulare Wechselwirkung

Kohäsionskräfte sind umso weniger wirksam, je schneller sich die Moleküle bewegen:

=> Viskosität nimmt bei steigender Temperatur ab

=> Viskosität steigt mit steigendem Druck

Oberflächenspannung:

Moleküle an der Oberfläche haben eine einseitige Anziehung nach innen

Durch diesen Zug nach innen: kugelförmige Tropfen

Oberflächenspannung: Maß für die nach Innen gerichtete Kraft

Phasenzustände - Flüssigkeiten



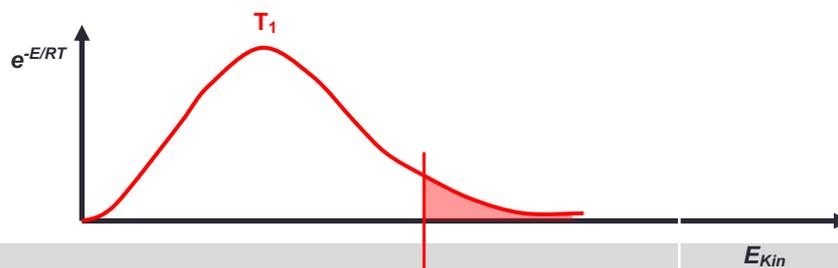
Verdampfung:

- ⇒ Teilchen mit hoher kinet. Energie (Boltzmannverteilung) gehen in die Dampfphase über;
- ⇒ mittlere kinet. Energie in der Flüssigkeit sinkt;
- ⇒ Wärme wird aus der Umgebung aufgenommen etc.

Verdampfungsenthalpie ΔH_V – meist bezogen auf den Siedepunkt bei Normaldruck – (1013 mbar)

Verdunstung:

Verdampfungsvorgang (weit) unterhalb der Siedetemperatur



Phasenzustände – Flüssigkeiten

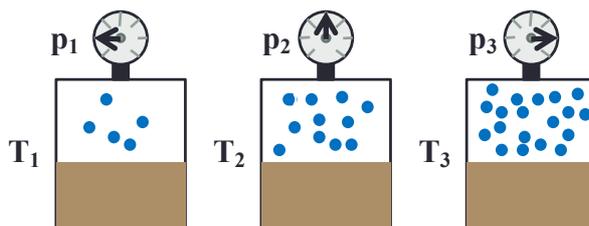


DAMPFDRUCK:

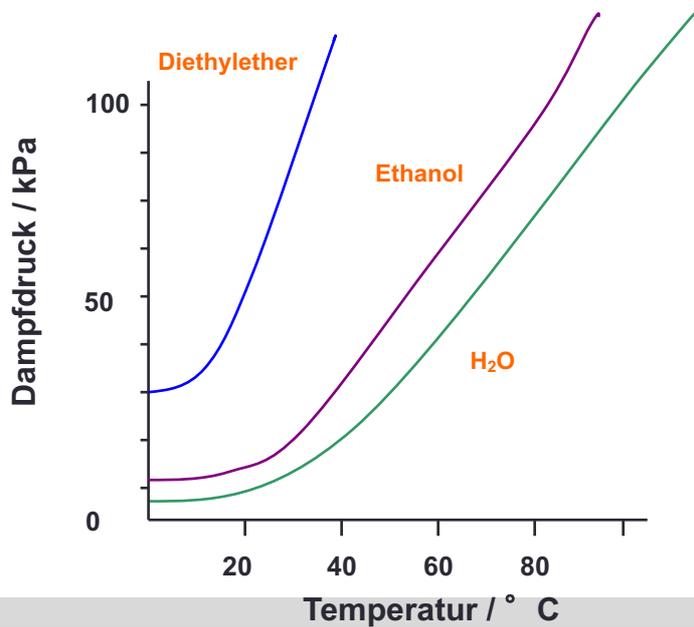
Energierreiche Moleküle, die in die Gasphase übergehen üben dort einen gewissen Druck aus = Dampfdruck.

Der Dampf über der Flüssigkeit steht in geschlossenen Räumen im Gleichgewicht mit der Flüssigkeit
(dynamisches Gleichgewicht. Verdampfungsgeschw. = Kondensationsgeschw.)

Dampfdruck hängt von der Temperatur ab - je höher die Temperatur, desto größer der Dampfdruck:



Dampfdruckkurve



Gleichung von Clausius Clapeyron:

Zusammenhang Dampfdruck – Temp.



Die Verdampfungsenthalpie ist über einen kleinen Temperaturbereich konstant. Unter dieser Bedingung hängt der Dampfdruck p einer Flüssigkeit mit der Temperatur T über folgende Gleichung zusammen:

$$\ln p = -\frac{\Delta H_v}{R \times T} + C$$
$$\ln p_1 = -\frac{\Delta H_v}{R \times T_1} + C \qquad \ln p_2 = -\frac{\Delta H_v}{R \times T_2} + C$$

Durch Subtraktion und Umwandlung ergibt sich die Gleichung von Clausius Clapeyron:

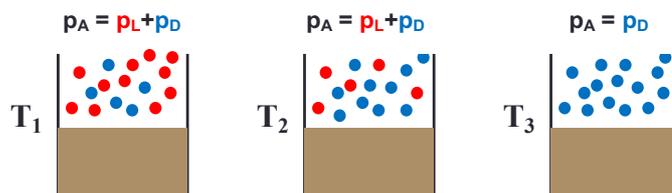
$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_v}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2}$$

Phasenzustände – Flüssigkeiten

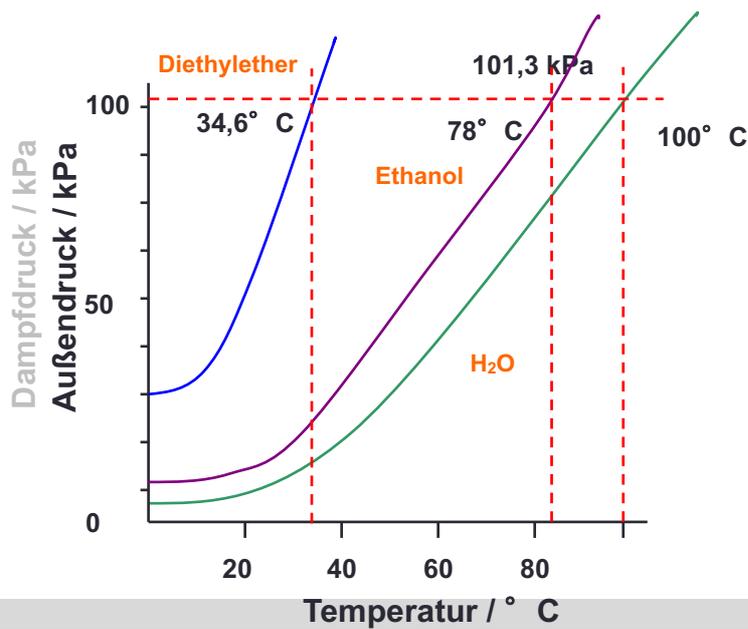
DAMPFDRUCK:

Ist der Dampfdruck gleich dem Außendruck siedet die Flüssigkeit

je niedriger der Außendruck, desto niedriger der Siedepunkt =>
Vakuumdestillation zur Herabsetzung des Siedepunktes



Dampfdruckkurve = Siedepunktskurve

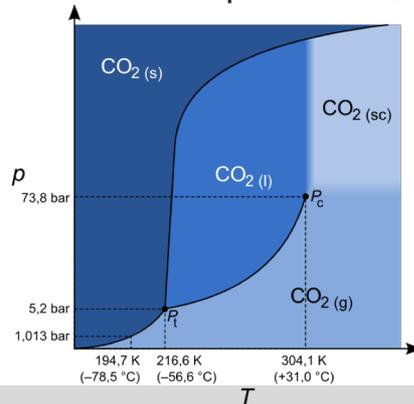


Phasenzustände

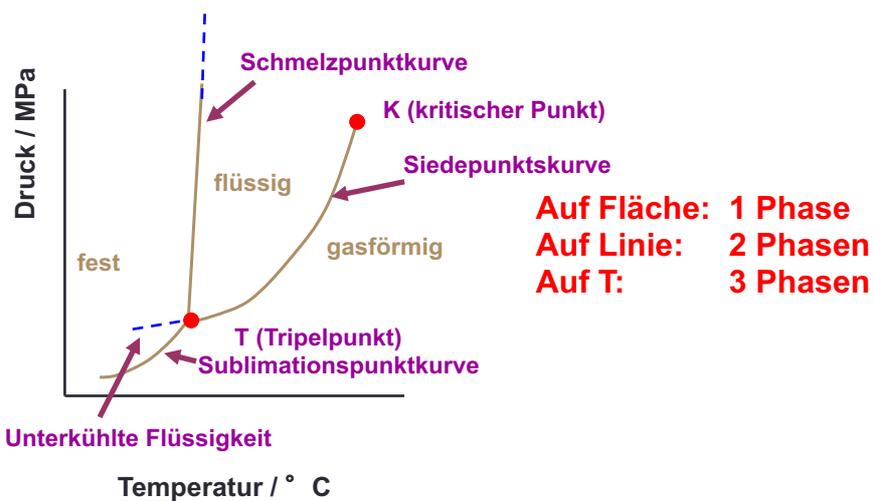
PHASENDIAGRAMME:

Druck/Temperaturdiagramm, aus denen man das Gleichgewicht der Phasen ablesen kann.

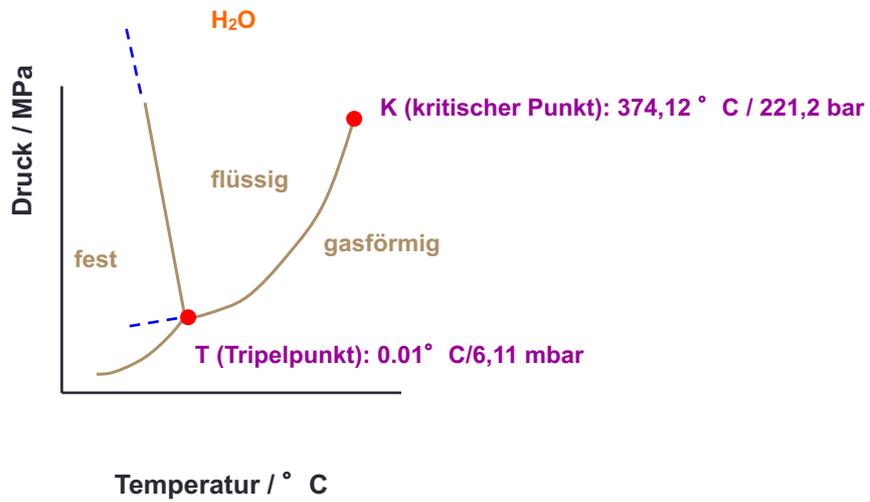
Die Phasendiagramme werden aus experimentellen Daten zusammengestellt.



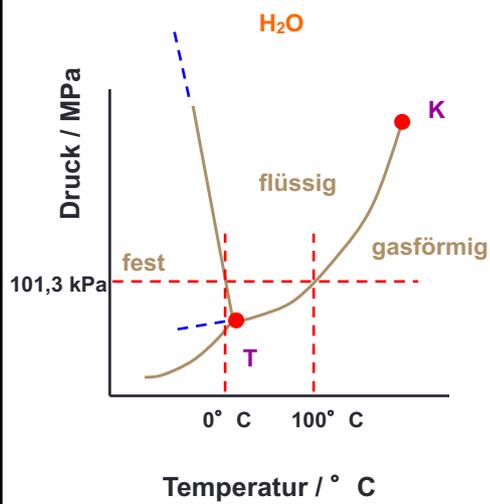
Phasendiagramm



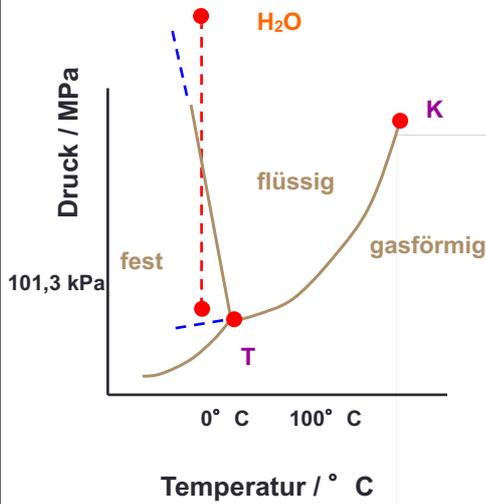
Phasendiagramm



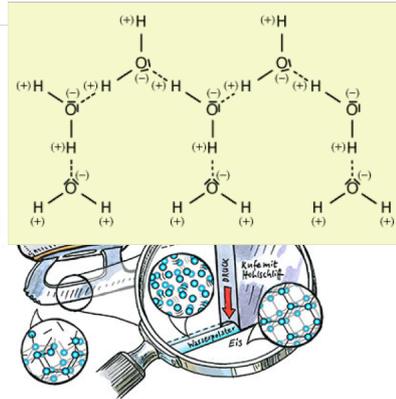
Phasendiagramm



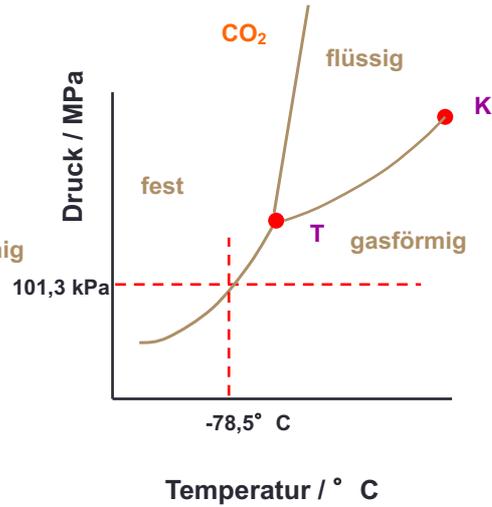
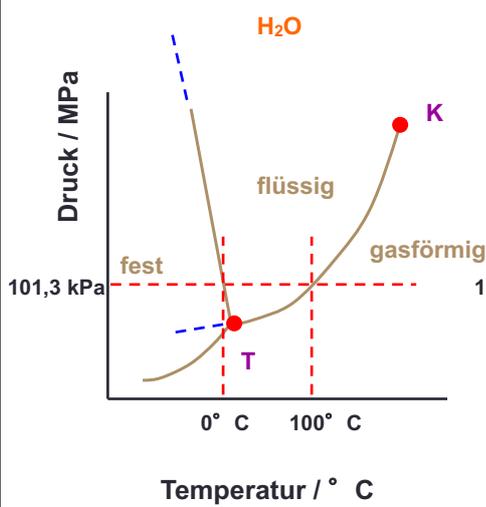
Phasendiagramm



Negativer Anstieg der Schmelzkurve



Phasendiagramm



Gibbs 'sche Phasenregel

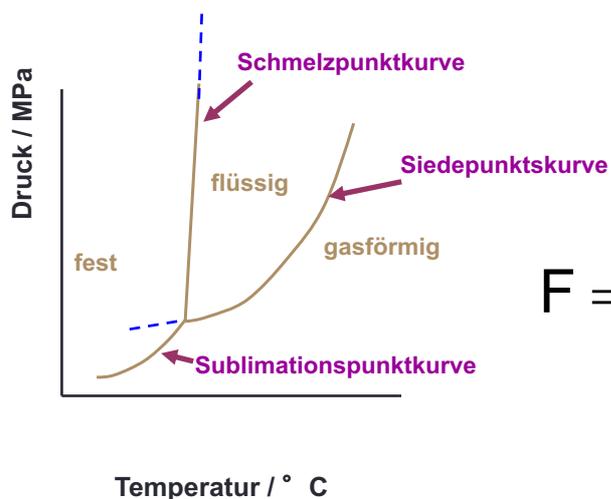


- Die **Gibbs 'sche Phasenregel** beinhaltet die Aussage, dass im thermodynamischen Gleichgewicht nicht beliebig viele Phasen gleichzeitig nebeneinander vorliegen können.
- Zudem kann man mit ihr die an einem bestimmten Punkt im Phasendiagramm maximal möglichen **Freiheitsgrade** bestimmen.
- Für ein physikalisch homogenes thermodynamisches System reichen zwei Zustandsgrößen zur Bestimmung des Gleichgewichtszustands aus.

$$F = N - P + 2$$

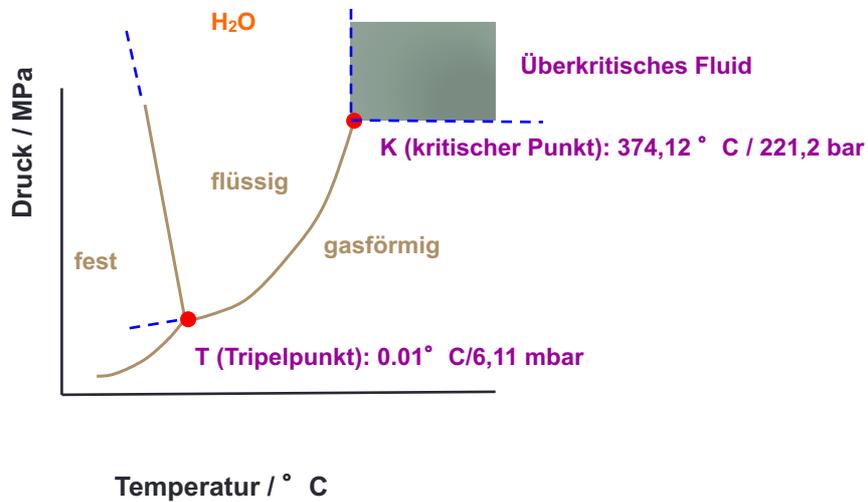
- N: Anzahl der Komponenten im System
- P: Anzahl der Phasen (verschiedene Aggregatzustände)
- F: Anzahl der Freiheitsgrade

Phasendiagramm



$$F = N - P + 2$$

Phasendiagramm



Von der Eigenschaft des Wassers



Wasser unter Extrembedingungen (überkritisches Wasser)

Bei Temperaturen über 374 °C zum Beispiel verdichtet sich Wasserdampf immer mehr und wird wieder flüssig. Dieses so genannte „überkritische“ Wasser besitzt ungewöhnliche Fähigkeiten:

- Organische Verbindungen, wie etwa Fette und Öle, die normalerweise nicht wasserlöslich sind, zeigen ein sehr gutes Auflösungsverhalten.
- Genau das Gegenteil gilt für anorganische Stoffe: Salze, die sich unter Normalbedingungen leicht im Wasser lösen, flocken aus.
- Kritisches Wasser vermischt sich vollständig mit Luft, Sauerstoff und anderen Gasen. Das ist für oxidative Reaktionen, zum Beispiel Verbrennungsvorgänge, von Bedeutung.

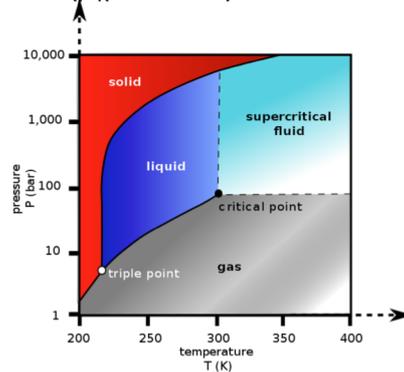


Extraktion mit superkritischen Fluiden

SFE = supercritical fluid extraction



- Verfahren mit überkritischen Fluiden
- H₂O und CO₂ sind die häufigst verwendeten superkritischen Fluiden
- Vorteil CO₂: $T_K = 304\text{K}$ ($p_K = 74\text{bar}$)



Bildquelle: http://en.wikipedia.org/wiki/File:Carbon_dioxide_pressure-

Extraktion mit superkritischen Gasen

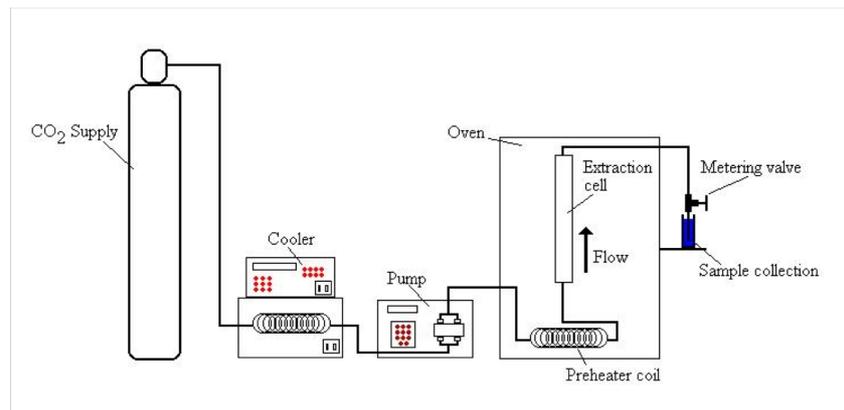


- Rasch - niedrige Viskosität (wie Gas) und rasche Diffusionsraten (10fach im Vergleich zu reinen Flüssigkeiten)
- Besseres Penetrationsverhalten des Lösungsmittels in kleine Poren
- Steuerung der Selektivität über den Druck des Mediums oder die Zusammensetzung
 - Extraktion flüchtiger Öle bei CO₂ Drücken <100 bar
 - Extraktion von Lipiden bei höheren Drücken
 - Extraktion von Phosphorlipiden durch Zugabe von Ethanol
- Wiedergewinnung des Lösungsmittels durch Druckverminderung

Extraktion mit superkritischen Fluiden



- Höhere Kosten der Extraktion durch höheren Druck
- Reines CO₂ muss durch Zugabe von z.B. Ethanol für die Extraktion von polaren Substanzen modifiziert werden



Bildquelle: <http://upload.wikimedia.org/wikipedia/en/c/c7/SFEschematic.jpg>

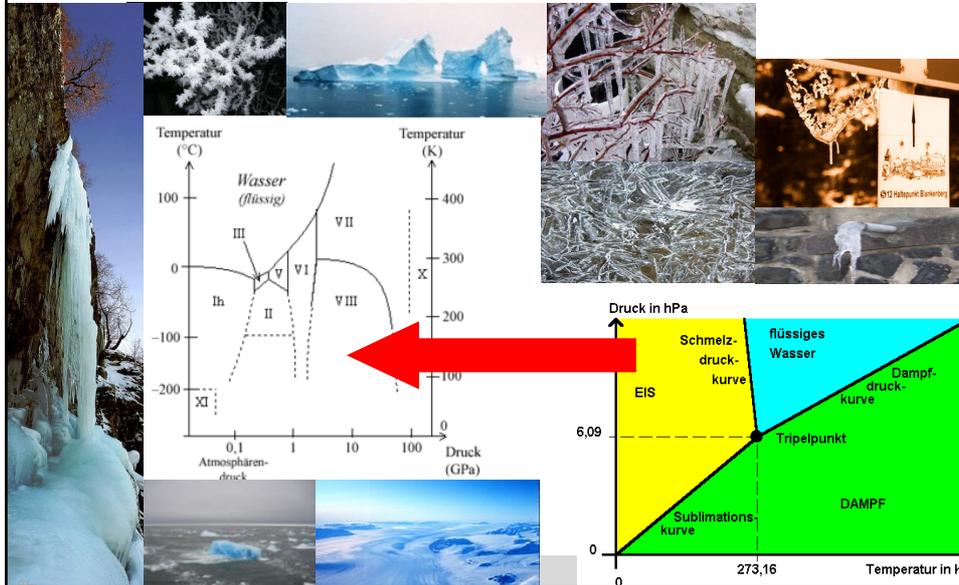
SFE - Anwendungsbeispiele



Anwendung von CO₂ Extraktion

- Extraktion von Koffein aus grünen Bohnen
- Extraktion von Hopfenextrakten
- Extraktion von Nikotin
- Extraktion von Ölen und Arzneimitteln
- Extraktion von Naturstoffen

Von der Eigenschaft des Wassers



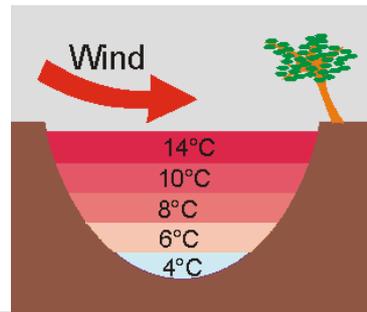
Von der Eigenschaft des Wassers

- Eine wichtige Voraussetzung für diese herausragende Rolle des Wassers sind die sogenannten **Anomalien**
- Der britische Chemiker Martin Chaplin (London South Bank University) hat 41 Anomalien des Wassers systematisch beschrieben:
- Dichte, hoher Schmelz- und Siedepunkt, Orientierung der Hydrathülle, Wärmekapazität, Oberflächenspannung, Verdampfungsenthalpie....

Zwar gibt es zahlreiche Erklärungsansätze, doch noch keine Wasseranomalie wurde bis heute nach wissenschaftlichen Kriterien zufriedenstellend erklärt.



- Dichteanomalie des Wassers:
 - > Eis ist leichter als flüssiges Wasser
 - > Wasser hat bei 4°C seine größte Dichte



▪ Theorie der Phasenübergänge

Sciortino und Mitarbeiter (La Sapienza Università di Roma) konnten ganz allgemein zeigen, dass jeder Stoff, der eine Dichteanomalie aufweist, zwei verschiedene Existenzformen in ein und dem selben Aggregatzustand entwickelt.
(unterkühltes Wasser : hohe p , niedrige T);

Dies gilt für Wasser, aber auch jeden anderen Stoff, der sein Dichtemaximum im flüssigen Bereich ansiedelt.

- Es gibt noch viel zu erforschen....
- Trotz dieser Erkenntnisfortschritte wird der Wasserforschung der „Stoff“ so schnell nicht ausgehen. Immerhin hält ja die Systematik von Martin Chaplin 40 weitere Anomalien parat, die einer fundierten wissenschaftlichen Erklärung harren. Insofern muss man Professor Stanley Recht geben, der sich trotz seiner Verdienste um das Verständnis des Wassers in Bescheidenheit übt und meint:
„Wasser ist überhaupt nicht verstanden“.



Struktur und Eigenschaften von Feststoffen

Die Strukturen und Eigenschaften von Festkörpern



- **Metalle** bestehen aus Kationen, die von einem „Elektronengas“ umspült werden.
- **Ionische Feststoffe** sind aus Kationen und Anionen aufgebaut.
- **Vernetzte Feststoffe** („Riesenmoleküle“) bestehen aus Atomen, die miteinander kovalent durch den gesamten Feststoff hindurch gebunden sind.
- **Molekulare Feststoffe** sind Ansammlungen individueller Moleküle.

Die Strukturen und Eigenschaften von Festkörpern



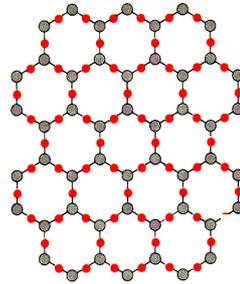
Kristalline Feststoffe:

- Atome sind in regelmäßigen Strukturen angeordnet
- haben in der Regel ebene gut definierte Oberflächen, die mit ihren Nachbarn bestimmte Winkel ausbilden

Amorphe Feststoffe:

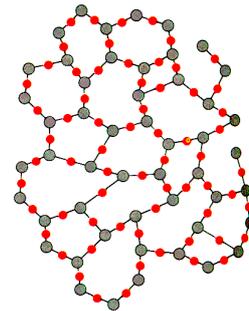
- Atome, Ionen oder Moleküle kommen in zufälliger Anordnung vor (Butter, Gummi, Glas)
- haben keine gut definierten Flächen, außer wenn sie künstlich in diese Form gebracht wurden (Fensterglas)

(a) Quarz ist eine **kristalline** Form von Siliziumdioxid mit einem regelmäßig ausgebildeten Netzwerk



(a)

(b) Wenn geschmolzenes Siliziumdioxid erstarrt, wird es in einem unregelmäßigen Netz zu Glas (**amorph**)



(b)

Klasse	Beispiele	Charakteristika
Metalle	s- und d-Blockelemente	hämmerbar, schmiedbar, glänzend; elektrische Leitfähigkeit und Wärmeleitfähigkeit
Ionische	NaCl, KNO ₃ , CuSO ₄ ·5H ₂ O	hart, fest, spröde; hohe Schmelz- und Siedepunkte; die wasserlöslichen führen zu leitfähigen Lösungen
Netze	B, C, schwarzer Phosphor, BN, SiO ₂	hart, fest, spröde; sehr hohe Schmelz- und Siedepunkte; unlöslich in Wasser
Moleküle	BeCl ₂ , S ₈ , P ₄ , I ₂ , Eis, Glukose, Naphthalin	relativ niedrige Schmelz- und Siedepunkte; spröde, wenn rein

Kristalline Feststoffe



Charakteristika kristalliner Feststoffe:

regelmäßige Anordnung der Atome in den Strukturen
ebene gut definierte Oberflächen, die mit ihren Nachbarn ganz bestimmte Winkel ausbilden.

Beispiele kristalliner Feststoffe:

- ionische Verbindungen z.B. Natriumchlorid und Kaliumnitrat, auch Moleküle mit Hydratwasser wie $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- vernetzte Feststoffe, z.B. Kohlenstoff (als Diamant und Graphit) und Bornitrid mit kovalenten Bindungen; und Feststoffe mit einer Mischung von ionischer und kovalenter Bindung (z.B. AgCl)
- auch molekulare Feststoffe wie etwa Saccharose und Aspirin
- Metalle

Amorphe Feststoffe



Ein **amorpher Feststoff** ist einer, bei dem die Atome, Ionen oder Moleküle in regelloser Anordnung vorkommen, so wie etwa bei Butter, Gummi und Glas.

Charakteristika amorpher Feststoffe:

haben auf atomarer/molekularer Ebene keine gut definierten Flächen

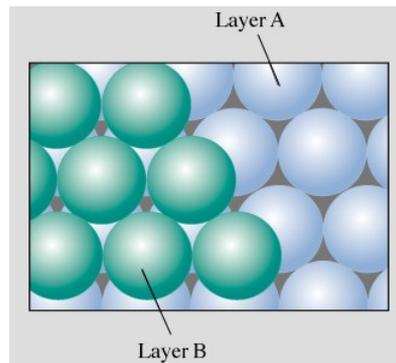
können aber (makroskopisch) in definierte Form gebracht werden, wie etwa Fensterglas.

Dichteste Kugelpackungen



Zwei Hauptarten wie gleich große Atome in eine dichteste Packung gebracht werden können:

Ausgangspunkt in jedem Fall: Zwei Schichten A und B, wobei die zweite Schicht in den Vertiefungen der ersten Lage zu liegen kommt.

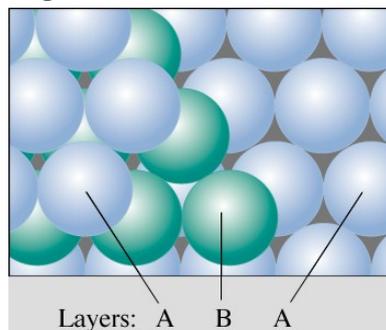


Dichteste Kugelpackungen



Zwei mögliche Anordnungen für die dritte Schicht
(= abhängig von der jeweiligen elektronischen Struktur der Atome)

Erste mögliche Anordnung für die Atome der dritten Schicht ist jene, dass sie in die Vertiefungen direkt über den Atomen der ersten Schicht zu liegen kommen.



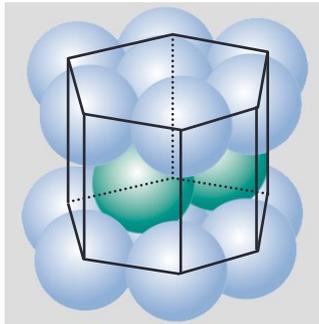
Dichteste Kugelpackungen



Dieses Muster wird **hexagonal dichteste Kugelpackung** genannt, weil es möglich ist, ein hexagonales Muster in der Anordnung der Atome zu erkennen.

Beispiele:

Metalle Magnesium und Zink kristallisieren auf diese Art.

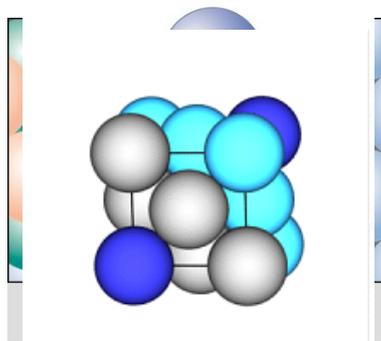


Dichteste Kugelpackungen



Die zweite Möglichkeit für die dritte Schicht der Atome besteht in einer Anordnung in den Vertiefungen der zweiten Lage, die nicht direkt über den Atomen der ersten liegen.

Wenn wir diese dritte Lage C nennen, dann lautet die resultierende Struktur ABCABC... \Rightarrow **kubisch dichteste Kugelpackung**

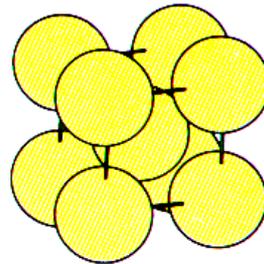


Dichteste Kugelpackungen



Zur Beschreibung des Kristallaufbaus ist die Einführung der **Koordinationszahl** erforderlich:

Die Koordinationszahl eines Atoms ist die Zahl der nächsten Nachbarn im Feststoff.



Für ionische Feststoffe, ist die Koordinationszahl eines Ions die Zahl der nächsten Nachbarn mit entgegengesetzter Ladung.

Dichteste Kugelpackungen



Die Koordinationszahl im Fall der hexagonal dichtesten Kugelpackung ist **12**:

jedes Atom hat 3 nächste Nachbarn in der unteren und in der oberen Schicht und 6 in der eigenen.

Auch im Fall der kubisch dichtesten Kugelpackung ist die Koordinationszahl **12**:

jedes Atom hat 3 nächste Nachbarn in der unteren und in der oberen Schicht und 6 in der eigenen.

Dichteste Kugelpackungen



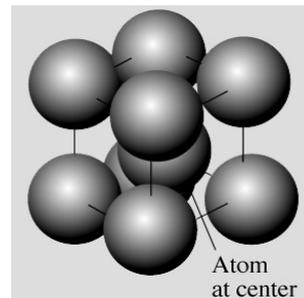
Falls die elektronische Struktur der Atome eine niedrigere Energie annimmt, wenn deren Positionen nicht der dichtesten Kugelpackung entsprechen →

Ausbildung einer Struktur mit einem Zentralatom in der Mitte eines Würfels, der von 8 anderen Atomen definiert wird:

⇒ raumzentriert-kubische Struktur

Beispiele

Eisen, Natrium und Kalium



Einheitszellen

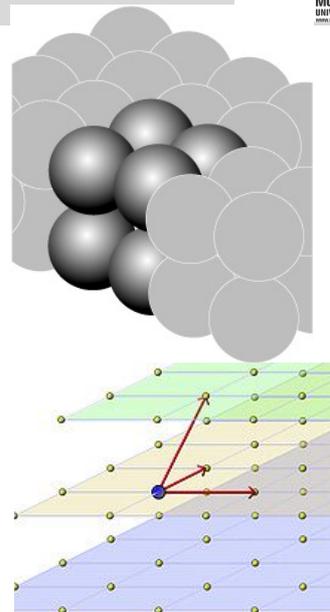


Zur Beschreibung der Kristallstruktur:

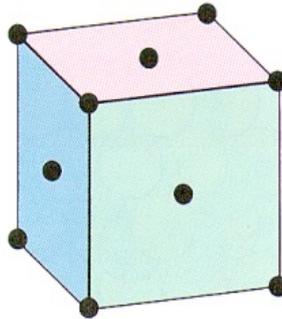
Konzept einer **Einheitszelle**

Eine Einheitszelle ist die kleinste Einheit, die bei wiederholter Anordnung (ohne Leerräume) den gesamten Kristall wiedergeben kann.

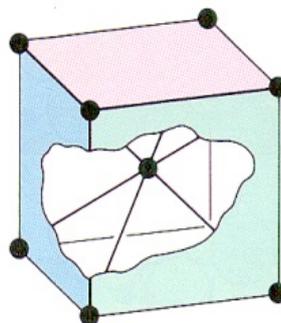
Eine Elementarzelle oder Einheitszelle ist das von den Basisvektoren a , b , c eines Kristallgitters gebildete Parallelepiped



Die kubisch dichteste Kugelpackung hat ein Atom in der Mitte jeder Fläche \Rightarrow flächenzentriert kubische Einheitszelle.



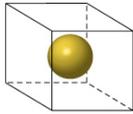
Raumzentrierte kubische Einheitszelle.



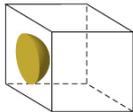
Anzahl der Atome in der Einheitszelle



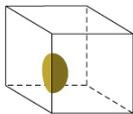
Feststellen, in welcher Art (= zu welchem Teil) die Atome benachbarten Zellen angehören.



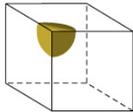
1) Atome in der Mitte einer Zelle zählen ganz zu dieser Zelle



2) ein Atom in der Mitte einer Außenfläche gehört zwei Zellen an und zählt nur $1/2$



3) Ein Atom an der Kante einer Zelle gehört vier Zellen an und zählt nur $1/4$



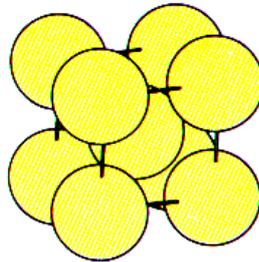
4) Ein Atom in der Ecke einer Zelle zählt zu acht Zellen; es zählt nur $1/8$

Beispiel.



Bestimmung der Zahl der Atome in einer Einheitszelle

Aus wie vielen Atomen besteht die kubisch-raumzentrierte Zelle?



Anleitung.

Wie eben erklärt, trägt jedes Atom, das nicht auch einer anderen Zelle angehört 1 bei und jedes Atom an der Fläche $1/2$.

Beispiel.**Bestimmung der Zahl der Atome in einer Einheitszelle**

Wenn ein Atom an einer Kante sitzt, so trägt es $1/4$ bei (weil es 4 Zellen gemeinsam angehört); und jedes Atom an einer Ecke (wo es 8 Zellen angehört) zählt als $1/8$.

Lösung:

In der kubisch-raumzentrierten Struktur:

ein Zentralatom (zählt als 1) und

8 Eckatome (zählen als $8 \times 1/8 = 1$) existieren.

Nettoinhalt jeder kubisch-raumzentrierten Einheitszelle 2 Atome.

Übung.**Bestimmung der Zahl der Atome in einer Einheitszelle**

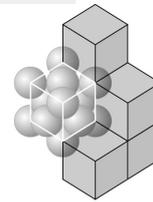
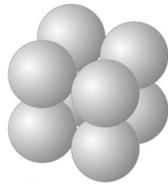
Wie viele Atome sind in einer primitiv kubischen Zelle?

Zelle hat 8 Ecken, jedes Atom an einer Ecke (wo es 8 Zellen angehört) zählt als $1/8$.

Nettoinhalt jeder Einheitszelle 1 Atom

Tabelle: Charakteristika der Einheitszellen

Art der Zelle	Anzahl der Atome oder Ionen pro Zelle	Koordinationszahl
primitiv kubisch	1	6
raumzentriert kubisch	2	8
flächenzentriert kubisch	4	12
Steinsalz	4 Kationen, 4 Anionen	(6,6)
Cäsiumchlorid	1 Kation, 1 Anion	(8,8)



Legierungen



Legierungen



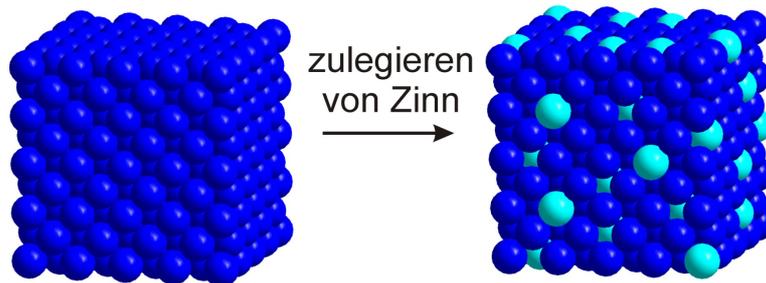
Legierung: homogene Mischung von zwei oder mehr Metallen.

Charakteristika:

Strukturen sind komplizierter als jene der reinen Metalle, weil sie zwei oder mehr Metallatome mit unterschiedlichen Radien haben

metallischen Radien der d-Blockelemente sind alle ziemlich ähnlich \Rightarrow Bildung einer großen Vielfalt von Legierungen, weil eine Atomsorte ohne große Veränderung der Kristallstruktur den Platz einer anderen Atomsorte einnehmen kann

Legierungen



Kristallgitter
Kupfer

Mischkristall
Bronze

Die Bildung eines Mischkristalls am Beispiel von Bronze

Legierung	Zusammensetzung in Massen-%
Messing	bis zu 40 % Zink im Kupfer (gelbes Messing: 35 % Zink)
Bronze	ein Metall, das nicht Zink oder Nickel ist, in Kupfer (Gießereibronze: 10 % Zinn und 5 % Blei)
Kupfer-Nickel- legierung	Nickel in Kupfer (Münzlegierung: 25 %Ni)
Weißmetall	6 % Antimon und 1.5 % Kupfer in Zinn
Weichlot	Zinn und Blei
rostfreier Stahl	über 12 % Chrom in Eisen

Einteilung:

- Je nach Anzahl der Komponenten in einer Legierung spricht man von 2-, 3-, 4- oder Mehrstofflegierungen, wobei nur diejenigen Komponenten gezählt werden, die die charakteristischen Eigenschaften bestimmen.
- Homogene/heterogene Legierungen

Legierungen



Legierungsformel:

Angabe der prozentualen Massenanteile der Komponenten

z.B.: CuZn 37 (frühere Bezeichnung: Messing 63) besteht aus 37 % Zn und 63 % Cu

DIN 1310 Grundbegriffe

Zusammensetzung von Mischphasen

Gasgemisch, Lösungen, Mischkristall

Legierungen



Herstellung von Legierungen um technologisch nützliche Eigenschaften zu erhalten, z.B.:

- Festigkeit
- Härte
- Zähigkeit
- elektrische Leitfähigkeit
- Korrosionsfähigkeit
- Verformbarkeit

Beispiele:

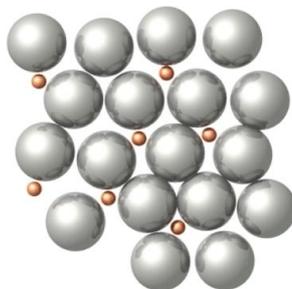
Kupfer mit 2 Massen% Beryllium:

- ist viel härter als reines Kupfer, da die Kupferatome durch die ganz kleinen Berylliumatome zusammengekittet werden.
- hohe elektr. Leitfähigkeit (erlaubt den schnellen Abfluss einer elektrischen Ladung, sodass eine Probe aus dieser Legierung keinen Einschaltfunken gibt)
- Verwendung dieser Legierung u.a. für Bauteile in Raffinerien, wo ein Funke verheerende Wirkung haben könnte.

Beispiele:

Kupfer mit 2 Massen% Beryllium:

- (interstitielle Legierung)



Beispiele:

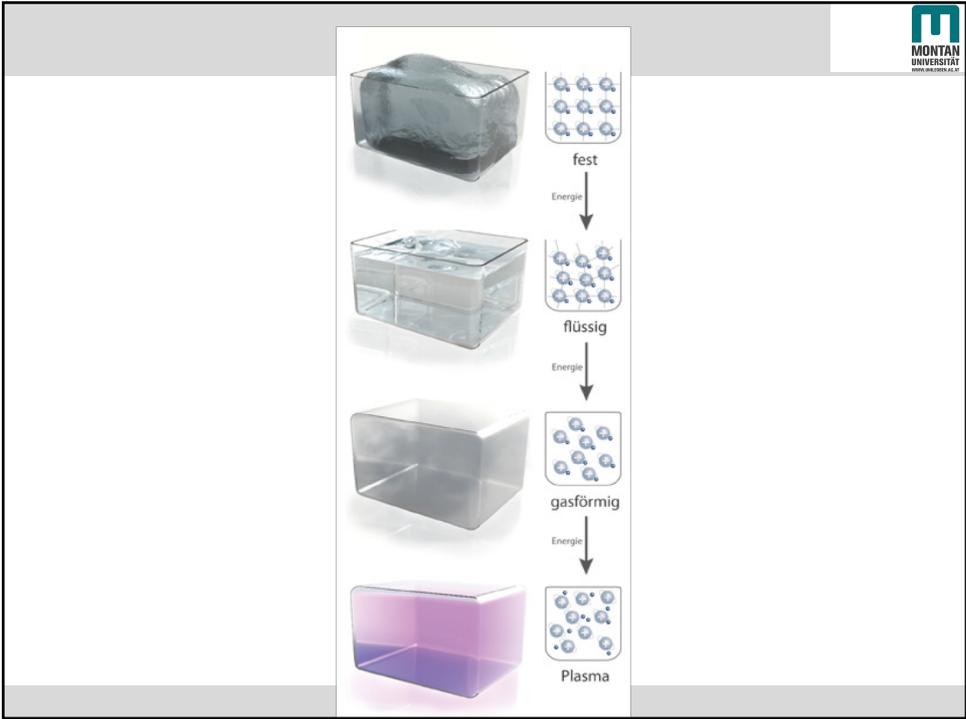
Nickel-Bariumlegierung

- erzeugt sehr leicht Funken, da Barium so viele Elektronen hat, dass sie einen leitfähigen Weg durch die Luft bahnen können
- Legierung wird für die Elektroden in Zündkerzen verwendet.

Einige Legierungen sind weicher als die Metalle aus denen sie bestehen.

Das Vorhandensein einiger großer Wismutatome trägt dazu bei, dass ein Metall weicher wird und auch einen niedrigeren Schmelzpunkt hat,

(→ Destabilisierung des Kristallgitters aufgrund von Größeneffekten).



Heraklit – panta rhei

Heraclitus (ca. 520-460 BC) considered fire as the most fundamental element. He believed fire gave rise to the other elements and thus to all things. He regarded the soul as being a mixture of fire and water, with fire being the noble part of the soul, and water the ignoble part. A soul should therefore aim toward becoming more full of fire and less full of water: a "dry" soul was best. According to Heraclitus, worldly pleasures made the soul "moist", and he considered mastering one's worldly desires to be a noble pursuit which purified the soul's fire.



Plasma (Irving Langmuir (1928))



Bei sehr hohen Temperaturen (einigen 1000 K) kommt es zur elektrischen Entladung:

Atomisierung und Ionisierung von Gasen (Ladungstrennung)



Ionisationsgrad hängt von T und p ab
Plasma (griech. ‚das Formbare‘)

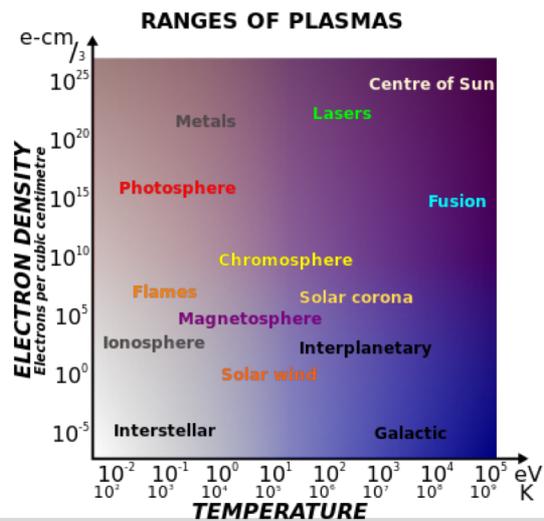
Eigenschaften eines Plasmas:

- Elektrisch neutral
- Elektrisch leitend
- Diamagnetisch
- Absorbiert äußere magnetische Felder
- Durchlässig für sichtbares Licht
- Absorbiert Radiowellen
- Emittiert Licht bei der Rekombination

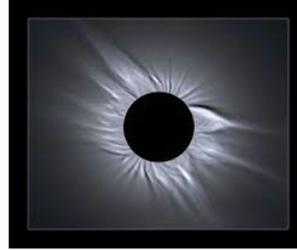


In einem Plasma bewegen sich Atome bzw. Moleküle, Ionen und Elektronen frei umher und wirken gleichzeitig aufeinander ein. Ein Plasma ist also ein (vollständig oder teilweise) ionisiertes Gas, das als elektrisch leitendes Medium eine Reihe von besonderen Eigenschaften besitzt. Materie im Plasmazustand findet sich in der Sonne und in allen Sternen. Aber auch der von der Sonne ausgehende Sonnenwind und die geladenen Teilchen, die im Magnetfeld der Erde gefangen sind, bilden Plasmen.

- Thermische Anregung
- Chemische, nukleare Reaktionen
- Strahlungsanregung
- Anregung durch elektrost. oder elektromagnet. Felder



Natürliche Plasmen



Plasma technology – Plasma im Universum



Viele Menschen denken, der Raum zwischen der Sonne und den Planeten ist leer, ein Vakuum, wo es weder Energie noch Materie gibt.

Dieser Raum ist nicht leer:

Die Sonne emittiert laufend Plasma, eine superheißer Aggregatzustand, der sich in hoher Geschwindigkeit in alle Richtungen ausbreitet, um das gesamte Solarsystem zu füllen.

(>99.9 % der Materie = Plasma)

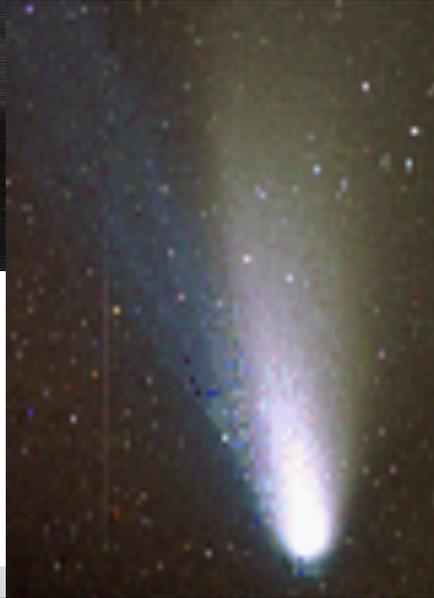
Plasma technology - comets



Die Magnetosphäre der Erde ist normalerweise unsichtbar, da die He und H Ionen im Sonnenwind kein Licht in sichtbarer Wellenlänge streuen.

Kometen hingegen emittieren schwerere Ionen, die sichtbar sind und spektakuläre Ionen- und Neutralplasma emittieren.

Bilder der Magnetosphäre würden ein ähnliches Bild zeigen.



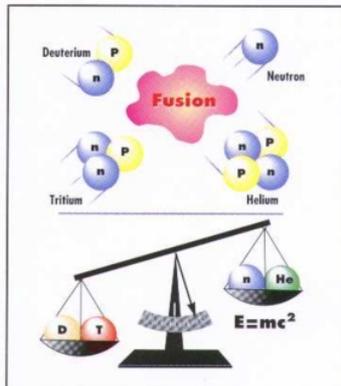
Plasma technology – earth's aurora



Der Sonnenwind interagiert mit dem geomagnetischen Feld der Erde und funktioniert wie ein riesiger kosmischer Generator, der Millionen von Ampere elektrischen Strom produziert.

Wenn dieser Strom in die obere Atmosphäre eintritt, kommt es wie in einer Leuchtstoffröhre zu Entladungen, die sichtbar sind, allerdings nur in der Nacht und während geomagnetischer Stürme.

Plasma technology – nuclear fusion



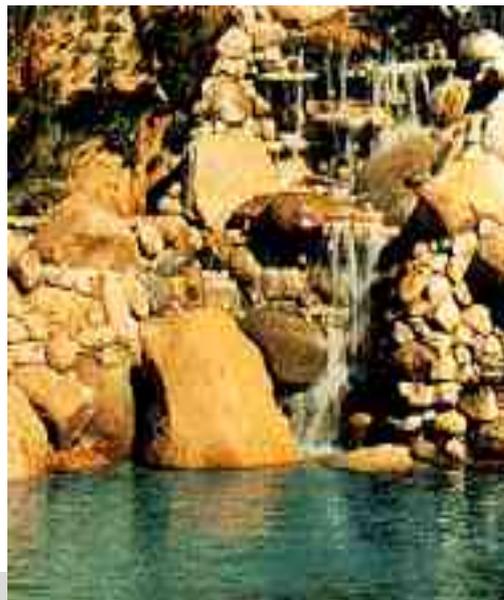
Fusion requires energetic collisions of very light elements, usually hydrogen isotopes, resulting in a nuclear reaction that leads to more stable helium nuclei and other byproducts (sun energy). A net loss of mass results, yielding free energy as given by Einstein's famous equation.



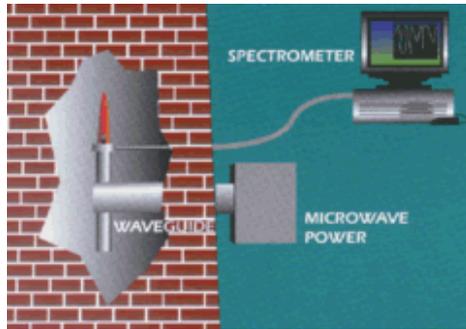
Plasma radiation within the Princeton Tokamak during operation.

Plasma technology - sterilization

Plasma-based sources can emit intense beams of UV & X ray radiation or electron beams for a variety of environmental applications. For water sterilization, intense UV emission disables the DNA of microorganisms in the water which then cannot replicate. There is no effect on taste or smell of the water and the technique only takes about 12 seconds. This plasma-based UV method is effective against all water-borne bacteria and viruses. Intense UV water purification systems are especially relevant to the needs of developing countries because they can be made simple to use and have low maintenance, high throughput and low cost. Plasma-based UV water treatment systems use about 20,000 times less energy than boiling water!



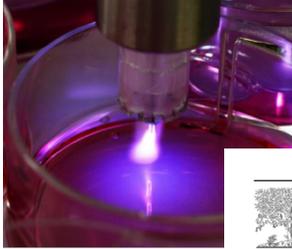
Plasma technology – pollution monitoring



Pollution Monitoring: Exhaust gas flow from a furnace passes through a microwave plasma, becomes excited and emits light which is analyzed by a spectrometer to identify any hazardous elements.

Plasma medicine





Clinical Plasma Medicine 1 (2013) 2–7



Contents lists available at ScienceDirect
Clinical Plasma Medicine
 journal homepage: www.elsevier.com/locate/cpme



Invited Review

Plasma in cancer treatment

Jürgen Schlegel^{a,*}, Julia Körtzner^b, Veronika Boxhammer^b

^a Division of Neuropathology, Institute of Pathology, Technische Universität München, Ismaninger Straße 22, D-81675 München, Germany
^b Max Planck Institute for Extraterrestrial Physics, 85741 Garching, Germany



ARTICLE INFO

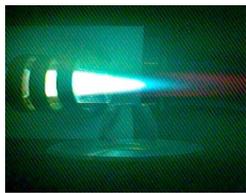
Article history:
 Received 17 June 2013
 Received in revised form
 19 August 2013
 Accepted 28 August 2013

Keywords:
 Plasma medicine
 Plasma oncology
 Cold atmospheric plasma
 Cancer therapy
 Tumour cells
 Selectivity

ABSTRACT

"Plasma oncology", i.e., the use of cold atmospheric plasma (CAP) for the treatment of tumours is a new field in plasma medicine. The results of several studies that are summarized within this review show that CAP is effective against tumour cells both in vitro and in vivo. It has been shown, that CAP in low concentration is able to stop tumour cells growing, to induce cell death in higher concentrations and that this is more effective than standard therapies. Moreover, first results indicate that CAP seems to be selective for cancer cells since it is more effective in tumour cells than in normal non-neoplastic cells. The current developments in this field have fuelled the hope that CAP could be an interesting new therapeutic approach in the treatment of cancer.

© 2013 Elsevier GmbH. All rights reserved.



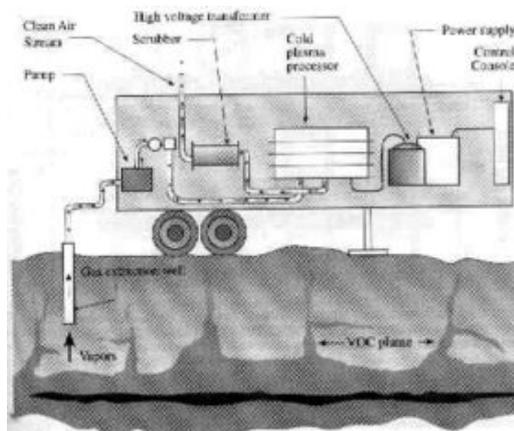
• ICP-AES

• ICP-MS

ICP...inductively coupled plasma



Plasma technology – waste technology



Electron-beam generated plasma reactors can clean up hazardous chemical waste or enable soil remediation. Such systems are highly efficient and reasonably portable, can treat very low concentrations of toxic substances, and can treat a wide range of substances.

Plasma technology – plasma lamps



Inside every fluorescent lamp there lurks a plasma. It is the plasma that converts electrical power to a form that causes the lamp's phosphor coating to produce the light we see. The lamps are filled with a noble gas and Hg vapour.

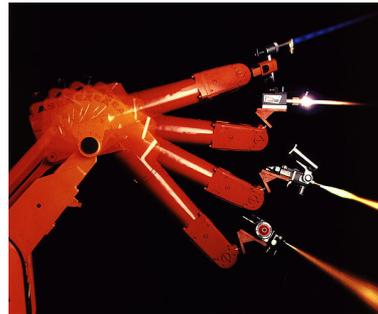
The phosphor is the white coating on the lamp wall. A fluorescent lamp is shown here with part of the phosphor coating removed to reveal the blue plasma glow inside.



Plasma displays generally consist of two glass plates, each containing parallel electrodes, sealed to form an envelope filled with a neon and xenon gas mixture. A gas discharge plasma is created by applying an electric field between the electrodes.

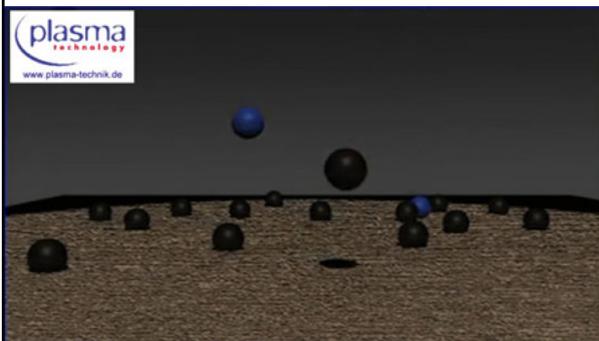


Plasma spraying of high-temperature resistance surface coatings for a diesel engine turbocharger housing



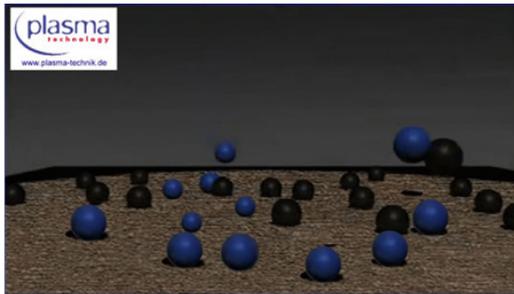
Plasma Thrusters (Plasmatriebwerke) for Spacecraft
- test of electrostatic ion thruster in large vacuum chamber ([NASA](#))

Plasmareinigung



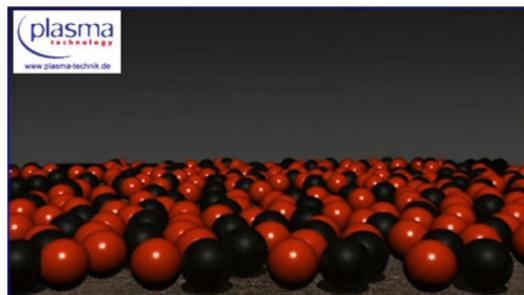
Die Plasmareinigung wird ist ein sehr wichtiger Prozess der Plasma-Oberflächen-Technik. Dabei werden Schmutzpartikel durch chemische Reaktionen mit den ionisierten Gasen entfernt. Der Schmutzpartikel wird in die Gasphase umgesetzt und durch kontinuierlichen Gasfluss über die Vakuumpumpe abgeführt. Durch Beschuss der Oberfläche mit den Gasionen wird der Schmutz auch abgetragen und mit der Gasströmung mitgerissen. Die Oberfläche wird rückstandsfrei mit Plasma gereinigt

Plasmaaktivierung

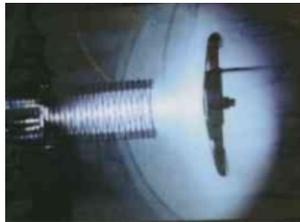


Bei der Aktivierung im Plasma werden durch die reaktiven Spezies des Plasmas an den Kunststoffoberflächen Radikalstellen erzeugt, an die sich funktionelle Gruppen anlagern. Diese aktiven Zentren stehen dem applizierten Beschichtungssystem als Verankerungspunkte zur Verfügung

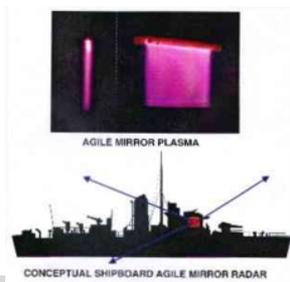
Plasmaaktivierung



Durch Zuführung von Monomeren in den Plasmaprozess werden hauchdünne Schichten auf der Oberfläche erzeugt, die dem Werkstück neue Oberflächeneigenschaften verleihen. Der gewählte Monomertyp entscheidet über die Funktionalität (hydrophil, hydrophob, antifog, etc.) der polymerisierten Schicht.

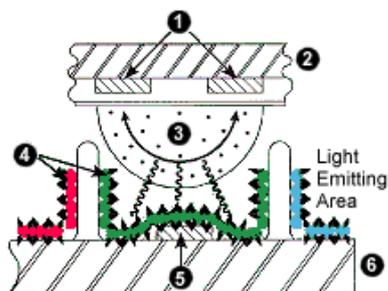


Plasma ion implantation can produce hardened surfaces



Mirrors using low-density plasmas are attractive candidates for electronic steering of shipboard radar for the 21st century

Plasma panels are an array of cells, known as pixels, which are composed of three subpixels, corresponding to the colors red, green, and blue. Gas in the plasma state is used to react with phosphors in each subpixel to produce colored light (red, green, or blue). These phosphors are the same types used in cathode ray tube (CRT) devices such as televisions and standard computer monitors.



- ① Display Electrode ② Glass Substrate (Front)
- ③ Discharge Region ④ Phosphor
- ⑤ Address Electrode ⑥ Glass Substrate (Rear)



Comet Hale-Bopp - June 1999
(NIT + SUSI2)

ESO PR Photo 28a/99 (29 June 1999)

© European Southern Observatory



MONTAN UNIVERSITÄT

M PURE M ONLINE

Suche



Inhalt: Säuren und Basen (Brønsted)

<http://www.unileoben.ac.at/allgchem>
thomas.prohaska@unileoben.ac.at

© Thomas Prohaska 2019

1

SÄUREN / BASEN (nach Brønsted und Lowry)

MONTAN UNIVERSITÄT LEBEN

H^+

▪ Was ist eine Säure ? - **PROTONENDONATOR**

z.B.: $HNO_3 \rightleftharpoons H^+ + NO_3^-$ Salpetersäure (starke Säure) Protonenabgabe

Wir schreiben allgemein: H - A (A für Acid = Säure)

▪ Was ist eine Base ? - **PROTONENAKZEPTOR**

z.B.: $OH^- + H^+ \rightleftharpoons H_2O$ Protonen aufnehmen

Wir schreiben allgemein: Bs-OH (Bs für Base)



Johannes Nicolas Brønsted
1879 - 1947



Thomas Martin Lowry
1874 - 1936

PUFFERSYSTEME

2

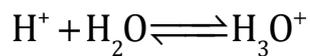
SÄUREN / BASEN



Was ist der pH-Wert ?

Der negative dekadische Logarithmus der Aktivität der Wasserstoff-Ionen: $\text{pH} = -\log a(\text{H}^+)$

In wässrigen Lösungen: **OXONIUM ION**



keine freien

Für verdünnte wässrige Lösungen gilt:

Der negative dekadische Logarithmus der Konzentration der Oxonium-Ionen:

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

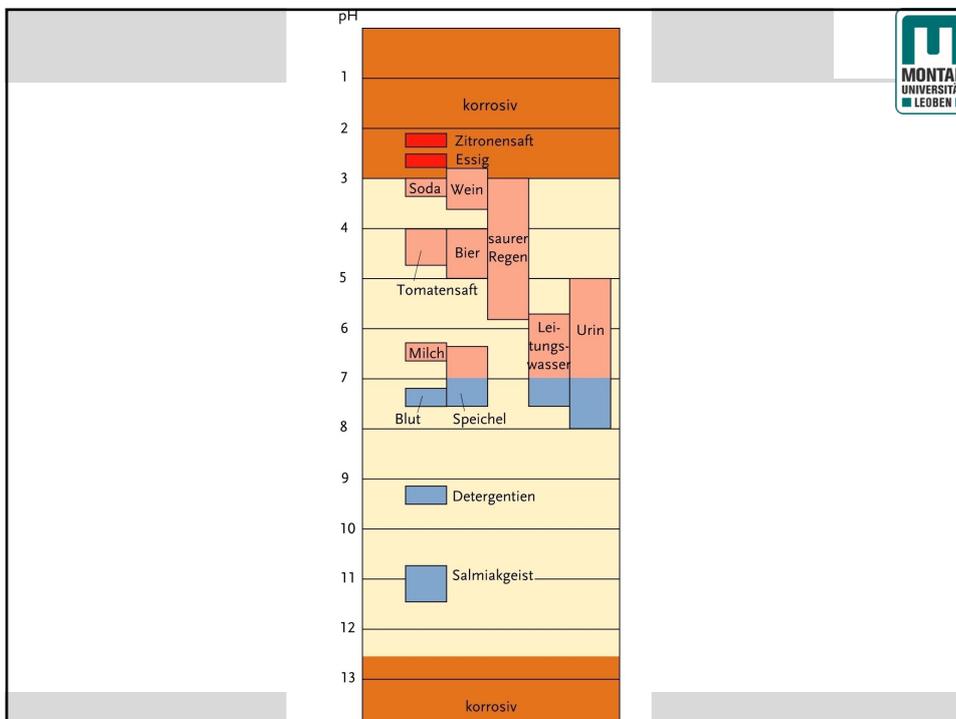
$$a = \gamma \cdot \frac{c}{c_0}$$

$$a \approx \frac{c}{c_0} \text{ vereinfacht}$$



PUFFERSYSTEME

3



Bedeutung von pX

Vereinfachung der Berechnungen und Konzentrationsangaben:

Einführung der Größe pX als negativer dekadischer Logarithmus von X:

$$pX = -\log [X]$$

$$pAg = -\log(c_{Ag^+})$$

$$pH = -\log(c_{H^+})$$

$$pK = -\log(K)$$

$$pK_w = -\log K_w = -\log(10^{-14}) = 14.00$$

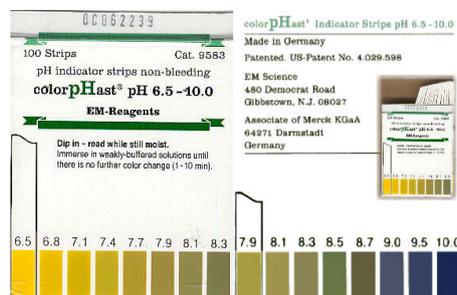
Mortimer

Messung des pH-Wertes

Verschiedene Möglichkeiten:

1) Farbindikation, z.B. mit Universalindikatorpapier:

Streifen Indikatorpapier, der sich bei verschiedenen pH-Werten unterschiedlich färbt.



Messung des pH-Wertes

2) mit einem pH-Meter:

= Voltmeter, an dem zwei Elektroden angeschlossen sind, die in die zu messende Lösung und eine Vergleichslösung eintauchen.

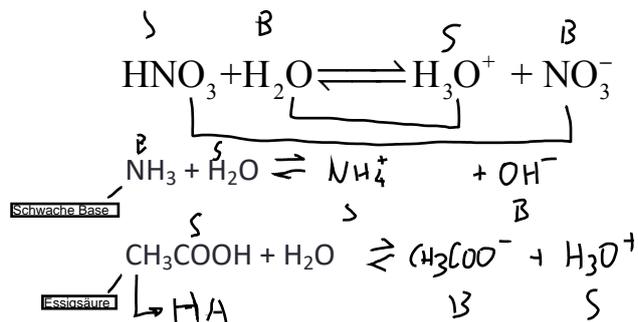
Die Potentialdifferenz zwischen den Elektroden ist proportional dem pH-Unterschied zwischen der Mess- und der Vergleichslösung. Nach Kalibration des Messgerätes kann der pH-Wert einer Lösung direkt abgelesen werden.



a)

SÄUREN / BASEN

Säure/Base Reaktionen haben immer korrespondierende S/B Paare



Konjugierte Säuren und Basen



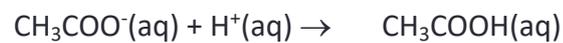
Die **konjugierte Base** einer **Brønsted-Säure** ist jene Base, die sich bildet, wenn die Säure ein Proton abgegeben hat.

Brønsted-Säure \rightarrow konjugierte Brønsted-Base + H^+



Die **konjugierte Säure** einer **Brønsted-Base** ist jene Säure, die sich bildet, wenn die Base ein Proton aufgenommen hat.

Brønsted-Base + H^+ \rightarrow konjugierte Brønsted-Säure



Konjugierte Säuren und Basen



- Für jede **Brønsted-Base** existiert eine **konjugierte Säure**, für jede **Brønsted-Säure** existiert die **konjugierte Base**.
- Die Säure und ihre konjugierte Base werden **konjugiertes Säure-Basen Paar** genannt.
- Konjugierte Säuren oder Basen entsprechen genauso der Säure/Basen-Definition wie jede andere Säure den Brønsted-Definitionen von Säure und Base.
- Sie werden **konjugiert** genannt, um zu betonen, dass sie durch Protonenübertragung miteinander verknüpft sind.

Beispiel. Anschreiben der Formeln für konjugierte Säuren und Basen



Schreiben Sie die Formel für

- (a) die konjugierte Säure von NH_2NH_2 (Hydrazin) Base (Protonenakzeptor) \rightarrow 1 H+ mehr
- (b) die konjugierte Base von OH^- (.....)
- (c) die konjugierte Säure von HPO_4^{2-} (.....)
- (d) die konjugierte Base von HPO_4^{2-} (.....)

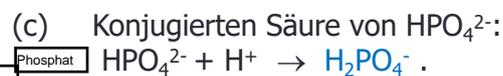
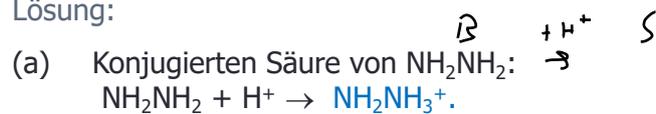
Anleitung.

Konjugierte Säure: hat ein Proton mehr als die Base und
konjugierte Base hat ein Proton weniger als die Säure.

Beispiel. Anschreiben der Formeln für konjugierte Säuren und Basen



Lösung:



PO_4^{3-} Phosphat

HPO_4^{2-} Hydrogenphosphat

H_2PO_4^- Dihydrogenphosphat

H_3PO_4 Phosphorsäure

Übung. Anschreiben der Formeln für konjugierte Säuren und Basen



Schreiben Sie die chemischen Formeln an für

- (a) Konjugierten Säure von CH_3NH_2 :
- (b) Konjugierten Säure von CN^- :
- (c) Konjugierten Base von HSO_4^- :
- (d) Konjugierten Base von HI :

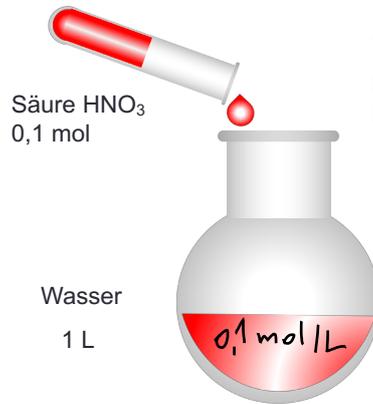
Übung. Anschreiben der Formeln für konjugierte Säuren und Basen



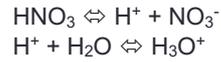
Schreiben Sie die chemischen Formeln an für

- (a) Konjugierten Säure von CH_3NH_2 :
 $\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{NH}_3^+$.
- (b) Konjugierten Säure von CN^- :
 $\text{CN}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{HCN}$.
- (c) Konjugierten Base von HSO_4^- :
 $\text{HSO}_4^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$.
- (d) Konjugierten Base von HI :
 $\text{HI} \rightarrow \text{I}^- + \text{H}^+$.

WIRKUNG EINER SÄURE (Zusammenfassung)



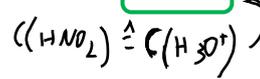
Eine starke Säure disproportioniert vollständig.



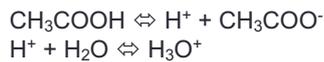
Der pH Wert entspricht dem $-\log c(\text{Säure})$

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = 0,1 \text{ mol/L} = 10^{-1} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = 1$$

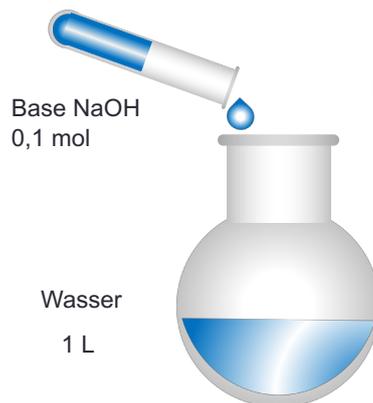


Eine schwache Säure disproportioniert nur teilweise.

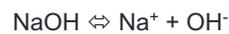


z.B. eine Essigäure mit $c = 0,1 \text{ mol/L}$ disproportioniert zu 0,1 %

WIRKUNG EINER BASE (Zusammenfassung)



Eine starke Base reagiert vollständig.



Der pOH Wert entspricht dem $-\log c(\text{Base})$

$$c(\text{OH}^-) = 0,1 \text{ mol/L} = 10^{-1} \text{ mol/L}$$

$$\text{pOH} = 1$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \Rightarrow \text{pH} = 13$$

$$\text{pH} = 13$$

Eine schwache Base reagiert nur teilweise.



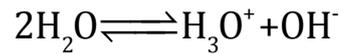
z.B. in einer Ammoniaklösung mit $c = 0,1 \text{ mol/L}$ reagiert NH_3 zu 0,1 %

EIGENIONISATION VON WASSER



Die Aktivität von Wasser wird in sehr verdünnten wässrigen Lösungen näherungsweise 1 gesetzt.

$$Q_a = \frac{a(\text{H}_3\text{O}^+)a(\text{OH}^-)}{a^2(\text{H}_2\text{O})}$$



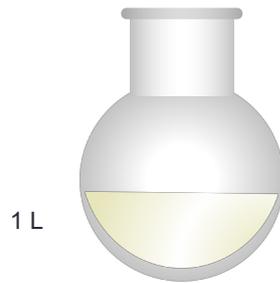
$$K_w = c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = 10^{-14}$$

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = c(\text{OH}^-) = 10^{-7} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = 7$$

Es gilt für wässrige Lösungen:

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



Wasser

PUFFERSYSTEME

17

Eigenionisation



$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w = 10^{-14}$$

K_w ist die Eigenionisationskonstante des Wassers (oder das Ionenprodukt des Wassers).

Im Gleichgewicht muss das Produkt der Konzentrationen der H_3O^+ und OH^- Ionen immer gleich K_w sein.

Dieser Zusammenhang gilt immer, auch wenn eine der beiden Konzentrationen durch Zusatz von Säure (die die $[\text{H}_3\text{O}^+]$ erhöht) oder durch den Zusatz einer Base verändert wird.

Limitierung bei verdünnten Lösungen



jene Konzentration der Wasserstoffionen wird ignoriert, die aus der Eigenionisation des Wassers stammen.

Bei sehr niedrigen Säurekonzentration, wenn die Berechnungen eine Hydroniumionenkonzentration von weniger als 10^{-7} mol/l vorhersagen kann dennoch kein pH > 7 resultieren.

Eigenionisation des Wassers produziert ja bereits Wasserstoffionen in einer Konzentration von 10^{-7} mol/l

Limitierung bei verdünnten Lösungen



Beispiel:

pH-Wert einer $1.0 \cdot 10^{-8}$ mol/l HCl Lösung

Die Eigenionisation des Wassers führt bereits zu $[H_3O^+] = 1.0 \cdot 10^{-7}$ mol/l.

Dies ist 10 mal mehr, als die Konzentration, die aus der Säure kommt.

Lösung hat daher einen pH-Wert von 7, nicht 8.

Der Beitrag der Eigenionisation des Wassers kann nur dann vernachlässigt werden, wenn die ermittelte Hydroniumionenkonzentration deutlich höher ist als 10^{-7} mol/l.

$$c(HCl) = 10^{-8} \text{ mol/l}$$
$$c(H_3O^+)_{HCl} = 10^{-8} \text{ mol/l} \Rightarrow \log(1) = 8$$

Salzsäure

Beispiel. Berechnung der Hydroxidkonzentration aus einer gegebenen Oxoniumionenkonzentration



Die Oxoniumionenkonzentration in rohem Karottensaft ist $1.0 \cdot 10^{-5}$ mol/l. Wie hoch ist die Hydroxidionenkonzentration?

Anleitung:

Der Wert von $[H_3O^+]$ ist gegeben.

Der Wert von K_w von Wasser bei $25^\circ C$ ist $1 \cdot 10^{-14}$.

Berechnung des Wertes der $[OH^-]$ Konzentration durch Umformung des Ausdruckes $[H_3O^+][OH^-] = K_w$.

Für alle Berechnungen: Konzentrationsangaben in mol/l.

Beispiel. Berechnung der Hydroxidkonzentration aus einer gegebenen Oxoniumionenkonzentration



Lösung:

Der Ausdruck für K_w kann umgeformt werden zu

$$[OH^-] = K_w / [H_3O^+] = 1.0 \cdot 10^{-14} / 1.0 \cdot 10^{-5} = 1.0 \cdot 10^{-9}$$

die Konzentration der Hydroxidionen im Saft ist $1.0 \cdot 10^{-9}$ mol/l.

der pOH-Wert von Karottensaft ist 9. (der pH Wert = 5)

Übung. Berechnung der Hydroxidkonzentration aus einer gegebenen Oxoniumionenkonzentration



Die Konzentration der Hydroxidionen in einem ammoniakalischen Putzmittel ist ca $3.2 \cdot 10^{-3}$ mol/l.

Wie hoch ist die molare Konzentration des Oxoniumions in der Lösung?

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= K_w / [\text{OH}^-] \\ &= 1.0 \cdot 10^{-14} / 3.2 \cdot 10^{-3} \\ &= 3.1 \cdot 10^{-12} \text{ mol/l} \end{aligned}$$

Starke Säuren und Basen



Nach der Brønsted-Definition:

Bei einer **starken Säure HA** liegt das Gleichgewicht der Reaktion $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ vollständig auf der rechten Seite.

HA überträgt ihr Proton auf Wasser unter Bildung von H_3O^+ und A^- . Es bleibt kein molekulares HA in der Lösung.

Eine 0.1 molare HA(aq) Lösung setzt 0,1 mol/l Protonen und 0.1 mol/l A^- frei. Es existieren praktisch keine undissoziierten HA Moleküle in Lösung.

Beispiele Starker Säuren (in Wasser)



Name	Formel
Perchlorsäure	HClO_4
Schwefelsäure (1. Stufe)	H_2SO_4 (zu HSO_4^-)
Iodwasserstoffsäure	HI
Salzsäure	HCl
Bromwasserstoffsäure	HBr
Salpetersäure	HNO_3

Starke Säuren und Basen



Unterscheidung zwischen der Konzentration und der Stärke einer Säure:

Konzentration: bezieht sich auf die Menge Säure pro Liter.

Stärke: bezieht sich auf die Fähigkeit Protonen abzugeben.

Eine starke Säure, wie etwa Salzsäure oder Perchlorsäure, kann konzentriert (z.B. 10 molar) oder verdünnt (z.B. 0.01 molar) sein.

Für Basen bezieht sich die Stärke auf die Fähigkeit der basischen Spezies Protonen aufzunehmen.

Starke Säuren und Basen

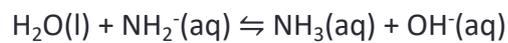


Starke Basen sind Substanzen, bei denen das Protonentransfergleichgewicht vollkommen zugunsten von OH^- Ionen in der Lösung liegt:



Beispiele:

Amidionen (NH_2^-) in Wasser werden fast vollständig protoniert und erzeugen dabei OH^-



es verbleiben nur sehr wenige Amidionen in der Lösung



die Konzentration der Oxidionen in Lösung ist nahezu Null.

Starke Basen (in Wasser)



Einige lösliche starke Basen sind in der Tabelle angeführt.

Gruppe	Verbindungen	Beispiel
I	Hydroxide	NaOH, KOH
	Oxide	Na_2O
	Amide	KNH_2

Starke Basen (in Wasser)



Gruppe	Verbindungen	Beispiel
II	Hydroxide (außer Be)	Sr(OH) ₂ , Ba(OH) ₂
	Oxide	CaO, BaO
	Amide	Ca(NH ₂) ₂

Starke Säuren und Basen



Zur Berechnung der Konzentration von OH⁻ Ionen in einer Lösung einer starken Base ist notwendig:
Konzentration dieser Base und ihre Summenformel.

Beispiel:

Ba(OH)₂:

jede Formeleinheit liefert zwei OH⁻ Ionen, die Hydroxidkonzentration in einer 0.020 molaren Ba(OH)₂(aq) Lösung ist:

$$c(\text{OH}^-) = 2 * 0.020 \text{ mol/l} = 0.040 \text{ mol/l.}$$

$$\text{pOH} = 1.4 \Rightarrow \text{pH} = 12,6$$

Übung. Berechnung der Konzentrationen der Ionen in einer Lösung einer starken Säure



Bestimmen Sie die molaren Konzentrationen von H_3O^+ , OH^- und I^- in einer $6.0 \cdot 10^{-5}$ molaren HI (aq) Lösung ?

HI ist eine starke Säure

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = 0,00006 \text{ mol/L (pH = 4,2)}$$

$$c(\text{OH}^-) = 10^{-9,8} \text{ mol/L}$$

$$c(\text{I}^-) = 0,00006 \text{ mol/L}$$

pH Wert von starken Säuren und Basen



- **Starke Säure:** Die Konzentration der Oxoniumionen entspricht der Konzentration der Säure:

$$\text{pH} = -\log(c_{\text{Säure}})$$

- **Starke Base:** Die Konzentration der Hydroxidionen entspricht der Konzentration der Base:

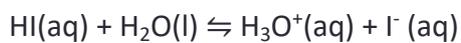
$$\text{pOH} = -\log(c_{\text{Base}})$$

Beispiel 1: Berechnung der Konzentrationen der Ionen in einer Lösung einer starken Säure



Bestimmen Sie die molaren Konzentrationen von H_3O^+ , OH^- und I^- in einer $6.0 \cdot 10^{-5}$ molaren HI (aq) Lösung ?

Lösung vollständig ionisiert, die Konzentration der Säure ist $6.0 \cdot 10^{-5}$ molar;



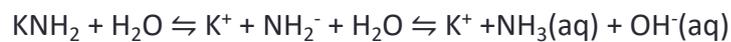
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{I}^-] = 6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l. (pH = 4.2)}$$

$$[\text{OH}^-] = K_w / [\text{H}_3\text{O}^+] = 1.0 \cdot 10^{-14} / 6 \cdot 10^{-5} = 31.7 \cdot 10^{-10}$$

Beispiel 2: Bestimmung der Konzentrationen der Ionen in einer Lösung einer starken Base



Bestimmen Sie die Konzentration der H_3O^+ , OH^- , NH_3 , und K^+ in einer $6.0 \cdot 10^{-5}$ molaren $\text{KNH}_2(\text{aq})$ Lösung.



$$[\text{K}^+] = 6.0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$[\text{OH}^-] = 6.0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

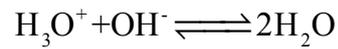
$$[\text{NH}_3] = 6.0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_w / [\text{OH}^-] = 1.0 \cdot 10^{-14} / 6.0 \cdot 10^{-5} = 1.7 \cdot 10^{-10} \text{ (pH = 9.8)}$$

Neutralisation



Bei der **Neutralisation** reagiert eine Säure mit eine Base:



Da heißt: für jede zugegebene OH^- wird ein H_3O^+ umgesetzt,
Sodass das Ionenprodukt von Wasser erreicht wird:

$$K_{\text{W}} = c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = 10^{-14}$$

Mischungen starker Säuren und Basen

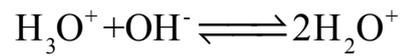


- a) Wenn es sich um **gleiche Mengen** von Säure und Base handelt:
⇒ vollständige Neutralisation,
⇒ Bildung von Wasser,
⇒ der **pH der gemischten Lösung ist gleich 7.**
- b) Bei Vermischen ungleicher Mengen von H_3O^+ und OH^- Ionen:
⇒ Neutralisation unvollständig, und
⇒ es bleibt überschüssiges H_3O^+ bzw. OH^-
⇒ der **pH ist entweder kleiner oder größer als 7.**

Beispiel 3 $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_3^-$



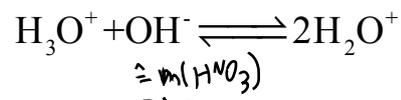
Berechnen Sie den pH Wert einer HNO_3 ($V_1 = 0.5 \text{ L}$; $c_1 = 0,1 \text{ mol/L}$),
der eine NaOH Lösung zugesetzt wurde ($V_2 = 0.5 \text{ L}$; $c_2 = 0,05 \text{ mol/L}$)



Beispiel 3



Berechnen Sie den pH Wert einer HNO_3 ($V_1 = 0.5 \text{ L}$; $c_1 = 0,1 \text{ mol/L}$),
der eine NaOH Lösung zugesetzt wurde ($V_2 = 0.5 \text{ L}$; $c_2 = 0,05 \text{ mol/L}$)



$n(\text{H}_3\text{O}^+)$ in der Lösung: $n(\text{H}_3\text{O}^+) = c_1 \times V_1 = \underline{0,05 \text{ mol}}$

Zugegebene $n(\text{NaOH}) = c_2 \times V_2 = 0,025 \text{ mol}$

Nicht umgesetzte $n(\text{H}_3\text{O}^+) = 0,05 - 0,025 = 0,025 \text{ mol}$

Konzentration $c_3(\text{H}_3\text{O}^+) = 0,025 / (0,5 \text{ L} + 0,5 \text{ L}) = 0,025 \text{ mol/L}$

pH = 1.6

Beispiel 4: Berechnung des pH einer Mischung einer starken Säure und einer starken Base



Welcher pH Wert resultiert aus der Mischung von
20.0 ml NaOH(aq) ($c = 0,340 \text{ mol/L}$) zu
25 ml einer HCl(aq) ($c = 0,250 \text{ mol/L}$)?

LÖSUNG:

$$= 0.02001 \text{ l} * \frac{0.340 \text{ mol OH}^-}{1 \text{ l Lösung}} = 6.80 * 10^{-3} \text{ mol OH}^-$$

$$= 0.02501 \text{ l} * \frac{0.250 \text{ mol H}_3\text{O}^+}{1 \text{ l Lösung}} = 6.25 * 10^{-3} \text{ mol H}_3\text{O}^+$$

⇒ OH-Ionen im Überschuss vorhanden: $n = (6.8 - 6.25) * 10^{-3} \text{ mol OH}^-$

⇒ Volumen der Lsg: $= 0.0200 + 0.0250 = 0.0450 \text{ l}$

⇒ $[\text{OH}^-] = \frac{0.55 * 10^{-3} \text{ mol}}{0.0450 \text{ l}} = 1.22 * 10^{-2} \text{ mol OH}^-/\text{l}$

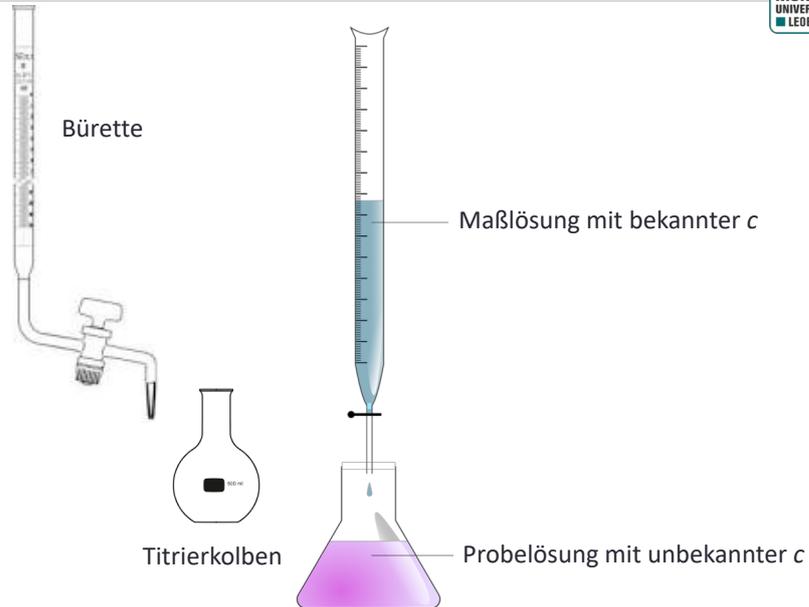
⇒ $\text{pOH} = 1.91 \rightarrow \text{pH} = 14 - 1.91 \rightarrow \text{pH} = 12.1$

Maßanalyse



- quantitative Mengenbestimmung einer Substanz in einer Lösung. (**TITRATION**)
- ein genau abgemessenes Volumen einer Lösung mit dem unbekanntem Gehalt eines bestimmten Stoffes (= **Probe**)
- mit Hilfe einer genau definierten Reagenzlösung mit bekanntem Anfangsgehalt (= **Maßlösung** oder **Titerlösung**)
- von einem **genau definierten Ausgangszustand**
- über eine **vollständige stöchiometrische chemische Reaktion**, die eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit hat.
- in einen **genau definierten Endzustand** überführt.
- Nach vollständigem Umsatz ist der Endpunkt (**Äquivalenzpunkt**) erreicht, der eindeutig erkennbar sein muß (visuell oder instrumentell).

Maßanalyse



PUFFERSYSTEME

42

pH-Kurven für Titrationsen von starken Säuren und Basen



Stöchiometrischer Punkt (Äquivalenzpunkt):

Wird erreicht, wenn stöchiometrische Mengen von Säuren und Basen in der Lösung vorhanden sind ($n(\text{H}^+) = n(\text{OH}^-)$).

Für eine **starke Säure und eine starke Base** tritt dieser Punkt bei $\text{pH} = 7$ auf.

Massanalyse – Rechenbeispiel



Für die Titration einer HNO_3 legen Sie 25,0 mL dieser Säure vor. Sie titrieren mit einer NaOH mit einer Stoffmengenkonzentration von $c = 0,0500 \text{ mol/L}$ bis zum Äquivalenzpunkt. Der Verbrauch beträgt 20,0 mL.

Der **Titer** dieser NaOH Lösung beträgt $f = 1,00$.

Wie groß ist die Stoffmengenkonzentration ($c(\text{HNO}_3)$) der Ausgangslösung?

LÖSUNG:

Eingesetzte Stoffmenge NaOH: $n(\text{NaOH}) = (f \times c) \times V = 1,00 \times 0,0500 \times 20/1000 = 0,001 \text{ mol}$

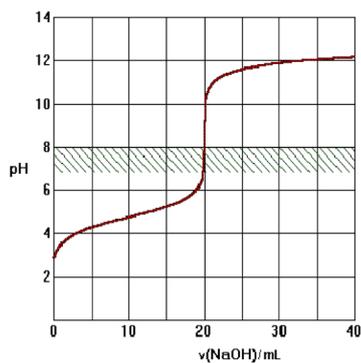
Umgesetzte Stoffmenge H^+ (aus HNO_3): $n = 0,001 \text{ mol}$

Stoffmengenkonzentration $c(\text{HNO}_3) = n / V = 0,001 \text{ mol} / (25 \text{ mL} / 1000 \text{ mL/L}) = 0,04 \text{ mol/L}$

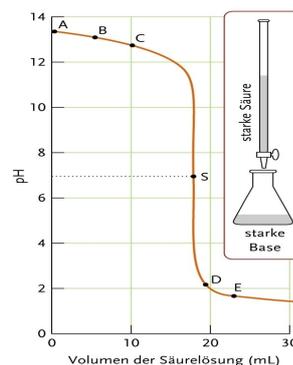
Titrationsskurve



Eine Titrationsskurve ist die grafische Darstellung der schrittweisen Umsetzung im Rahmen einer Titration.



Starke Säure mit starker Base



Starke Base mit starker Säure

Titrationcurve



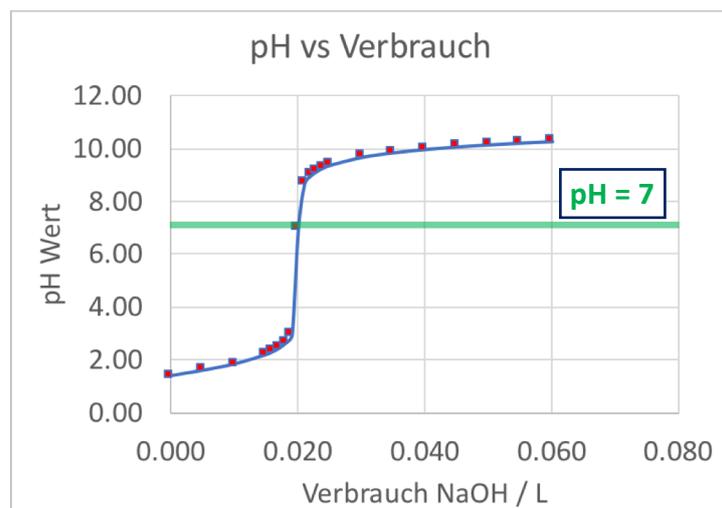
Für die Titration dieser HNO_3 ($c = 0,04 \text{ mol/L}$) legen Sie 25,0 mL dieser Säure vor.
 Sie titrieren mit einer NaOH mit einer Stoffmengenkonzentration von $c = 0,0500 \text{ mol/L}$.

Stoffmengenkonzentration HNO_3			0.04 mol/L					
Stoffmengenkonzentration NaOH			0.05 mol/L					
Volumen	Volumen		Stoffmenge	Stoffmenge	Stoffmenge			
Vorgelegtes Volumen	Zugegebenes Volumen	Gesamt-volumen	H^+ (eingesetzt)	OH^- (zugegeben)	H^+ (verblieben)	OH^- (Überschuss)	$c(\text{H}^+)$	pH
[L]	[L]	[L]	[mol]	[mol]	[mol]	[mol]	[mol/L]	
0.025	0.000	0.025	0.001	0.00000	0.001		0.040	1.40
0.025	0.005	0.030	0.001	0.00025	0.0008		0.025	1.60
0.025	0.010	0.035	0.001	0.00050	0.0005		0.014	1.85
0.025	0.015	0.040	0.001	0.00075	0.0003		0.006	2.20
0.025	0.020	0.045	0.001	0.0010	0.0000		0.000	7.00
0.025	0.025	0.050	0.001	0.0013		0.0003	4.00E-10	9.40
0.025	0.030	0.055	0.001	0.0015		0.0005	2.00E-10	9.70
0.025	0.035	0.060	0.001	0.0018		0.0008	1.33E-10	9.88
0.025	0.040	0.065	0.001	0.0020		0.0010	1.00E-10	10.00
0.025	0.045	0.070	0.001	0.0023		0.0013	8.00E-11	10.10
0.025	0.050	0.075	0.001	0.0025		0.0015	6.67E-11	10.18
0.025	0.055	0.080	0.001	0.0028		0.0018	5.71E-11	10.24
0.025	0.060	0.085	0.001	0.0030		0.0020	5.00E-11	10.30

Titrationcurve



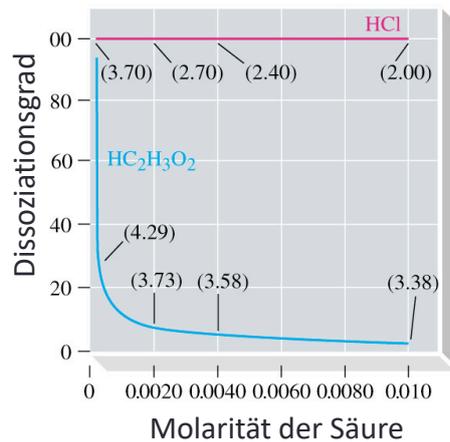
Für die Titration dieser HNO_3 ($c = 0,04 \text{ mol/L}$) legen Sie 25,0 mL dieser Säure vor.
 Sie titrieren mit einer NaOH mit einer Stoffmengenkonzentration von $c = 0,0500 \text{ mol/L}$.



Gleichgewicht und Lösungen von Säuren und Basen



Abhängigkeit des Dissoziationsgrades und des pH-Wertes (in Klammern) für **HCl** und **Essigsäure** verschiedener Konzentrationen



Gleichgewicht und Lösungen von Säuren und Basen



Zur Erklärung des Verhaltens schwacher Säuren und Basen in Lösung:

- Brønsted-Säure-Basen Theorie
- Konzept der Gleichgewichte (Massenwirkungsgesetz)

Verwendung des Reaktionsquotienten und der Gleichgewichtskonstanten zur Berechnung von Größen wie pH-Wert und Ionisationsgrad.

Gleichgewicht und Lösungen von Säuren und Basen



Für eine **schwache Säure HA** gilt:

- je schwächer die Säure, umso geringer die Dissoziation und umso geringer der relative Anteil der A^- - und H_3O^+ -Ionen
- Der tatsächlicher Ionisationsgrad ist von der Konzentration der Lösung abhängig
- analog: für eine Lösung einer schwachen Base B ist eine geringe Gleichgewichtskonzentration ihrer konjugierten Säure HB^+ sowie an freigesetzten OH^- Ionen zu erwarten)

Gleichgewicht und Lösungen von Säuren und Basen



Die meisten Säuren und Basen, die in der Natur existieren, sind schwach.

schwache Säuren:

Carbonate (Kohlensäure) in Gewässern und in kohlenensäurehaltigen Getränken

schwache Basen:

stickstoffhaltige Basen, stammen oft aus der Zersetzung von stickstoffhaltigen Verbindungen unter Luftabschluss (Verderben von Lebensmitteln)

Gleichgewicht und Lösungen von Säuren und Basen



Zum Beispiel:

Amine, die den Geruch von altem Fisch verursachen

Verbindungen der Form $R-NH_2$, wobei R eine organische Gruppe von Atomen ist wie etwa in Methylamin, CH_3NH_2 , erzeugen basische Lösungen.

Die Verwendung von wenigen Tropfen von saurem Zitronensaft zu einem Fischgericht hilft, den Geruch dieser Amine zu verringern

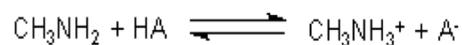


WARUM ?

Gleichgewicht und Lösungen von Säuren und Basen



Entstehung von Methylamin:



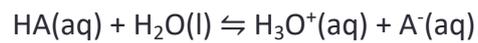
Methylamin: $KP = -6,5^{\circ} C$ (d.h. bei Raumtemperatur gasförmig!)

Freie Amine riechen, aber nicht ihre Salze!

Säurekonstanten



Das Protonentransfergleichgewicht für eine schwache Säure HA in Wasser ist:



Die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion ist:

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

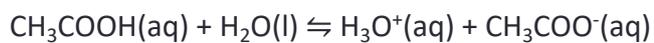
in verdünnten wässrigen Lösungen gilt $a(\text{H}_2\text{O}) = 1$.

Säurekonstanten



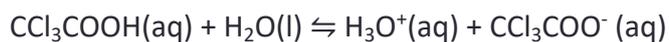
Beispiele:

Essigsäure



$$K_s = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad K_s = 10^{-4,75}$$

Trichloressigsäure



$$K_s = \frac{[\text{CCl}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CCl}_3\text{COOH}]} \quad K_s = 10^{-0,65}$$

Säurekonstanten



Welche ist die stärkere Säure? Begründung?

Essigsäure: $K_s = 10^{-4,75}$

Trichloressigsäure: $K_s = 10^{-0,65}$

Die Bedeutung von K_s



- Die Ionisationskonstanten der schwachen Säuren können über einen weiten Bereich schwanken.
- Eine Säure ist umso stärker, je größer der K_s Wert ist (je kleiner der pK_s Wert ist)
- je größer der Wert von K_s ist, umso mehr liegt bei gegebener Konzentration das Gleichgewicht auf Seiten der ionisierten Form.

Die Bedeutung von K_s



Berechnung der pK_s -Werte

- pK_s der Essigsäure = $-\log(1.78 \cdot 10^{-5}) = 4.75$
- pK_s der Trichloressigsäure = $-\log(0.30) = 0.52$.

⇒ Eine größere Säurekonstante führt zu einem kleineren pK_s -Wert.

⇒ Eine Säure ist **umso stärker je kleiner der pK_s -Wert ist.**

Ionisationskonstanten einiger schwacher Säuren



Säure	K_s	pK_s
Ameisensäure, HCOOH	$1.8 \cdot 10^{-4}$	3.75
Benzoesäure, C ₆ H ₅ COOH	$6.5 \cdot 10^{-5}$	4.19
Essigsäure, CH ₃ COOH	$1.8 \cdot 10^{-5}$	4.74
Kohlensäure, H ₂ CO ₃	$4.3 \cdot 10^{-7}$	6.37
Unterchlorige Säure, HClO	$3.0 \cdot 10^{-8}$	7.53
Unterbromige Säure, HBrO	$2.0 \cdot 10^{-9}$	8.69
Borsäure, B(OH) ₃	$7.2 \cdot 10^{-10}$	9.14
Blausäure, HCN	$4.9 \cdot 10^{-10}$	9.31
Phenol, C ₆ H ₅ OH	$1.3 \cdot 10^{-10}$	9.89
Unteriodige Säure, HIO	$2.3 \cdot 10^{-11}$	10.64

Ionisationskonstanten einiger schwacher Säuren



Säure	K_s	pK_s
Trichloressigsäure, CCl_3COOH	$3.0 \cdot 10^{-1}$	0.52
Benzensulfonsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$	$2 \cdot 10^{-1}$	0.70
Iodsäure, HIO_3	$1.7 \cdot 10^{-1}$	0.77
Schwefelige Säure, H_2SO_3	$1.6 \cdot 10^{-2}$	1.18
Chlorige Säure, HClO_2	$1.0 \cdot 10^{-2}$	2.00
Phosphorsäure, H_3PO_4	$7.6 \cdot 10^{-3}$	2.12
Chloressigsäure, CH_2ClOOH	$1.4 \cdot 10^{-3}$	2.85
Milchsäure, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	$8.4 \cdot 10^{-4}$	3.08
Salpetrige Säure, HNO_2	$4.3 \cdot 10^{-4}$	3.37
Flußsäure, HF	$3.4 \cdot 10^{-4}$	3.45

Basenkonstanten



Das Gleichgewicht der Protonenübertragung und die entsprechende Gleichgewichtskonstante für eine Brønstedbase in wässriger Lösung ist:



Mit dem entsprechenden Reaktionsquotienten:

$$\frac{[\text{HBA}^+][\text{OH}^-]}{[\text{BA}]} = K_B \text{ im Gleichgewicht}$$

Konstante K_B : Basen-(Ionisations)konstante

Annahme: die Lösung der Base ist im Gleichgewicht

Basenkonstanten

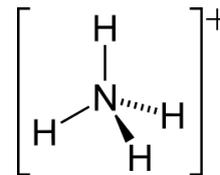
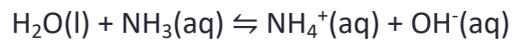


Beispiel:

BA sei die Base Ammoniak, NH_3

HBA^+ ist das Ammonium-Ion, NH_4^+

das Protonentransfergleichgewicht ist:



$$\frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = K_B$$

Basenkonstanten

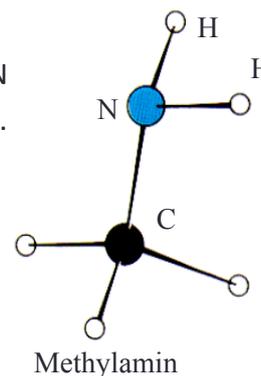
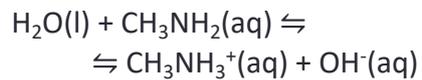


Beispiel:

BA sei die organische Base Methylamin, CH_3N

HBA^+ ist das Methyllummonium-Ion, CH_3NH_3^+ .

das Protonentransfergleichgewicht ist:



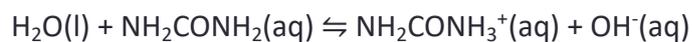
$$\frac{[\text{CH}_3\text{NH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{NH}_2]} = K_B$$

Basenkonstanten



Weiteres Beispiel:

für die Base Harnstoff, NH_2CONH_2 , lautet das Gleichgewicht:



$$\frac{[\text{NH}_2\text{CONH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_2\text{CONH}_2]} = K_B$$

Ionisationskonstanten der Basen



Die Werte für K_B können über einen weiten Bereich schwanken.

Beispiele:

K_B für $\text{CH}_3\text{NH}_2 = 3.6 \cdot 10^{-4}$ und

K_B für Harnstoff $\text{NH}_2\text{CONH}_2 = 1.3 \cdot 10^{-14}$.

Je größer der K_B -Wert umso stärker ist die Base, da im Wasser das Gleichgewicht mehr zugunsten der konjugierten Säure (Produkt) vorliegt.

Ionisationskonstanten der Basen



Die Basenkonstante (und damit der Stärke der Base) kann auch als pK_B , (= negativer dekadischer Logarithmus) angegeben werden, wobei:

$$pK_B = -\log K_B$$

Berechnung der pK_B Werte

- pK_B Methylamin = $-\log(3.6 \cdot 10^{-4}) = 3.44$ und
- pK_B Harnstoff = 13.90.

Je größer K_B ist, umso stärker ist die Base, und umso kleiner ist damit der Wert für pK_B .

Ionisationskonstanten der Basen



Die relativen Stärken der konjugierten Säuren schwacher Basen können aus ihren K_B Werten bestimmt werden

Beispiel:

K_B von Methylamin größer als jene von Harnstoff.

Methylamin ist eine stärkere Base als Harnstoff.

Die konjugierte Säure des Methylamins (= das Methylammonium-Ion, CH_3NH_3^+) hat eine geringere Tendenz, ein Proton an ein H_2O -Molekül unter Neubildung von CH_3NH_2 abzugeben.

➡ Das Methylammonium-Ion, CH_3NH_3^+ ist eine **schwächere konjugierte Säure.**

Ionisationskonstanten der Basen



Harnstoff ist eine schwächere Base als Methylamin.

Die konjugierte Säure des Harnstoffs, $\text{NH}_2\text{CONH}_3^+$, ist ein besserer Protonendonator für H_2O (= die stärkere konjugierte Säure).

Das $\text{NH}_2\text{CONH}_3^+$ Ion ist eine relativ starke Säure.

Gleichgewichte schwacher Basen sind analog zu den Gleichgewichten schwacher Säuren:

Je stärker eine Brønstedbase ist, umso schwächer ist ihre konjugierte Säure.

Ionisationskonstanten der Basen



Base	K_B	pK_B
Harnstoff, NH_2CONH_2	$1.3 \cdot 10^{-14}$	13.90
Anilin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	$4.3 \cdot 10^{-10}$	9.37
Pyridin, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	$1.8 \cdot 10^{-9}$	8.75
Hydroxylamin, NH_2OH	$1.1 \cdot 10^{-8}$	7.97
Nikotin, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2$	$1.0 \cdot 10^{-6}$	5.98
Morphin, $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}$	$1.6 \cdot 10^{-6}$	5.79
Hydrazin, NH_2NH_2	$1.7 \cdot 10^{-6}$	5.77
Ammoniak, NH_3	$1.8 \cdot 10^{-5}$	4.74
Trimethylamin, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$	$6.5 \cdot 10^{-5}$	4.19
Methylamin, CH_3NH_2	$3.6 \cdot 10^{-4}$	3.44
Dimethylamin, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	$5.4 \cdot 10^{-4}$	3.27
Ethylamin, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	$6.5 \cdot 10^{-4}$	3.19
Triethylamin, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$	2.99

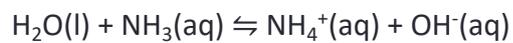
Der Zusammenhang zwischen pK_S , pK_B und pK_W



Ableitung der Beziehung zwischen dem pK_B einer Base (wie etwa NH_3) und dem pK_S seiner konjugierten Säure (hier NH_4^+) anhand eines Beispiels.

Beispiel:

Gleichgewicht der Base NH_3 in Wasser.



$$K_B = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

Der Zusammenhang zwischen pK_S , pK_B und pK_W



Für das Gleichgewicht der konjugierten Säure des Ammoniaks, NH_4^+ , in Wasser gilt:



$$K_S = \frac{[H_3O^+][NH_3]}{[NH_4^+]}$$

Der Zusammenhang zwischen pK_S , pK_B und pK_W



Für das Produkt der beiden Ionisationskonstanten erhalten wir:

$$K_S * K_B = \frac{[H_3O^+][\cancel{NH_3}]}{[\cancel{NH_4^+}]} * \frac{[\cancel{NH_4^+}][OH^-]}{[\cancel{NH_3}]}$$

durch Kürzen der Terme auf der rechten Seite der Gleichung kommt man zu K_W , dem Ionenprodukt des Wassers:

$$K_S * K_B = [H_3O^+] [OH^-] = K_W$$

Der Zusammenhang zwischen pK_S , pK_B und pK_W



Wenn K_B zunimmt, dann muss K_S abnehmen, damit das Produkt $K_S \times K_B = K_W$ konstant bleibt.

Dieser Zusammenhang zeigt

- eine stärkere Base muss eine schwächere konjugierte Säure haben, und
- eine stärkere Säure muss eine schwächere konjugierte Base haben.

Säuren, Basen und Salze



Elektrolyte

Säuren, Basen und Salze

- dissoziieren in wässriger Lösung zu Kationen und Anionen.
- nur teilweise dissoziiert - schwache Elektrolyte
- vollständig dissoziiert - starke Elektrolyte
- Leiter 2. Klasse, d.h. die Leitfähigkeit nimmt mit steigender Temperatur zu

Salze als Säuren und Basen



Salze können aufgrund ihrer Reaktion in Wasser als **Säuren oder Basen** wirken.

Beispiele:

- Eine Lösung von Natriumacetat in Wasser reagiert basisch.
- Eine Lösung von NH_4Cl reagiert sauer.

Salze, die den pH-Wert nicht verändern und in Lösung neutral reagieren, werden als **Neutralsalz** bezeichnet.

Beispiel:

Natriumchlorid

(i.d. Regel: Salze von starken Säuren mit starken Basen)

Ionen als Säuren und Basen



Hydrolyse = Reaktion mit/in Wasser

Das Salz muss löslich und vollständig dissoziiert sein.

Wenn die konjugierte Säure oder Base stark ist, dann kann sie in der Protolyse- (Hydrolyse-) Reaktion als Säure oder Base wirken und damit H_3O^+ - oder OH^- -Ionen freisetzen.

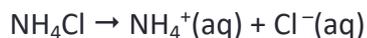
➔ der pH-Wert der Lösung verschiebt sich

Kationen als Säuren (1)



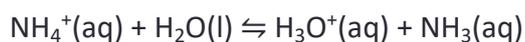
Kationen, die konjugierte Basen schwacher Säuren sind, reagieren **basisch**

NH_4Cl dissoziiert in wässriger Lösung vollständig:



Das Cl^- -Ion ist die konjugierte Base einer starken Säure (HCl), ist selbst schwach und beeinflusst den pH-Wert nicht.

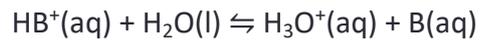
Das NH_4^+ -Ion ist die konjugierte Säure einer schwachen Base (NH_3), als solche stark und erniedrigt daher den pH-Wert durch Abgabe von Protonen.



Kationen als Säuren (1)



Die allgemeine Gleichung für die Hydrolysereaktion eines Salzes, dessen Kation die konjugierte Säure einer schwachen Base ist, lautet:



$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{B}]}{[\text{HB}^+]} = K_S$$

Die Berechnung des K_S Wert einer Säure HB^+ ist möglich aus dem K_B Wert der konjugierten Base B.

Dabei gilt immer: $K_S \cdot K_B = K_W$

Es folgt daraus: wenn $K_S \uparrow \Rightarrow K_B \downarrow$,
wenn $K_S \downarrow \Rightarrow K_B \uparrow$.

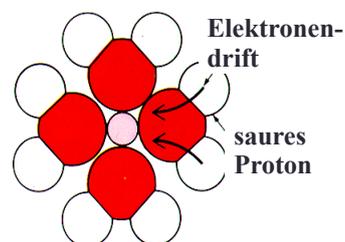
Kationen als Säuren (2)



Einige kleine, hoch geladene Metallionen, wie etwa Al^{3+} und Fe^{3+} produzieren auch saure Lösungen

Erklärung:

- Beeinflussung der Hydrathülle durch das stark geladene Kation
- Schwächung einer O-H-Bindung in einem der Hydratmoleküle durch den elektronenabziehenden Einfluss des Kations

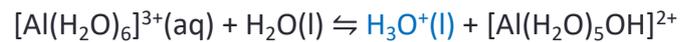


Kationen als Säuren



Al^{3+} existiert in Lösung als $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

Das kleine hoch geladene Al^{3+} Ion polarisiert die O-H-Bindungen der hydratisierenden H_2O Moleküle und ermöglicht dadurch Protonenabgabe von (mindestens) einem dieser Moleküle:



wässrige Lösungen von Fe^{3+} als $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}(\text{aq})$:

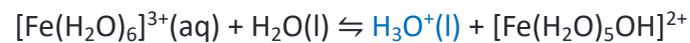


Tabelle. Säurestärke und K_s -Werte einiger gängiger Kationen in Wasser



a) Saure Kationen:

Diese Kationen sind konjugierte Säuren schwacher Basen

Beispiele		K_s	$\text{p}K_s$
Aniliniumion	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$	$2.3 \cdot 10^{-5}$	4.65
Pyridiniumion	$\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$	$5.6 \cdot 10^{-6}$	5.24
Ammoniumion	NH_4^+	$5.6 \cdot 10^{-10}$	9.25
Methylammoniumion	CH_3NH_3^+	$2.8 \cdot 10^{-11}$	10.56

Tabelle. Säurestärke und K_s -Werte einiger gängiger Kationen in Wasser



b) Saure Metall - Kationen:

Alle Metallkationen produzieren saure Lösungen außer jenen die als neutral angeführt sind.

Beispiele	K_s	pK_s
Fe^{3+}	$3.5 \cdot 10^{-3}$	2.46
Cr^{3+}	$1.3 \cdot 10^{-4}$	3.89
Al^{3+}	$1.4 \cdot 10^{-5}$	4.85
Fe^{2+}	$1.3 \cdot 10^{-6}$	5.89
Cu^{2+}	$3.2 \cdot 10^{-8}$	7.49
Ni^{2+}	$9.3 \cdot 10^{-10}$	9.03

Tabelle. Säurestärke und K_s -Werte einiger gängiger Kationen in Wasser



c) Neutrale Kationen:

Alle Metallkationen der Gruppe I und II und alle anderen Metallkationen mit der Oxidationszahl +1

Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ag^+

d) Basische Kationen:

KEINE

Anionen als Basen



Die Verschiebung des pH-Wertes durch die Anionen von Salzen in Lösung erfolgt analog zur pH-Wert-Verschiebung durch hydrolysierende Kationen. Es gilt:

Die **konjugierte Base** einer schwachen Säure verschiebt den pH-Wert einer wässrigen Lösung ins **basische**.

Wenn das Kation des betrachteten Salzes das Kation einer starken Base ist, so ist keine pH-Wert-Verschiebung durch die Hydrolyse des Kations zu erwarten.

Anionen als Basen



Beispiel:

Na-Formiat, NaCOOH dissoziiert in wässriger Lösung vollständig zu $\text{NaCOOH} \rightarrow \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HCOO}^-(\text{aq})$

Na^+ - Ion: konjugierte Säure einer starken Base (NaOH) ist selbst schwach und wird den pH-Wert nicht beeinflussen.

HCOO^- - Ion: konjugierte Base einer schwachen Säure (HCOOH) verschiebt den pH-Wert durch Aufnahme von Protonen zu höheren Werten gemäß:



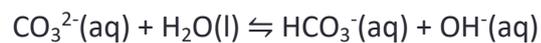
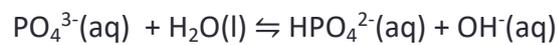
Anionen als Basen



Auch Anionen, die konjugierte Basen schwacher mehrprotoniger Säuren sind, nehmen Protonen auf und liefern basische Lösungen.

Beispiele:

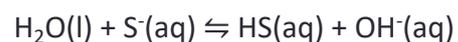
das Phosphation PO_4^{3-} (die konjugierte Base von HPO_4^{2-}) und das Karbonation, CO_3^{2-} (die konjugierte Base von HCO_3^-) liefern beide basische wässrige Lösungen:



Anionen als Basen



Für das Gleichgewicht einer anionischen Base S^- in Wasser:



gilt die Gleichgewichtskonstante:
$$\frac{[\text{HS}][\text{OH}^-]}{[\text{S}^-]} = K_B$$

Sind die gesuchten K_B - Werte für ein Anion S^- nicht tabelliert, so können sie aus dem K_S Wert der korrespondierenden Säure HS berechnet werden:

$$K_S * K_B = K_w$$

Anionen als Basen



Merkregel:

Die Anionen starker Säuren beeinflussen den pH einer Lösung nicht.

Beispiele:

Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- und ClO_4^- .

Es gibt nur sehr **wenige saure Anionen**:

Wie z.B. konjugierte Basen von mehrprotonigen Säuren

Beispiele:

HSO_4^- und H_2PO_4^- , hydrolysieren nach:

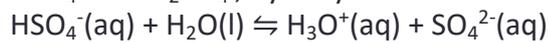


Tabelle. Saurer und basischer Charakter einiger gängiger Anionen in Wasser



Eigenschaften		Beispiele
Saure Anionen	Sehr wenige	HSO_4^- , H_2PO_4^-
Neutrale Anionen	Konjugierte Basen starker Säuren	Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , ClO_4^-
Basische Anionen	Die konjugierten Basen der schwachen Säuren	F^- , O_2^- , HO^- , HS^- , CN^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , NO_2^- , CH_3COO^- , andere Carboxylat-Ionen

Beispiel. Abschätzung des pH-Wertes einer Salzlösung



Aufgabe:

Entscheiden Sie, ob wässrige Lösungen der Salze

(a) $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ und (b) CrCl_3

einen pH Wert $>$, $=$ oder $<$ 7 haben.

Hilfestellung:

Wenn der pH-Wert ungleich 7 ist, dann schreiben Sie eine chemische Gleichung an, die ihre Entscheidung unterstützt. Zur Argumentation soll auf die tabellierten Werte der Säure-/Basenstärke zurückgegriffen werden.

Beispiel. Abschätzung des pH-Wertes einer Salzlösung

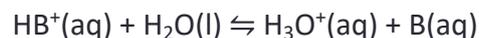


Anleitung.

1) Feststellen, welche Ionen in der Lösung vorliegen.

2) Feststellen, ob eines der Ionen als Säure oder Base wirkt, da in dem Fall die Lösung sauer ($\text{pH} < 7$) oder basisch ($\text{pH} > 7$) sein wird.

3) Falls eines der Ionen eine Säure ist, dann Anschreiben des entsprechenden Gleichgewichts des Protonentransfers als:



wobei HB^+ das Kation oder das hydratisierte Metallkation darstellt.

4) Wenn eines der Ionen eine Base ist, Anschreiben des Gleichgewichts als: $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{S}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{HS}(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$, wobei S^- das Anion darstellt.

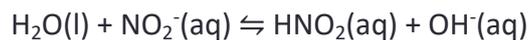
Beispiel. Abschätzung des pH-Wertes einer Salzlösung



Lösung.

(a) $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$

- Vollständige Dissoziation von $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ in Wasser zu Ba^{2+} und NO_2^- Ionen
- Ba^{2+} ist neutral, da es ein Ion der Gruppe II ist.
- NO_2^- ist die konjugierte Base einer schwachen Säure (salpetrige Säure, HNO_2),
- Lösung wird basisch sein mit einem $\text{pH} > 7$.
- Die Basizität stammt aus dem Gleichgewicht des Protonentransfers:



Beispiel. Abschätzung des pH-Wertes einer Salzlösung



Lösung (Fortsetzung):

(b) CrCl_3

- CrCl_3 liegt in wässriger Lösung als Cr^{3+} und Cl^- Ionen vor.
- das Cr^{3+} Ion ist klein und hochgeladen und in Lösung hydratisiert und reagiert als eine Säure.
- das Cl^- Ion (die konjugierte Base der starken Säure HCl) ist neutral.
- entstehende Salzlösung ist sauer, mit einem pH -Wert < 7 .
- Das Protonenübertragungsgleichgewicht lautet:
- $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}(\text{aq})$

Der pH-Wert einer Salzlösung



Berechnung des pH-Werts einer Salzlösung mit sauren oder basischen Ionen in gewohnter Weise als **chemisches Gleichgewicht**.

- Annahme, dass ein Salz beim Lösen vollständig in seine Kationen und Anionen dissoziiert und
- diese mit Wasser weiterreagieren, wenn es sich um starke konjugierte Säuren oder Basen handelt.
(die Säuren oder Basen, denen das Kation oder Anion entstammt also schwach waren)

Der pH-Wert einer Salzlösung



Die jeweiligen konjugierten Basen oder Säuren sind aber meist keine sehr starken Elektrolyte.

Die **Reaktion** des hydrolysierenden Ions mit Wasser zur ursprünglichen Säure oder Base läuft **nicht vollständig** ab.

Analog zur Dissoziation von schwachen Säuren und Basen lässt sich ein **Dissoziationsgrad** berechnen.

Der pH-Wert einer Salzlösung



Für ein saures Ion ist dies der Anteil der sauren Ionen, HB^+ , die ein Proton an ein Wassermolekül abgegeben haben (und damit deprotoniert wurden):

$$\% \text{deprotoniert} = \frac{\text{Konzentration des deprotonierten B}}{\text{Ursprüngliche Konzentration an HB}^+} * 100\%$$

Dieser Prozentsatz ist normalerweise sehr klein.

Der pH-Wert schwacher Säuren und Basen



Schwache Säuren:

produzieren eine geringere Konzentration an H_3O^+ Ionen in wässriger Lösung als starke Säuren mit derselben Konzentration.

$$\text{Dissoziationsgrad } \alpha = \frac{\text{Konzentration der ionisierten HS}}{\text{Gesamtkonzentration von HS}} * 100\%$$

Beispiel:

$c(\text{HCl}) = 0,010 \text{ mol/L}$; $\text{pH} = 2,0$

=> Dissoziierte HCl: Dissoziationsgrad $\alpha = 100 \times (0,010/0,10) = 100\%$

$c(\text{HAc}) = 0,010 \text{ mol/L}$; $\text{pH} = 3,4$

=> Dissoziierte HAc: $10^{-3,4} \text{ mol/L}$ HAc ist dissoziiert:

Dissoziationsgrad $\alpha = 100 \times (10^{-3,4}/0,010) = 4,0 \%$

Der pH-Wert schwacher Säuren und Basen



Analog:

Schwache Basen produzieren eine niedrigere Konzentration an OH^- Ionen als starke Basen mit derselben (Basen) Konzentration.

Beispiel:

0.010 mol/l NaOH(aq) Lösung hat einen pH von ca. 12

0.010 mol/l NH_3 (aq) Lösung, pH = 10.6

=> Protoniertes NH_3 : $10^{-3,4}$ mol/L NH_3 ist protoniert:

Protonierungsgrad $\alpha = 100 \times (10^{-3,4}/0,010) = 4,0 \%$

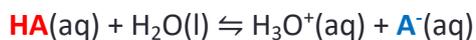
(Anmerkung: pOH = 3,4 !!)

Schwache Säuren



Berechnung des pH Werts von Lösungen schwacher Säuren:

Gleichgewicht zwischen der **Säure HA** und ihrer konjugierten **Base A⁻**:



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

Schwache Säuren



Berechnungsschema:

- 1) **Anfangskonzentration c_0** = Stoffmengenkonzentration der Säuremoleküle unter der Annahme, dass keines von ihnen ionisiert ist
- 2) Die Säure ionisiert teilweise, um das Gleichgewicht zu erreichen. Ihre **Konzentration ist um x mol/l verringert**
- 3) Resultierende Konzentrationen von H_3O^+ und A^- Ionen werden berechnet, indem die unbekannte Konzentration von **H_3O^+ und A^- Ionen mit x** und die verbleibende Konzentration der **undissoziierten Säure HA als $(c_0 - x)$** in K_S eingesetzt wird

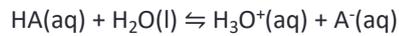
Lösung der pH Wert Berechnung einer schwachen Säure



1. Erstellen der **Reaktionsgleichung**
2. Aufstellen des **Massenwirkungsgesetzes**
3. Erstellen der **Stoffmengenbilanz**
4. **Einsetzen** in die Gleichung
5. Rechnung **fertig** stellen (Berechnung, Signifikanz)

REMASTE

Schwache Säuren



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

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = c(\text{A}^-) = x$$

$$c(\text{HA}) = c_0 - x$$

$$K_S = \frac{x^2}{c_0 - x}$$

Zur näherungsweisen Berechnung:

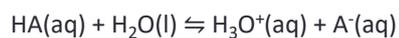
Änderungen von weniger als 5 % von c_0
können vernachlässigt werden:

$$c(\text{HA}) = c_0 - x \approx c_0$$

$$K_S = \frac{x^2}{c_0}$$

WICHTIG: zuerst mit Vereinfachung rechnen und dann
die Annahme überprüfen $\alpha < 5\%$

Schwache Säuren



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

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = c(\text{A}^-) = x$$

$$c(\text{HA}) = c_0 - x$$

$$K_S = \frac{x^2}{c_0 - x}$$

Zur näherungsweisen Berechnung:

Änderungen von weniger als 5 % von c_0
können vernachlässigt werden:

$$c(\text{HA}) = c_0 - x \approx c_0$$

$$K_S = \frac{x^2}{c_0}$$

WICHTIG: zuerst mit Vereinfachung rechnen und dann
die Annahme überprüfen $\alpha < 5\%$

Übung. Berechnung des pH-Werts einer Lösung einer schwachen Säure,



Berechnen Sie den pH und den Ionisationsgrad von Milchsäure mit $c_0 = 0,20 \text{ mol/L}$

$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ (Milch-H), $K_S = 8.4 \cdot 10^{-4}$

$\text{Milch-H}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Milch}^-(\text{aq})$

$$K_S = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Milch}^-]}{[\text{MilchH}]}$$

Stoffmengenbilanz:

$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Milch}^-] = x$

$[\text{MilchH}] = c_0 - x$

$$K_S = \frac{x^2}{c_0 - x}$$

$$x^2 / (0.20 - x) = 8.4 \cdot 10^{-4}$$

$$x^2 / 0.20 \approx 8.4 \cdot 10^{-4}$$

$$x \approx \sqrt{0.20 \cdot 8.4 \cdot 10^{-4}} = 1.3 \cdot 10^{-2}$$

$$\alpha = 1.3 \cdot 10^{-2} / 0.20 \cdot 100 = 6.4\%$$

→ exakt rechnen

Beispiel. Berechnung des pH-Werts einer Lösung einer schwachen Säure



Genauere Berechnung:

$$x \cdot x / (0.20 - x) = 8.4 \cdot 10^{-4}$$

$$x^2 = 8.4 \cdot 10^{-4} \cdot (0.20 - x)$$

$$x^2 + 8.4 \cdot 10^{-4} x - 1.68 \cdot 10^{-4} = 0$$

$$x_{1,2} = \frac{-8.4 \cdot 10^{-4} \pm \sqrt{(8.4 \cdot 10^{-4})^2 + 4 \cdot 1.68 \cdot 10^{-4}}}{2}$$

$$x_{1,2} = \frac{-8.4 \cdot 10^{-4} \pm 0.388}{2}$$

$$x = 1.98 \cdot 10^{-2} \quad \text{Ionisationsgrad} = 1.98 \cdot 10^{-2} / 0.2 \cdot 100\% = 9.93\%$$

$$\text{pH} = -\log(x) = 1,70$$

Schwache Basen



Schwache Basen:

sind in wässriger Lösung nicht vollständig dissoziiert, haben einen niedrigeren pH-Wert als eine starke Base mit derselben molaren Konzentration.

Berechnung des pH-Werts von Lösungen schwacher Basen: analog zur Berechnung des pH-Werts von Lösungen schwacher Säuren

Schwache Basen



Die Gleichgewichtskonzentrationen von Ionen in der Lösung gehorchen immer



$$\frac{[\text{HBA}^+][\text{OH}^-]}{[\text{BA}]} = K_B$$

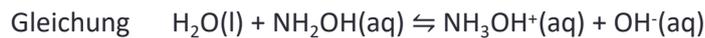
Um den pH der Lösung zu berechnen ermitteln wir zuerst die molare Konzentration der OH^- Ionen im Gleichgewicht, drücken diese als pOH aus und berechnen den pH aus $\text{pH} + \text{pOH} = 14.00$ bei 25°C .

Übung. Berechnung des pH-Wertes der Lösung einer schwachen Base



Gegeben ist eine 0.15 m NH_2OH (Hydroxylamin) Lösung, Berechnen Sie den pH Wert und den Ionisationsgrad der Base.

Der K_B Wert für NH_2OH ist $1.1 \cdot 10^{-8}$



$$\frac{[\text{NH}_3\text{OH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_2\text{OH}]} = K_B$$

Stoffmengenbilanz:

$$[\text{NH}_3\text{OH}^+] = [\text{OH}^-] = x$$

$$[\text{NH}_2\text{OH}] = c_0 - x$$

$$K_B = \frac{x^2}{c_0 - x}$$

$$x^2 / (0.15 - x) = 1.1 \cdot 10^{-8}$$

$$x^2 / 0.15 \approx 1.1 \cdot 10^{-8}$$

$$x \approx \sqrt{0.15 \cdot 1.1 \cdot 10^{-8}} = 4.1 \cdot 10^{-5}$$

$$= 4.1 \cdot 10^{-5} / 0.15 \cdot 100 = 0.027 \%$$

→ Vereinfachung ist OK

Bestimmung von K_S und K_B



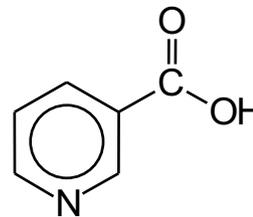
durch pH-Messungen einer Lösung einer bekannten Säure- oder Basenkonzentration

Die Berechnungen basieren auf dem Aufstellen der Gleichgewichtstabelle

Beispiel. Bestimmung des K_S Wertes einer Säure



Nikotinsäure (C_5H_4NCOOH) wird durch Oxidation von Nikotin mit konzentrierter Salpetersäure hergestellt.



Nikotinsäure

Gegeben:

Der pH-Wert einer 0.030 mol/L Nikotinsäurelösung ist 3.19.

Gesucht:

Wie groß ist der K_S Wert und der Ionisationsgrad der Nikotinsäure?

Beispiel. Bestimmung des K_S Wertes einer Säure



Anleitung:

Nikotinsäure ist eine schwache Säure

für eine starke Säure wäre der pH der Lösung:

$$-\log(0.030) = 1.52.$$

Da der pH-Wert der Lösung größer als dieser Wert ist muss die Säure schwach sein.

Um K_S zu berechnen, müssen wir die molare Konzentration der H_3O^+ Ionen kennen, die wir (als pH-Wert) in der Angabe haben.

Beispiel. Bestimmung des K_S Wertes einer Säure



Gleichgewichtsgleichung:



$$K_S = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Nico}^-]}{[\text{NicoH}]}$$

Stoffmengenbilanz:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Nico}^-] = 10^{-3.19} \text{ mol/l} = 6.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$[\text{NicoH}] = c_0 - [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,030 - 6.5 \cdot 10^{-4} = 0.02935$$

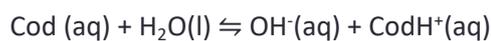
$$K_S = \frac{(6.5 \cdot 10^{-4})^2}{0.02935} = 0,0000144 = 10^{-4,84}$$

$$\alpha = (6.5 \cdot 10^{-4}/0.030) \cdot 100 = 2,2 \%$$

Übung. Bestimmung des K_B Wertes einer Base



Der pH Wert einer wässrigen Lösung von Codein ($c = 0,010 \text{ mol/L}$) ist 10.10. Wie groß ist der K_B Wert



$$K_B = \frac{[\text{OH}^-][\text{CodH}^+]}{[\text{Cod}]}$$

$$\text{pOH} = 14 - 10.10 = 3.9; [\text{OH}^-] = 1.26 \cdot 10^{-4}$$

Stoffmengenbilanz:

$$[\text{OH}^-] = [\text{CodH}^+] = 1,26 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$[\text{Cod}] = c_0 - [\text{OH}^-] = 0,010 - 1,26 \cdot 10^{-4} = 0.00987 \text{ mol/L}$$

$$K_B = \frac{(1,26 \cdot 10^{-4})^2}{0.00987} = 1,59 \cdot 10^{-6}; \text{p}K_B = 5,8$$

$$\alpha = (1,26 \cdot 10^{-4}/0.010) \cdot 100 = 1,26 \%$$

Lösung der pH Wert Berechnung von schwachen Säuren und Basen



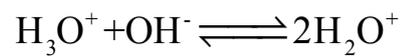
1. Erstellen der **Reaktionsgleichung**
2. Aufstellen des **Massenwirkungsgesetzes**
3. Erstellen der **Stoffmengenbilanz**
4. **Einsetzen** in die Gleichung
5. Rechnung **fertig** stellen (Berechnung, Signifikanz)

REMASTE

Neutralisation

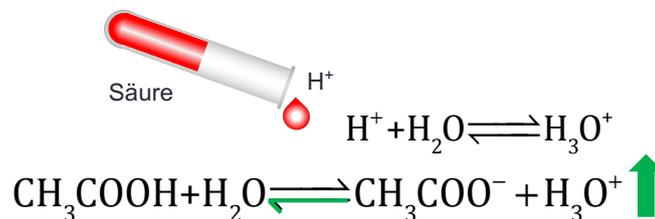


Bei der Neutralisation reagiert eine Säure mit eine Base:



Da heißt: für jede zugegebene OH^- wird ein H_3O^+ umgesetzt!

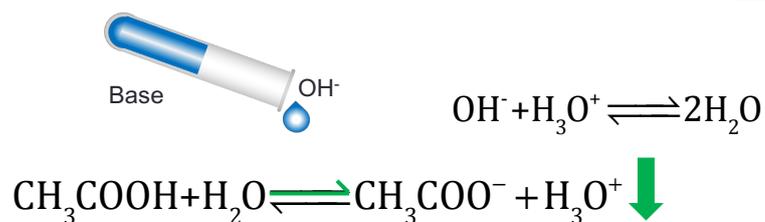
Schwache Säure: Säurezugabe



- Bei Zugabe von H^+ verschiebt sich das Gleichgewicht nach links:

Um das Gleichgewicht wieder herzustellen, wird für jedes zugegebene H^+ ein CH_3COO^- zu CH_3COOH umgesetzt.

Schwache Säure: Basenzugabe



- Bei Zugabe von OH^- verschiebt sich das Gleichgewicht nach rechts:
für jedes Zugegebene OH^- wird ein H_3O^+ umgesetzt.

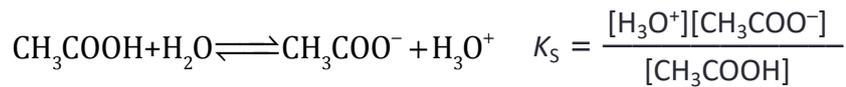
Um das Gleichgewicht wieder herzustellen, entsteht dabei aus einem CH_3COOH wieder $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$

Übung. Berechnung des pH-Wertes einer Lösung einer schwachen Säure und ihres Salzes



Berechnen Sie den pH-Wert einer Lösung, die 0.300 mol/L an CH_3COO^- (aq) und 0.146 mol/L an CH_3COOH (aq) hat.

K_s - Wert für $\text{CH}_3\text{COOH} = 10^{-4,75}$.



Stoffmengenbilanz:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = ?$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,300 \text{ mol/l}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,146 \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4,75} * 0,146 / 0,300 = 10^{-5,06}; \text{pH} = 5,1$$

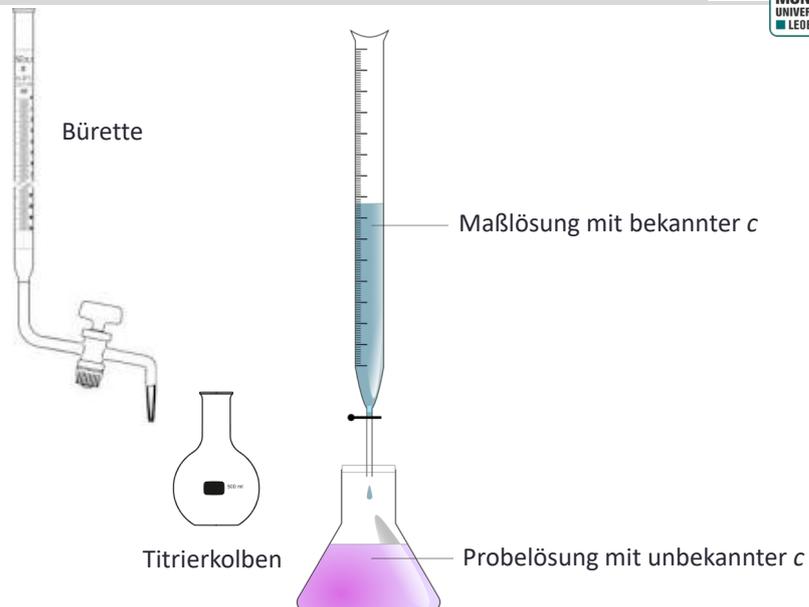
Lösung der pH Wert Berechnung bei Neutralisation



1. Erstellen der **Reaktionsgleichung**
2. Aufstellen des **Massenwirkungsgesetzes**
3. Erstellen der **Stoffmengenbilanz**
4. **Einsetzen** in die Gleichung
5. Rechnung **fertig** stellen (Berechnung, Signifikanz)

REMASTE

Maßanalyse



PUFFERSYSTEME

120

10 mL einer HAc ($c = 0,1 \text{ mol/L}$) mit NaOH ($c = 0,1 \text{ mol/L}$)



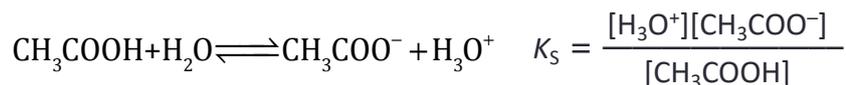
Zugegebene Menge NaOH	0	5	9	10	11	15	20	mL
Gesamtvolumen	10	15	19	20	21	25	30	mL
Gesamtmenge MOL HAc vor Neutralisation	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	mol
Zugegebene Mol OH-	0	0,0005	0,0009	0,001	0,0011	0,0015	0,002	mol
MOL gebildetes Ac-		0,0005	0,0009	0,001	0,001	0,001	0,001	mol
MOL verbleibendes HAc		0,0005	1E-04	0	0	0	0	mol
Konzentration Ac-	aus Ks	0,0333	0,0474	0,05				mol/L
Konzentration HAc	aus Ks	0,0333	0,0053	aus Ks				mol/L
Überschüssiges OH-					0,0001	0,0005	0,001	mol
Konz. Übersch. OH-					0,0048	0,02	0,0333	mol/L
pH	2,9	4,8	5,7	8,7	11,7	12,3	12,5	

Berechnung des pH-Wertes einer schwachen Säure



Berechnen Sie den pH-Wert von 10 mL CH_3COOH mit einer Stoffmengenkonzentration von $c = 0.100 \text{ mol/L}$

K_s - Wert für $\text{CH}_3\text{COOH} = 10^{-4,75}$.



Stoffmengenbilanz:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = x$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,100 \text{ mol/L}$$

$$K_s = \frac{x^2}{c_0 - x}$$

$$x^2 / (0.100 - x) = 10^{-4,75}$$

$$x^2 / 0.100 \approx 10^{-4,75}$$

$$x \approx \sqrt{0.10 * 10^{-4,75}} = 1.33 * 10^{-3}$$

$$\alpha = 1.33 * 10^{-3} / 0.10 * 100 = 1,33\%$$

$$\text{pH} = 2.88$$

10 mL einer HAc ($c = 0,1 \text{ mol/L}$) mit NaOH ($c = 0,1 \text{ mol/L}$)



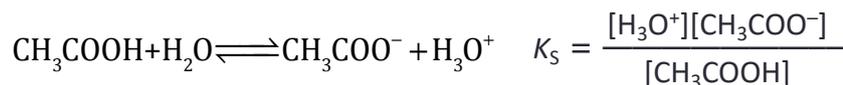
Zugegebene Menge NaOH	0	5	9	10	11	15	20	mL
Gesamtvolumen	10	15	19	20	21	25	30	mL
Gesamtmenge MOL HAc vor Neutralisation	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	mol
Zugegebene Mol OH-	0	0,0005	0,0009	0,001	0,0011	0,0015	0,002	mol
MOL gebildetes Ac-		0,0005	0,0009	0,001	0,001	0,001	0,001	mol
MOL verbleibendes HAc		0,0005	1E-04	0	0	0	0	mol
Konzentration Ac-	aus K_s	0,0333	0,0474	0,05				mol/L
Konzentration HAc	aus K_s	0,0333	0,0053	aus K_s				mol/L
Überschüssiges OH-					0,0001	0,0005	0,001	mol
Konz. Übersch. OH-					0,0048	0,02	0,0333	mol/L
pH	2,9	4,8	5,7	8,7	11,7	12,3	12,5	

Berechnung des pH-Wertes einer schwachen Säure + NaOH



Berechnen Sie den pH-Wert wenn 10 mL CH_3COOH mit einer Stoffmengenkonzentration von $c = 0,100 \text{ mol/L}$ mit 5 mL einer NaOH mit $c = 0,100 \text{ mol/L}$ versetzt wurden?

K_s - Wert für $\text{CH}_3\text{COOH} = 10^{-4,75}$.



Stoffmengenbilanz:

Stoffmenge HAc vor Umsetzung: $n = c \times V = 0,100 \times 10/1000 = 0,001 \text{ mol}$

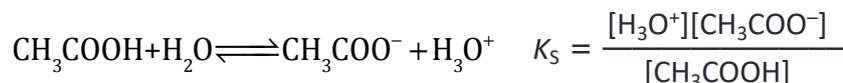
Stoffmenge zugegebenes OH^- : $n(\text{OH}^-) = c \times V = 0,100 \times 5/1000 = 0,0005 \text{ mol}$

Berechnung des pH-Wertes einer schwachen Säure + NaOH



Berechnen Sie den pH-Wert wenn 10 mL CH_3COOH mit einer Stoffmengenkonzentration von $c = 0,100 \text{ mol/L}$ mit 5 mL einer NaOH mit $c = 0,100 \text{ mol/L}$ versetzt wurden?

K_s - Wert für $\text{CH}_3\text{COOH} = 10^{-4,75}$.



Stoffmengenbilanz:

Stoffmenge HAc vor Umsetzung: $n(\text{HAc}) = c \times V = 0,100 \times 10/1000 = 0,001 \text{ mol}$

Stoffmenge zugegebenes OH^- : $n(\text{OH}^-) = c \times V = 0,100 \times 5/1000 = 0,0005 \text{ mol}$

Nach Zugabe:

Für jedes zugegebene OH^- wird ein CH_3COOH weniger und ein CH_3COO^- mehr:

$n(\text{HAc}) = 0,001 \text{ mol} - 0,0005 \text{ mol} = 0,0005 \text{ mol}$

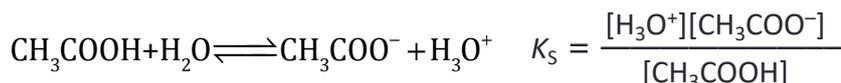
$n(\text{AC}^-) = 0,0005 \text{ mol}$

Berechnung des pH-Wertes einer schwachen Säure + NaOH



Berechnen Sie den pH-Wert wenn 10 mL CH_3COOH mit einer Stoffmengenkonzentration von $c = 0,300 \text{ mol/L}$ mit 5 mL einer NaOH mit $c = 0,100 \text{ mol/L}$ versetzt wurden?

K_s - Wert für $\text{CH}_3\text{COOH} = 10^{-4,75}$.



Stoffmengenbilanz:

Stoffmenge HAc vor Umsetzung: $n(\text{HAc}) = c \times V = 0,300 \times 10/1000 = 0,003 \text{ mol}$

Stoffmenge zugegebenes OH^- : $n(\text{OH}^-) = c \times V = 0,100 \times 5/1000 = 0,0005 \text{ mol}$

Nach Zugabe:

Für jedes zugegebene OH^- wird ein CH_3COOH weniger und ein CH_3COO^- mehr:

$n(\text{HAc}) = 0,003 \text{ mol} - 0,0005 \text{ mol} = 0,000500 \text{ mol}$

$n(\text{Ac}^-) = 0,000500 \text{ mol}$

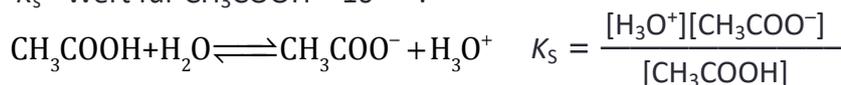
Gesamtvolumen $V = 10 + 5 = 15 \text{ mL}$;

$c(\text{HAc}) = 0,0005/0,015 = 0,0333 \text{ mol/L}$; $c(\text{Ac}^-) = 0,0005/0,015 = 0,0333 \text{ mol/L}$

Berechnung des pH-Wertes einer schwachen Säure + NaOH



K_s - Wert für $\text{CH}_3\text{COOH} = 10^{-4,75}$.



Stoffmengenbilanz:

Stoffmenge HAc vor Umsetzung: $n(\text{HAc}) = c \times V = 0,300 \times 10/1000 = 0,003 \text{ mol}$

Stoffmenge zugegebenes OH^- : $n(\text{OH}^-) = c \times V = 0,100 \times 5/1000 = 0,0005 \text{ mol}$

Nach Zugabe:

Für jedes zugegebene OH^- wird ein CH_3COOH weniger und ein CH_3COO^- mehr:

$n(\text{HAc}) = 0,003 \text{ mol} - 0,0005 \text{ mol} = 0,000500 \text{ mol}$

$n(\text{Ac}^-) = 0,0005 \text{ mol}$

Gesamtvolumen $V = 10 + 5 = 15 \text{ mL}$;

$c(\text{HAc}) = 0,0005/0,015 = 0,0333 \text{ mol/L}$; $c(\text{Ac}^-) = 0,0005/0,015 = 0,0333 \text{ mol/L}$

Einsetzen in K_s : $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_s \times \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,0000178 \text{ mol/L}$
 $\text{pH} = 4,75$

10 mL einer HAc ($c = 0,1 \text{ mol/L}$) mit NaOH ($c = 0,1 \text{ mol/L}$)



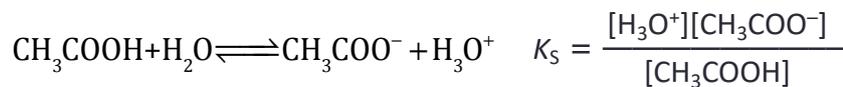
Zugegebene Menge NaOH	0	5	9	10	11	15	20	mL
Gesamtvolumen	10	15	19	20	21	25	30	mL
Gesamtmenge MOL HAc vor Neutralisation	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	mol
Zugegebene Mol OH-	0	0,0005	0,0009	0,001	0,0011	0,0015	0,002	mol
MOL gebildetes Ac-		0,0005	0,0009	0,001	0,001	0,001	0,001	mol
MOL verbleibendes HAc		0,0005	1E-04	0	0	0	0	mol
Konzentration Ac-	aus Ks	0,0333	0,0474	0,05				mol/L
Konzentration HAc	aus Ks	0,0333	0,0053	aus Ks				mol/L
Überschüssiges OH-					0,0001	0,0005	0,001	mol
Konz. Übersch. OH-					0,0048	0,02	0,0333	mol/L
pH	2,9	4,8	5,7	8,7	11,7	12,3	12,5	

Berechnung des pH-Wertes einer schwachen Säure + NaOH



Berechnen Sie den pH-Wert wenn 10 mL CH_3COOH mit einer Stoffmengenkonzentration von $c = 0,100 \text{ mol/L}$ mit 10 mL einer NaOH mit $c = 0,100 \text{ mol/L}$ versetzt wurden?

K_s - Wert für $\text{CH}_3\text{COOH} = 10^{-4,75}$.



Stoffmengenbilanz:

Stoffmenge HAc vor Umsetzung: $n = c \times V = 0,100 \times 10/1000 = 0,00100 \text{ mol}$

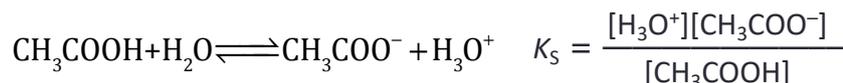
Stoffmenge zugegebenes OH- : $n(\text{OH}^-) = c \times V = 0,100 \times 10/1000 = 0,00100 \text{ mol}$

Berechnung des pH-Wertes einer schwachen Säure + NaOH



Berechnen Sie den pH-Wert wenn 10,0 mL CH_3COOH mit einer Stoffmengenkonzentration von $c = 0.300 \text{ mol/L}$ mit 10,0 mL einer NaOH mit $c = 0,100 \text{ mol/L}$ versetzt wurden?

K_s - Wert für $\text{CH}_3\text{COOH} = 10^{-4,75}$.



Stoffmengenbilanz:

Stoffmenge HAc vor Umsetzung: $n = c \times V = 0,100 \times 10/1000 = 0,00100 \text{ mol}$

Stoffmenge zugegebenes OH^- : $n(\text{OH}^-) = c \times V = 0,100 \times 10/1000 = 0,00100 \text{ mol}$

Nach Zugabe:

Für jedes zugegebene OH^- wird ein CH_3COOH weniger und ein CH_3COO^- mehr:

$n(\text{HAc}) = 0,001 \text{ mol} - 0,001 \text{ mol} = 0 \text{ mol}$

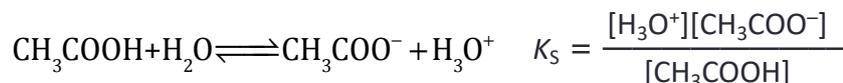
$n(\text{Ac}^-) = 0,001 \text{ mol}$; $c = 0,00100 \text{ mol} / 0,0200 \text{ mL} = 0,05 \text{ mol/L}$

Berechnung des pH-Wertes einer schwachen Säure + NaOH



Berechnen Sie den pH-Wert wenn 10,0 mL CH_3COOH mit einer Stoffmengenkonzentration von $c = 0.300 \text{ mol/L}$ mit 10,0 mL einer NaOH mit $c = 0,100 \text{ mol/L}$ versetzt wurden?

K_s - Wert für $\text{CH}_3\text{COOH} = 10^{-4,75}$.



Stoffmengenbilanz:

Stoffmenge HAc vor Umsetzung: $n = c \times V = 0,100 \times 10/1000 = 0,00100 \text{ mol}$

Stoffmenge zugegebenes OH^- : $n(\text{OH}^-) = c \times V = 0,100 \times 10/1000 = 0,00100 \text{ mol}$

Nach Zugabe:

Für jedes zugegebene OH^- wird ein CH_3COOH weniger und ein CH_3COO^- mehr:

$n(\text{HAc}) = 0,001 \text{ mol} - 0,001 \text{ mol} = 0 \text{ mol}$

$n(\text{Ac}^-) = 0,001 \text{ mol}$; $c = 0,00100 \text{ mol} / 0,0200 \text{ mL} = 0,05 \text{ mol/L}$

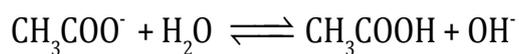
DAS HEISST: der pH Wert ist der pH Wert einer Ac^- Lösung mit $c = 0,05 \text{ mol/L}$

Berechnung des pH-Wertes einer schwachen Base



Berechnen Sie den pH-Wert von 20 mL CH_3COO^- Lösung mit einer Stoffmengenkonzentration von $c = 0.0500 \text{ mol/L}$

K_s - Wert für $\text{CH}_3\text{COOH} = 10^{-4,75}$.

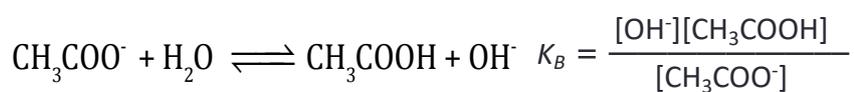


Berechnung des pH-Wertes einer schwachen Base



Berechnen Sie den pH-Wert von 20 mL CH_3COO^- Lösung mit einer Stoffmengenkonzentration von $c = 0.0500 \text{ mol/L}$

K_s - Wert für $\text{CH}_3\text{COOH} = 10^{-4,75}$.

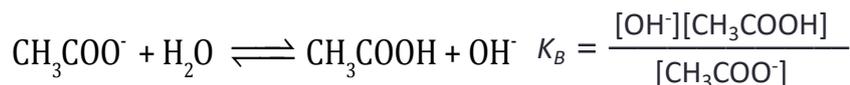


Berechnung des pH-Wertes einer schwachen Base



Berechnen Sie den pH-Wert von 20 mL CH_3COO^- Lösung mit einer Stoffmengenkonzentration von $c = 0.0500 \text{ mol/L}$

K_s - Wert für $\text{CH}_3\text{COOH} = 10^{-4,75}$; $K_B = 10^{-14}/10^{-4,75} = 10^{-9,25}$



Berechnung des pH-Wertes einer schwachen Base



Berechnen Sie den pH-Wert von 20 mL CH_3COO^- Lösung mit einer Stoffmengenkonzentration von $c = 0.0500 \text{ mol/L}$

K_s - Wert für $\text{CH}_3\text{COOH} = 10^{-4,75}$; $K_B = 10^{-14}/10^{-4,75} = 10^{-9,25}$



Stoffmengenbilanz:

$$[\text{OH}^-] = [\text{CH}_3\text{COOH}] = x$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,0500 \text{ mol/L}$$

$$K_B = \frac{x^2}{c_0 - x}$$

Berechnung des pH-Wertes einer schwachen Base



Berechnen Sie den pH-Wert von 20 mL CH_3COO^- Lösung mit einer Stoffmengenkonzentration von $c = 0.0500 \text{ mol/L}$

K_s - Wert für $\text{CH}_3\text{COOH} = 10^{-4,75}$; $K_B = 10^{-14}/10^{-4,75} = 10^{-9,25}$



Stoffmengenbilanz:

$$[\text{OH}^-] = [\text{CH}_3\text{COOH}] = x$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,0500 \text{ mol/L}$$

$$K_B = \frac{x^2}{c_0 - x}$$

$$x^2 / (0.0500 - x) = 10^{-9,25}$$

$$x^2 / 0.0500 \approx 10^{-9,25}$$

$$x \approx \sqrt{0.0500 \cdot 10^{-9,25}} = 5,30 \cdot 10^{-6}$$

$$\alpha = 5.30 \cdot 10^{-6} / 0.0500 \cdot 100 = 0,011\%$$

$$\text{pOH} = 5,28; \text{pH} = 14 - 5,28 = 8,72$$

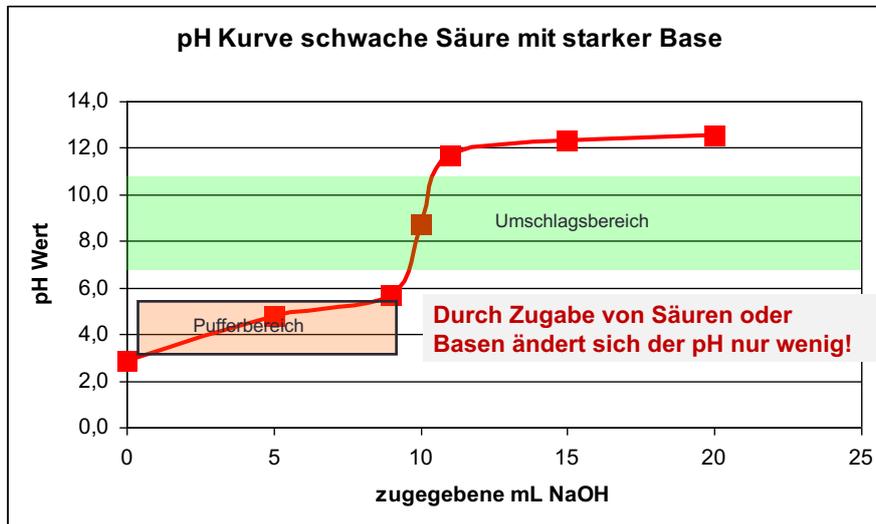
10 mL einer HAc ($c = 0,1 \text{ mol/L}$) mit NaOH ($c = 0,1 \text{ mol/L}$)



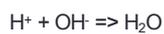
Ab hier: Berechnen Sie den Überschuss an OH-!!

Zugegebene Menge NaOH	0	5	9	10	11	15	20	mL
Gesamtvolumen	10	15	19	20	21	25	30	mL
Gesamtmenge MOL HAc vor Neutralisation	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	mol
Zugegebene Mol OH-	0	0,0005	0,0009	0,001	0,0011	0,0015	0,002	mol
MOL gebildetes Ac-		0,0005	0,0009	0,001	0,001	0,001	0,001	mol
MOL verbleibendes HAc		0,0005	1E-04	0	0	0	0	mol
Konzentration Ac-	aus Ks	0,0333	0,0474	0,05				mol/L
Konzentration HAc	aus Ks	0,0333	0,0053	aus Ks				mol/L
Überschüssiges OH-					0,0001	0,0005	0,001	mol
Konz. Übersch. OH-					0,0048	0,02	0,0333	mol/L
pH	2,9	4,8	5,7	8,7	11,7	12,3	12,5	

10 mL einer HAc ($c = 0,1 \text{ mol/L}$) mit NaOH ($c = 0,1 \text{ mol/L}$)



Indikatoren



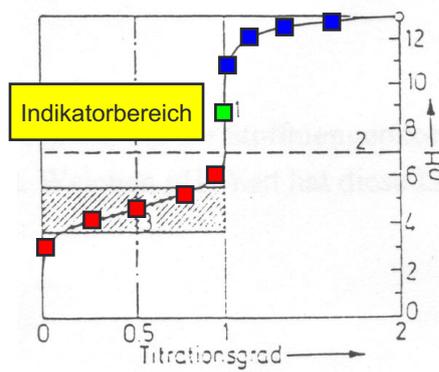
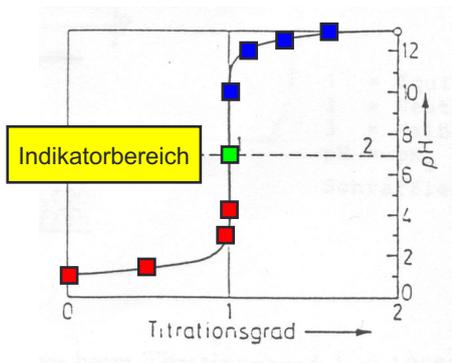
Indikatoren sind schwache Säure/Basen Paare (s. Säure/Basen)

Mit unterschiedlicher Färbung zwischen saurem und basischen Bereich:

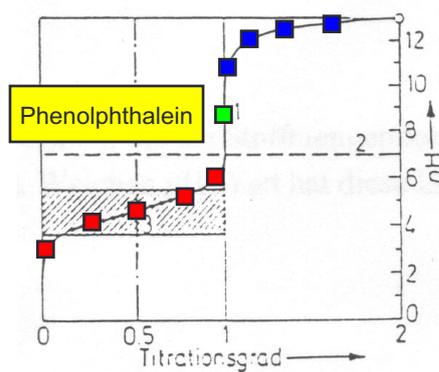
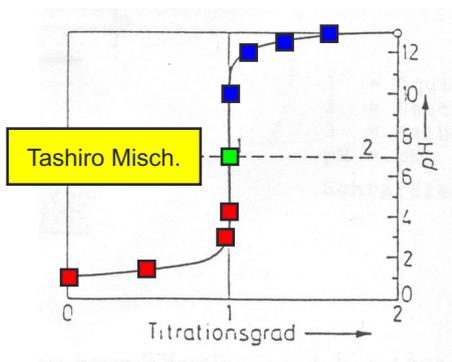
	sauer	neutral	basisch
Phenolphthalein (9,2 – 9,8)			
Methylrot (4,4 – 6,2)			
Tashiro (6-8)			

Umschlag soll im pH Bereich des Äquivalenzpunktes liegen ($\text{pH} \approx \text{pK}_s(\text{Ind})$)

Indikatoren



Indikatoren



Farbindikatoren

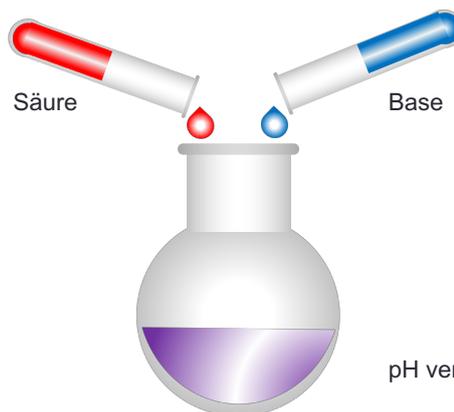


- Farbindikatoren sind selbst schwache Säure/Base Paare:



- Säure- und Basenform haben unterschiedliche Farbe
- In Säuren: **Hind**
- In Basen: **Ind⁻**

CHEMISCHER PUFFER



Stoffgemisch, das bei Zugabe von **SÄUREN** oder **BASEN** den pH Wert konstant hält:

Schwache Säure mit konjugierter Base
oder
Schwache Base mit konjugierter Säure

BEDEUTUNG VON PUFFERSYSTEMEN



▪ Beispiele:

- $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$ (saurer Puffer) ($\text{pK}_s = 2,16$)
- $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ (saurer Puffer) ($\text{pK}_s = 4,75$)
- $\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{HCO}_3^-$ (neutraler/saurer Puffer) ($\text{pK}_s = 6,36$)
- $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ (neutraler/basischer Puffer) ($\text{pK}_s = 7,21$)
- $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ (basischer Puffer) ($\text{pK}_s = 9,25$)
- $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ (basischer Puffer) ($\text{pK}_s = 10,36$)

BEDEUTUNG VON PUFFERSYSTEMEN



▪ Anwendungen/Vorkommen

- Chemische Reaktionen
- Biochemie
- Galvanik
- Natürliche Systeme (Meerwasser, Blut, Speichel)

Herstellung eines Puffers



1.) Durch Mischen einer schwachen Säure/Base mit dem Salz dieser Säure (= konjugierte Base)/ Base (= konjugierte Säure)

- z.B. durch Lösen von **NaCH₃COO** in einer **Essigsäure**
- z.B. durch Lösen von **NH₄Cl** in einer **NH₃-Lösung**

2.) Durch Titration einer schwachen Säure/Base mit einer starken Base/Säure bis zum gewünschten Pufferpunkt

- z.B. durch Titration von **Essigsäure** mit NaOH-Lösung
- z.B. durch Titration einer **NH₃-Lösung** mit HCl-Lösung

PUFFERWIRKUNG



Schwache Säure mit konjugierter Base
oder
Schwache Base mit konjugierter Säure

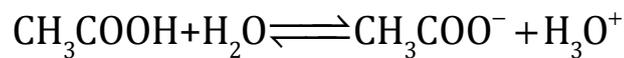
- Die Pufferwirkung beruht auf der Umsetzung von **H₃O⁺** oder **OH⁻** zu schwachen Säuren oder Basen.

Wirkungsweise eines Puffers



CH₃COOH/CH₃COO⁻ (saurer Puffer); pK_s = 4,75

- Dieser kann hergestellt werden
z.B. durch Lösen von **NaCH₃COO** in einer **Essigsäure**
- Es befinden sich nun in der Lösung CH₃COOH und CH₃COO⁻
Diese liegen im Gleichgewicht vor:

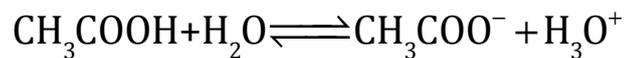


Wirkungsweise eines Puffers



CH₃COOH/CH₃COO⁻ (saurer Puffer)

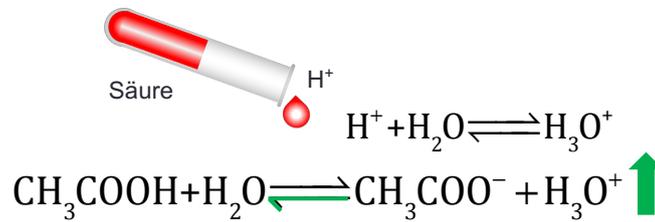
- Dieser kann hergestellt werden
z.B. durch Lösen von **NaCH₃COO** in einer **Essigsäure**
- Es befinden sich nun in der Lösung CH₃COOH und CH₃COO⁻
Diese liegen im Gleichgewicht vor:



Es gilt die Gleichgewichtskonstante:

$$K_s = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

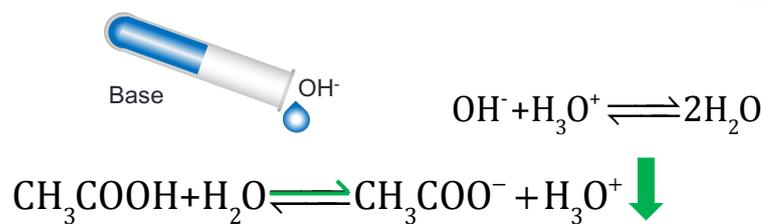
Wirkungsweise eines Puffers - Säurezugabe



- Bei Zugabe von H^+ verschiebt sich das Gleichgewicht nach links:

Um das Gleichgewicht wieder herzustellen, wird für jedes zugegebene H^+ ein CH_3COO^- zu CH_3COOH umgesetzt.

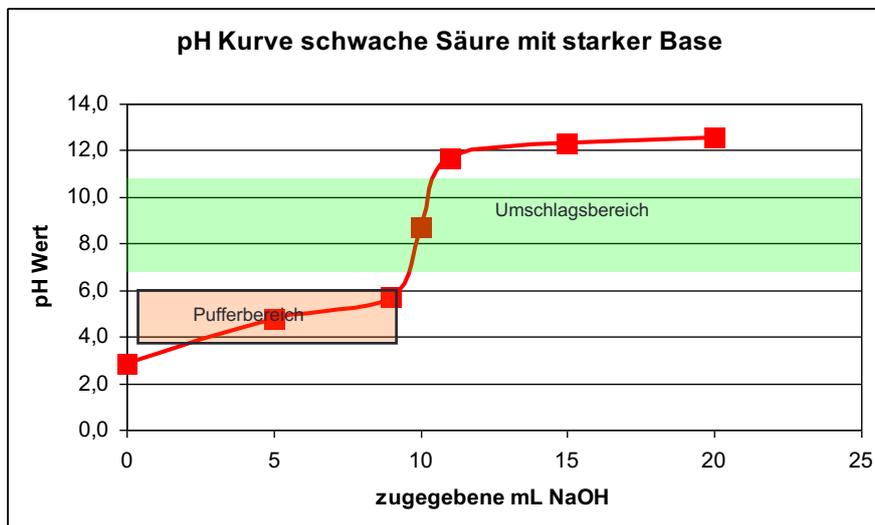
Wirkungsweise eines Puffers - Basenzugabe



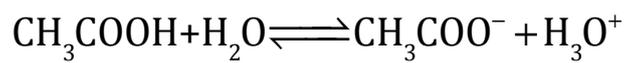
- Bei Zugabe von OH^- verschiebt sich das Gleichgewicht nach rechts:
für jedes Zugegebene OH^- wird ein H_3O^+ umgesetzt.

Um das Gleichgewicht wieder herzustellen, entsteht dabei aus einem CH_3COOH wieder $CH_3COO^- + H^+$

10 mL einer HAc (c = 0,1 mol/L) mit NaOH (c = 0,1 mol/L)



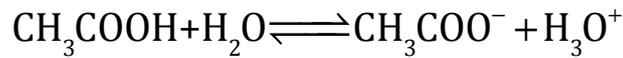
pH-WERT von PUFFER



■ Es gilt nun:

$$K_s = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

pH-WERT von PUFFER



- Es gilt nun:

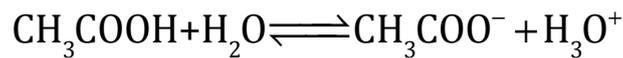
$$K_s = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

- Durch Umformen erhält man:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_s \cdot \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_s \cdot \frac{[\text{SÄURE}]}{[\text{BASE}]}$$

pH-WERT von PUFFER



- Es gilt nun:

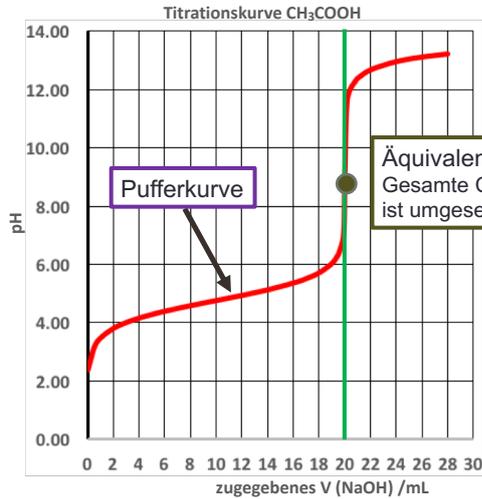
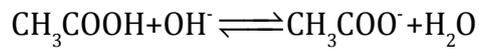
$$K_s = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_s \cdot \frac{[\text{SÄURE}]}{[\text{BASE}]}$$

- Der pH-Wert ist abhängig vom Verhältnis SÄURE/BASE

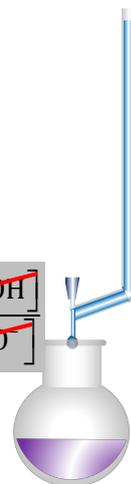
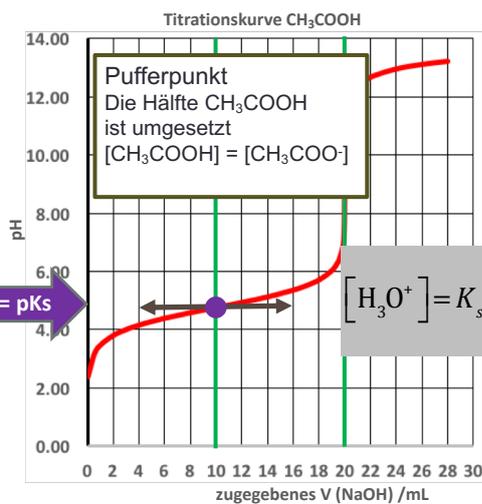
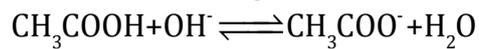
PUFFER

Titration einer Essigsäure ($c = 1 \text{ mol/L}$) mit NaOH ($c = 1 \text{ mol/L}$)



PUFFER

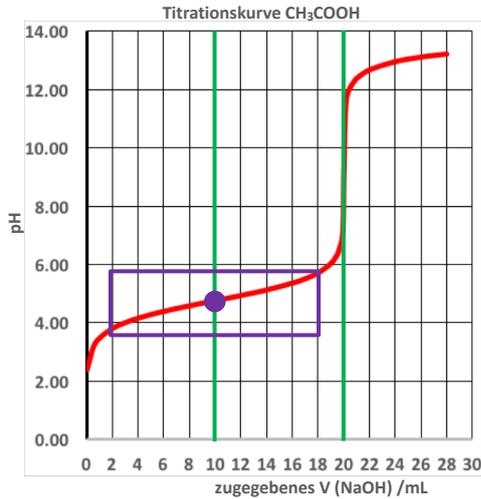
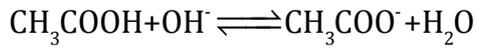
Titration einer Essigsäure ($c = 1 \text{ mol/L}$) mit NaOH ($c = 1 \text{ mol/L}$)



PUFFER



Titration einer Essigsäure ($c = 1 \text{ mol/L}$) mit NaOH ($c = 1 \text{ mol/L}$)



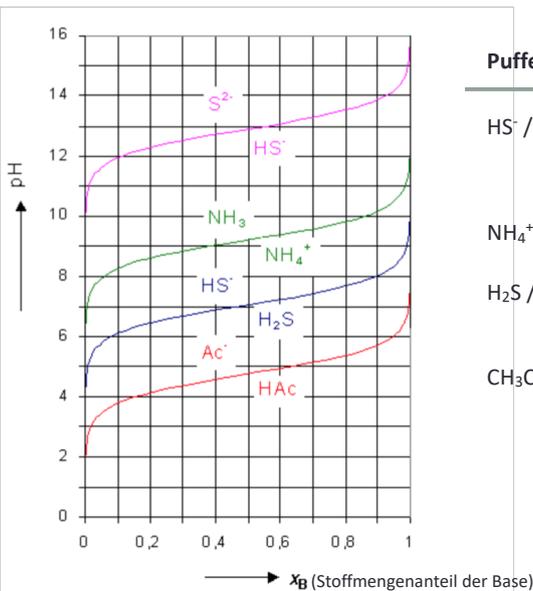
Pufferkapazität:

Gibt an, wieviel Säure oder Base zu einem Puffer zugegeben werden kann, bevor sich der pH-Wert um eine Einheit ändert.

Hängt ab von:

- Verhältnis Säure/Base des Puffers (optimal: 1:1)
- Konzentration des Puffers

PUFFERKURVEN



Puffer	Pufferpunkt (pK_s)
$\text{HS}^- / \text{S}^{2-}$	13,0
$\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$	9,2
$\text{H}_2\text{S} / \text{HS}^-$	6,9
$\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$	4,8

Henderson Hasselbalch Puffergleichung



- Es gilt:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_s \cdot \frac{[\text{SÄURE}]}{[\text{BASE}]}$$

- Ergibt sich durch das Logarithmieren der Gleichung

$$\log(\text{H}_3\text{O}^+) = \log K_s + \log \frac{[\text{SÄURE}]}{[\text{BASE}]}$$

$$-\log(\text{H}_3\text{O}^+) = -\log K_s + \log \frac{[\text{BASE}]}{[\text{SÄURE}]}$$

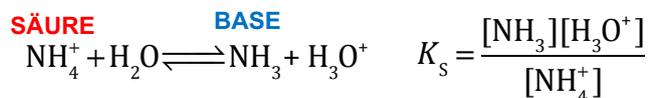
$$\text{pH} = \text{p}K_s + \log \frac{[\text{BASE}]}{[\text{SÄURE}]}$$

BASISCHER PUFFER



- Basischer Puffer: $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$

$$[\text{OH}^-] = K_B \cdot \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \quad \leftarrow \quad K_B = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]}$$



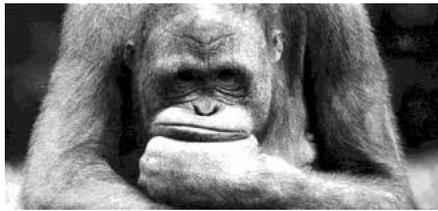
- Es gilt: $K_B \cdot K_S = 10^{-14} \rightarrow K_S = \frac{10^{-14}}{K_B}$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_S \cdot \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_s \cdot \frac{[\text{SÄURE}]}{[\text{BASE}]}$$

AUFGABE 1

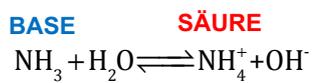
- Berechnen sie den pH-Wert eines $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ Puffers, wenn sich in der Lösung Puffers, in dem sich $c_1(\text{NH}_3) = 3,0 \text{ mol/L}$ und $c_2(\text{NH}_4^+) = 1,0 \text{ mol/L}$ befinden. ($K_B(\text{NH}_3/\text{NH}_4) = 10^{-4,8}$)



AUFGABE 1

- Berechnen sie den pH-Wert eines $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ Puffers, wenn sich in der Lösung Puffers, in dem sich $c_1(\text{NH}_3) = 3,0 \text{ mol/L}$ und $c_2(\text{NH}_4^+) = 1,0 \text{ mol/L}$ befinden. ($K_B(\text{NH}_3/\text{NH}_4) = 10^{-4,8}$)

- Puffersystem: **BASE**



SÄURE

$$\boxed{[\text{H}_3\text{O}^+] = K_s \cdot \frac{[\text{SÄURE}]}{[\text{BASE}]}}$$

AUFGABE 1



- Berechnen sie den pH-Wert eines $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ Puffers, wenn sich in der Lösung Puffers, in dem sich $c_1(\text{NH}_3) = 3,0 \text{ mol/L}$ und $c_2(\text{NH}_4^+) = 1,0 \text{ mol/L}$ befinden. ($K_B(\text{NH}_3/\text{NH}_4) = 10^{-4,8}$)

- Puffersystem: **BASE** $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ **SÄURE**

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_s \cdot \frac{[\text{SÄURE}]}{[\text{BASE}]}$$

1. $K_s = 10^{-14}/K_B = 10^{-14}/10^{-4,8} = 10^{-9,2}$

AUFGABE 1



- Berechnen sie den pH-Wert eines $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ Puffers, wenn sich in der Lösung Puffers, in dem sich $c_1(\text{NH}_3) = 3,0 \text{ mol/L}$ und $c_2(\text{NH}_4^+) = 1,0 \text{ mol/L}$ befinden. ($K_B(\text{NH}_3/\text{NH}_4) = 10^{-4,8}$)

- Puffersystem: **BASE** $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ **SÄURE**

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_s \cdot \frac{[\text{SÄURE}]}{[\text{BASE}]}$$

1. $K_s = 10^{-14}/K_B = 10^{-14}/10^{-4,8} = 10^{-9,2}$
2. $[\text{SÄURE}] = c(\text{NH}_4^+)$

$$c(\text{NH}_4^+) = \frac{n(\text{NH}_4^+)}{V_{\text{LÖSUNG}}}$$

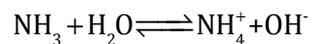
AUFGABE 1



- Berechnen sie den pH-Wert eines $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ Puffers, wenn sich in der Lösung Puffers, in dem sich $c_1(\text{NH}_3) = 3,0 \text{ mol/L}$ und $c_2(\text{NH}_4^+) = 1,0 \text{ mol/L}$ befinden. ($K_B(\text{NH}_3/\text{NH}_4) = 10^{-4,8}$)

- Puffersystem: **BASE**

SÄURE



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_s \cdot \frac{[\text{SÄURE}]}{[\text{BASE}]}$$

- $K_s = 10^{-14}/K_B = 10^{-14}/10^{-4,8} = 10^{-9,2}$
- $[\text{SÄURE}] = c(\text{NH}_4^+) = 1,0 \text{ mol/L}$

$$c(\text{NH}_4^+) = \frac{n(\text{NH}_4^+)}{V_{\text{LÖSUNG}}}$$

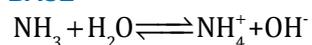
AUFGABE 1



- Berechnen sie den pH-Wert eines $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ Puffers, wenn sich in der Lösung Puffers, in dem sich $c_1(\text{NH}_3) = 3,0 \text{ mol/L}$ und $c_2(\text{NH}_4^+) = 1,0 \text{ mol/L}$ befinden. ($K_B(\text{NH}_3/\text{NH}_4) = 10^{-4,8}$)

- Puffersystem: **BASE**

SÄURE



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_s \cdot \frac{[\text{SÄURE}]}{[\text{BASE}]}$$

- $K_s = 10^{-14}/K_B = 10^{-14}/10^{-4,8} = 10^{-9,2}$
- $[\text{SÄURE}] = c(\text{NH}_4^+) = 1,0 \text{ mol/L}$
- $[\text{BASE}] = c(\text{NH}_3) = 3,0 \text{ mol/L}$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-9,2} \text{ mol/L} \cdot \frac{1 \text{ mol/L}}{3 \text{ mol/L}} = 10^{-9,7} \text{ mol/L}$$

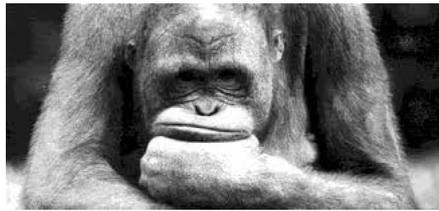
pH = 9,7

$$c(\text{NH}_4^+) = \frac{n(\text{NH}_4^+)}{V_{\text{LÖSUNG}}} \quad c(\text{NH}_3) = \frac{n(\text{NH}_3)}{V_{\text{LÖSUNG}}}$$

AUFGABE 2

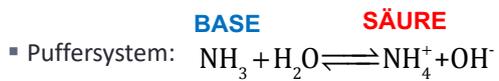
- Berechnen sie den pH-Wert eines Puffers, in dem Sie $V_1 = 100$ mL einer Ammoniaklösung mit $c_1 = 1,5$ mol/L und $V_2 = 50$ mL einer Ammoniumchloridlösung mit $c_2 = 3,0$ mol/L mischen. ($K_B(\text{NH}_3/\text{NH}_4) = 10^{-4,8}$)

Hausübung



AUFGABE 2

- Berechnen sie den pH-Wert eines Puffers, in dem Sie $V_1 = 100$ mL einer Ammoniaklösung mit $c_1 = 1,5$ mol/L und $V_2 = 50$ mL einer Ammoniumchloridlösung mit $c_2 = 3,0$ mol/L mischen. ($K_B(\text{NH}_3/\text{NH}_4) = 4,8$)

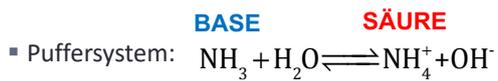


$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_s \cdot \frac{[\text{SÄURE}]}{[\text{BASE}]}$$

AUFGABE 2



- Berechnen sie den pH-Wert eines Puffers, in dem Sie
 $V_1 = 100$ mL einer Ammoniaklösung mit $c_1 = 1,5$ mol/L und
 $V_2 = 50$ mL einer Ammoniumchloridlösung mit $c_2 = 3,0$ mol/L mischen.
($K_B(\text{NH}_3/\text{NH}_4) = 4,8$)



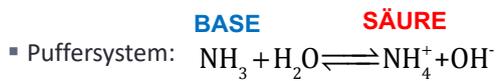
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_s \cdot \frac{[\text{SÄURE}]}{[\text{BASE}]}$$

1. $K_s = 10^{-14}/K_B = 10^{-14}/10^{-4,8} = 10^{-9,2}$

AUFGABE 2



- Berechnen sie den pH-Wert eines Puffers, in dem Sie
 $V_1 = 100$ mL einer Ammoniaklösung mit $c_1 = 1,5$ mol/L und
 $V_2 = 50$ mL einer Ammoniumchloridlösung mit $c_2 = 3,0$ mol/L mischen.
($K_B(\text{NH}_3/\text{NH}_4) = 4,8$)



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_s \cdot \frac{[\text{SÄURE}]}{[\text{BASE}]}$$

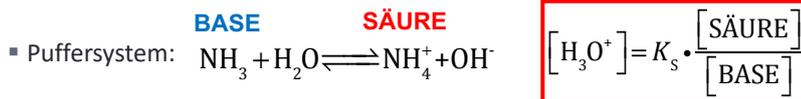
1. $K_s = 10^{-14}/K_B = 10^{-14}/10^{-4,8} = 10^{-9,2}$

2. $[\text{SÄURE}] = c(\text{NH}_4^+)$

AUFGABE 2



- Berechnen sie den pH-Wert eines Puffers, in dem Sie $V_1 = 100$ mL einer Ammoniaklösung mit $c_1 = 1,5$ mol/L und $V_2 = 50$ mL einer Ammoniumchloridlösung mit $c_2 = 3,0$ mol/L mischen. ($K_B(\text{NH}_3/\text{NH}_4) = 4,8$)



- $K_s = 10^{-14}/K_B = 10^{-14}/10^{-4,8} = 10^{-9,2}$
- $[\text{SÄURE}] = c(\text{NH}_4^+)$

$$c(\text{NH}_4^+) = \frac{n(\text{NH}_4^+)}{V_{\text{LÖSUNG}}}$$

$$n(\text{NH}_4^+) = c_2 \cdot V_2 = 3,0 \text{ mol/L} \cdot 0,050 \text{ L} = 0,15 \text{ mol};$$

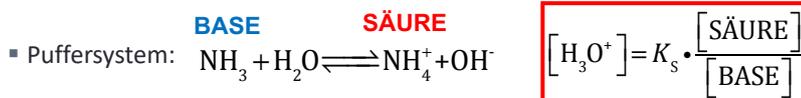
PUFFERSYSTEME

172

AUFGABE 2



- Berechnen sie den pH-Wert eines Puffers, in dem Sie $V_1 = 100$ mL einer Ammoniaklösung mit $c_1 = 1,5$ mol/L und $V_2 = 50$ mL einer Ammoniumchloridlösung mit $c_2 = 3,0$ mol/L mischen. ($K_B(\text{NH}_3/\text{NH}_4) = 4,8$)



- $K_s = 10^{-14}/K_B = 10^{-14}/10^{-4,8} = 10^{-9,2}$
- $[\text{SÄURE}] = c(\text{NH}_4^+)$

$$c(\text{NH}_4^+) = \frac{n(\text{NH}_4^+)}{V_{\text{LÖSUNG}}}$$

$$n(\text{NH}_4^+) = c_2 \cdot V_2 = 3,0 \text{ mol/L} \cdot 0,050 \text{ L} = 0,15 \text{ mol}; V_{\text{LÖSUNG}} = V_1 + V_2 = 0,100 \text{ L} + 0,05 \text{ L} = 0,150 \text{ L}$$

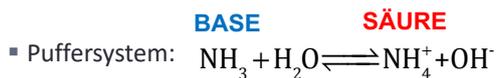
PUFFERSYSTEME

173

AUFGABE 2



- Berechnen sie den pH-Wert eines Puffers, in dem Sie $V_1 = 100 \text{ mL}$ einer Ammoniaklösung mit $c_1 = 1,5 \text{ mol/L}$ und $V_2 = 50 \text{ mL}$ einer Ammoniumchloridlösung mit $c_2 = 3,0 \text{ mol/L}$ mischen. ($K_B(\text{NH}_3/\text{NH}_4) = 4,8$)



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_s \cdot \frac{[\text{SÄURE}]}{[\text{BASE}]}$$

- $K_s = 10^{-14}/K_B = 10^{-14}/10^{-4,8} = 10^{-9,2}$
- $[\text{SÄURE}] = c(\text{NH}_4^+) = 1,0 \text{ mol/L}$

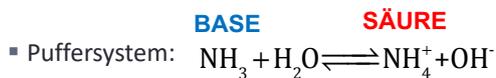
$$c(\text{NH}_4^+) = \frac{n(\text{NH}_4^+)}{V_{\text{LÖSUNG}}} = \frac{0,15 \text{ mol}}{0,150 \text{ L}} = 1,0 \text{ mol/L}$$

$$n(\text{NH}_4^+) = c_2 \cdot V_2 = 3,0 \text{ mol/L} \cdot 0,050 \text{ L} = 0,15 \text{ mol}; V_{\text{LÖSUNG}} = V_1 + V_2 = 0,100 \text{ L} + 0,050 \text{ L} = 0,150 \text{ L}$$

AUFGABE 2



- Berechnen sie den pH-Wert eines Puffers, in dem Sie $V_1 = 100 \text{ mL}$ einer Ammoniaklösung mit $c_1 = 1,5 \text{ mol/L}$ und $V_2 = 50 \text{ mL}$ einer Ammoniumchloridlösung mit $c_2 = 3,0 \text{ mol/L}$ mischen. ($K_B(\text{NH}_3/\text{NH}_4) = 4,8$)



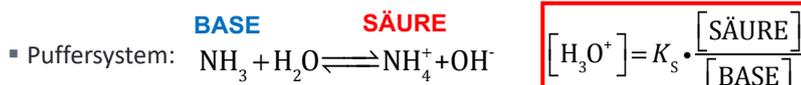
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_s \cdot \frac{[\text{SÄURE}]}{[\text{BASE}]}$$

- $K_s = 10^{-14}/K_B = 10^{-14}/10^{-4,8} = 10^{-9,2}$
- $[\text{SÄURE}] = c(\text{NH}_4^+) = 1,0 \text{ mol/L}$
- $[\text{BASE}] = c(\text{NH}_3)$

AUFGABE 2



- Berechnen sie den pH-Wert eines Puffers, in dem Sie $V_1 = 100 \text{ mL}$ einer Ammoniaklösung mit $c_1 = 1,5 \text{ mol/L}$ und $V_2 = 50 \text{ mL}$ einer Ammoniumchloridlösung mit $c_2 = 3,0 \text{ mol/L}$ mischen. ($K_B(\text{NH}_3/\text{NH}_4) = 4,8$)



- $K_s = 10^{-14}/K_B = 10^{-14}/10^{-4,8} = 10^{-9,2}$
- $[\text{SÄURE}] = c(\text{NH}_4^+) = 1,0 \text{ mol/L}$
- $[\text{BASE}] = c(\text{NH}_3)$

$$c(\text{NH}_3) = \frac{n(\text{NH}_3)}{V_{\text{LÖSUNG}}}$$

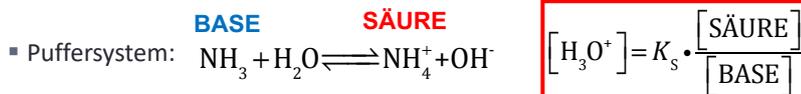
PUFFERSYSTEME

176

AUFGABE 2



- Berechnen sie den pH-Wert eines Puffers, in dem Sie $V_1 = 100 \text{ mL}$ einer Ammoniaklösung mit $c_1 = 1,5 \text{ mol/L}$ und $V_2 = 50 \text{ mL}$ einer Ammoniumchloridlösung mit $c_2 = 3,0 \text{ mol/L}$ mischen. ($K_B(\text{NH}_3/\text{NH}_4) = 4,8$)



- $K_s = 10^{-14}/K_B = 10^{-14}/10^{-4,8} = 10^{-9,2}$
- $[\text{SÄURE}] = c(\text{NH}_4^+) = 1,0 \text{ mol/L}$
- $[\text{BASE}] = c(\text{NH}_3)$

$$c(\text{NH}_3) = \frac{n(\text{NH}_3)}{V_{\text{LÖSUNG}}}$$

$$n(\text{NH}_3) = c_1 \cdot V_1 = 1,5 \text{ mol/L} \cdot 0,100 \text{ L} = 0,15 \text{ mol}; V_{\text{LÖSUNG}} = V_1 + V_2 = 0,100 \text{ L} + 0,05 \text{ L} = 0,150 \text{ L}$$

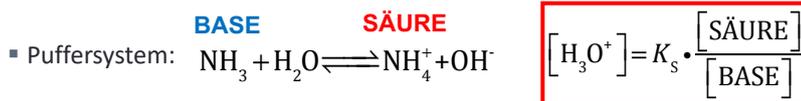
PUFFERSYSTEME

177

AUFGABE 2



- Berechnen sie den pH-Wert eines Puffers, in dem Sie $V_1 = 100 \text{ mL}$ einer Ammoniaklösung mit $c_1 = 1,5 \text{ mol/L}$ und $V_2 = 50 \text{ mL}$ einer Ammoniumchloridlösung mit $c_2 = 3,0 \text{ mol/L}$ mischen. ($K_B(\text{NH}_3/\text{NH}_4) = 4,8$)



- $K_s = 10^{-14}/K_B = 10^{-14}/10^{-4,8} = 10^{-9,2}$
- $[\text{SÄURE}] = c(\text{NH}_4^+) = 1,0 \text{ mol/L}$
- $[\text{BASE}] = c(\text{NH}_3) = 1,0 \text{ mol/L}$

$$c(\text{NH}_3) = \frac{n(\text{NH}_3)}{V_{\text{LÖSUNG}}} = \frac{0,15 \text{ mol}}{0,150 \text{ L}} = 1,0 \text{ mol/L}$$

$$n(\text{NH}_3) = c_1 \cdot V_1 = 1,5 \text{ mol/L} \cdot 0,100 \text{ L} = 0,15 \text{ mol}; V_{\text{LÖSUNG}} = V_1 + V_2 = 0,100 \text{ L} + 0,05 \text{ L} = 0,150 \text{ L}$$

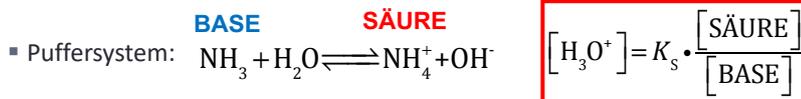
PUFFERSYSTEME

178

AUFGABE 2



- Berechnen sie den pH-Wert eines Puffers, in dem Sie $V_1 = 100 \text{ mL}$ einer Ammoniaklösung mit $c_1 = 1,5 \text{ mol/L}$ und $V_2 = 50 \text{ mL}$ einer Ammoniumchloridlösung mit $c_2 = 3,0 \text{ mol/L}$ mischen. ($K_B(\text{NH}_3/\text{NH}_4) = 4,8$)



- $K_s = 10^{-14}/K_B = 10^{-14}/10^{-4,8} = 10^{-9,2}$
- $[\text{SÄURE}] = c(\text{NH}_4^+) = 1,0 \text{ mol/L}$
- $[\text{BASE}] = c(\text{NH}_3) = 1,0 \text{ mol/L}$

$$c(\text{NH}_3) = \frac{n(\text{NH}_3)}{V_{\text{LÖSUNG}}} = \frac{0,15 \text{ mol}}{0,150 \text{ L}} = 1,0 \text{ mol/L}$$

$$n(\text{NH}_3) = c_1 \cdot V_1 = 1,5 \text{ mol/L} \cdot 0,100 \text{ L} = 0,15 \text{ mol}; V_{\text{LÖSUNG}} = V_1 + V_2 = 0,100 \text{ L} + 0,05 \text{ L} = 0,150 \text{ L}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-9,2} \text{ mol/L} \cdot \frac{1 \text{ mol/L}}{1 \text{ mol/L}} = 10^{-9,2} \text{ mol/L}$$

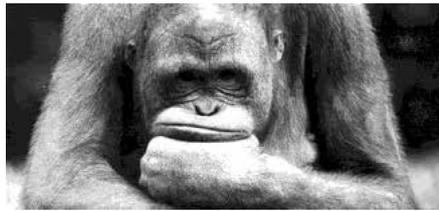
pH = 9,2

PUFFERSYSTEME

179

AUFGABE 3

- Sie haben $V_1 = 1,0$ L Puffer ($c_1(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,50$ mol/L; $c_2(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 0,50$ mol/L).
 $K_s = 10^{-4,8}$; zu diesem Puffer geben Sie $V_2 = 100$ mL HCl mit $c_3 = 0,40$ mol/L.
Wie verändert sich der pH-Wert der Lösung?



AUFGABE 3

- Sie haben $V_1 = 1,0$ L Puffer ($c_1(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,50$ mol/L; $c_2(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 0,50$ mol/L).
 $K_s = 10^{-4,8}$; zu diesem Puffer geben Sie $V_2 = 100$ mL HCl mit $c_3 = 0,40$ mol/L



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_s \cdot \frac{[\text{SÄURE}]}{[\text{BASE}]}$$

AUFGABE 3



- Sie haben $V_1 = 1,0$ L Puffer ($c_1(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,50$ mol/L; $c_2(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 0,50$ mol/L).
 $K_s = 10^{-4,8}$; zu diesem Puffer geben Sie $V_2 = 100$ mL HCl mit $c_3 = 0,40$ mol/L



1. $[\text{SÄURE}] = c(\text{CH}_3\text{COOH})$

2. $[\text{BASE}] = c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_s \cdot \frac{[\text{SÄURE}]}{[\text{BASE}]}$$

AUFGABE 3



- Sie haben $V_1 = 1,0$ L Puffer ($c_1(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,50$ mol/L; $c_2(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 0,50$ mol/L).
 $K_s = 10^{-4,8}$; zu diesem Puffer geben Sie $V_2 = 100$ mL HCl mit $c_3 = 0,40$ mol/L



1. $[\text{SÄURE}] = c(\text{CH}_3\text{COOH})$

2. $[\text{BASE}] = c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_s \cdot \frac{[\text{SÄURE}]}{[\text{BASE}]}$$

Ausgangsstoffmengen:

$$n(\text{CH}_3\text{COOH}) = c_1 \cdot V_1 = 0,50 \text{ mol}; \quad n(\text{CH}_3\text{COO}^-) = c_2 \cdot V_2 = 0,50 \text{ mol}$$

AUFGABE 3



- Sie haben $V_1 = 1,0$ L Puffer ($c_1(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,50$ mol/L; $c_2(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 0,50$ mol/L).
 $K_s = 10^{-4,8}$; zu diesem Puffer geben Sie $V_2 = 100$ mL HCl mit $c_3 = 0,40$ mol/L



1. $[\text{SÄURE}] = c(\text{CH}_3\text{COOH}) =$

2. $[\text{BASE}] = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) =$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_s \cdot \frac{[\text{SÄURE}]}{[\text{BASE}]}$$

Ausgangsstoffmengen:

$$n(\text{CH}_3\text{COOH}) = c_1 \cdot V_1 = 0,50 \text{ mol}; \quad n(\text{CH}_3\text{COO}^-) = c_2 \cdot V_2 = 0,50 \text{ mol}$$

Nach Zugabe von HCl:

Gesamtvolumen: $V = 1,0 + 0,100 = 1,1$ L Lösung

AUFGABE 3



- Sie haben $V_1 = 1,0$ L Puffer ($c_1(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,50$ mol/L; $c_2(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 0,50$ mol/L).
 $K_s = 10^{-4,8}$; zu diesem Puffer geben Sie $V_2 = 100$ mL HCl mit $c_3 = 0,40$ mol/L



1. $[\text{SÄURE}] = c(\text{CH}_3\text{COOH}) =$

2. $[\text{BASE}] = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) =$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_s \cdot \frac{[\text{SÄURE}]}{[\text{BASE}]}$$

Ausgangsstoffmengen:

$$n(\text{CH}_3\text{COOH}) = c_1 \cdot V_1 = 0,50 \text{ mol}; \quad n(\text{CH}_3\text{COO}^-) = c_2 \cdot V_2 = 0,50 \text{ mol}$$

Nach Zugabe von HCl:

Gesamtvolumen: $V = 1,0 + 0,100 = 1,1$ L Lösung

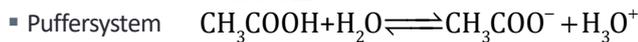
Für jedes zugegebene H^+ entsteht aus einem CH_3COO^- ein CH_3COOH

AUFGABE 3



- Sie haben $V_1 = 1,0$ L Puffer ($c_1(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,50$ mol/L; $c_2(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 0,50$ mol/L).
 $K_s = 10^{-4,8}$; zu diesem Puffer geben Sie $V_2 = 100$ mL HCl mit $c_3 = 0,40$ mol/L

SÄURE **BASE**



1. $[\text{SÄURE}] = c(\text{CH}_3\text{COOH}) =$

2. $[\text{BASE}] = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) =$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_s \cdot \frac{[\text{SÄURE}]}{[\text{BASE}]}$$

Ausgangsstoffmengen:

$n(\text{CH}_3\text{COOH}) = c_1 \cdot V_1 = 0,50$ mol; $n(\text{CH}_3\text{COO}^-) = c_2 \cdot V_2 = 0,50$ mol

Nach Zugabe von HCl:

Gesamtvolumen: $V = 1,0 + 0,100 = 1,1$ L Lösung

Für jedes zugegebene H^+ entsteht aus einem CH_3COO^- ein CH_3COOH

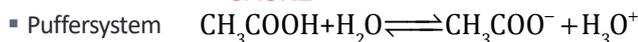
Zugegebene Stoffmenge $n(\text{H}^+) = c_3 \cdot V_2 = 0,40$ mol/L $\cdot 0,100$ L = 0,04 mol

AUFGABE 3



- Sie haben $V_1 = 1,0$ L Puffer ($c_1(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,50$ mol/L; $c_2(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 0,50$ mol/L).
 $K_s = 10^{-4,8}$; zu diesem Puffer geben Sie $V_2 = 100$ mL HCl mit $c_3 = 0,40$ mol/L

SÄURE **BASE**



1. $[\text{SÄURE}] = c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,49$ mol/L

2. $[\text{BASE}] = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 0,42$ mol/L

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_s \cdot \frac{[\text{SÄURE}]}{[\text{BASE}]}$$

Ausgangsstoffmengen:

$n(\text{CH}_3\text{COOH}) = c_1 \cdot V_1 = 0,50$ mol; $n(\text{CH}_3\text{COO}^-) = c_2 \cdot V_2 = 0,50$ mol

Nach Zugabe von HCl:

Gesamtvolumen: $V = 1,0 + 0,100 = 1,1$ L Lösung

Für jedes zugegebene H^+ entsteht aus einem CH_3COO^- ein CH_3COOH

Zugegebene Stoffmenge $n(\text{H}^+) = c_3 \cdot V_2 = 0,40$ mol/L $\cdot 0,100$ L = 0,04 mol

Somit:

$n(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,50 + 0,04 = 0,54$ mol $\Rightarrow c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,54$ mol/1,1 L = 0,49 mol/L

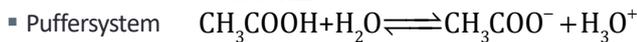
$n(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 0,50 - 0,04 = 0,46$ mol $\Rightarrow c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 0,46$ mol/1,1 L = 0,42 mol/L

AUFGABE 3



- Sie haben $V_1 = 1,0$ L Puffer ($c_1(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,50$ mol/L; $c_2(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 0,50$ mol/L). $K_s = 10^{-4,8}$; zu diesem Puffer geben Sie $V_2 = 100$ mL HCl mit $c_3 = 0,30$ mol/L

SÄURE **BASE**



1. $[\text{SÄURE}] = c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,48$ mol/L

2. $[\text{BASE}] = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 0,43$ mol/L

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_s \cdot \frac{[\text{SÄURE}]}{[\text{BASE}]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4,8} \text{ mol/L} \cdot \frac{0,49 \text{ mol/L}}{0,42 \text{ mol/L}} = 10^{-4,7} \text{ mol/L}; \text{pH} = 4,7$$

pH Wert des Puffers: **pH = 4,8**

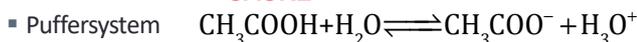
pH Wert nach HCl Zugabe: **pH = 4,7**

AUFGABE 3



- Sie haben $V_1 = 1,0$ L Puffer ($c_1(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,50$ mol/L; $c_2(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 0,50$ mol/L). $K_s = 10^{-4,8}$; zu diesem Puffer geben Sie $V_2 = 100$ mL HCl mit $c_3 = 0,30$ mol/L

SÄURE **BASE**



1. $[\text{SÄURE}] = c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,48$ mol/L

2. $[\text{BASE}] = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 0,43$ mol/L

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_s \cdot \frac{[\text{SÄURE}]}{[\text{BASE}]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4,8} \text{ mol/L} \cdot \frac{0,49 \text{ mol/L}}{0,42 \text{ mol/L}} = 10^{-4,7} \text{ mol/L}; \text{pH} = 4,7$$

pH Wert des Puffers: **pH = 4,8**

pH Wert nach HCl Zugabe: **pH = 4,7**

Hausübung

Zum Vergleich: Hätte ich 100 mL HCl mit $c = 0,4$ mol/L zu einer ungepufferten sauren Lösung mit einem pH von 4,8 zugefügt (z.B. HNO_3 $c = 1,6 \cdot 10^{-5}$ mol/L), wäre:

pH = 1,4

PUFFERSYSTEME Zusammenfassung



- Bei einem Puffer **verändert** sich der **pH-Wert** bei Zugabe von Säure oder Base **nur wenig**.
- Pufferlösungen sind **Stoffgemische** einer **schwachen Säure** mit der **konjugierten Base**.
(oder einer **schwachen Base** mit der **konjugierten Säure**)
- Die Pufferwirkung beruht auf der Umsetzung von H_3O^+ oder OH^- zu schwachen Säuren oder Basen.
- Berechnung:

$$\left[\text{H}_3\text{O}^+ \right] = K_s \cdot \frac{\left[\text{SÄURE} \right]}{\left[\text{BASE} \right]}$$

Mehrprotonige Säuren und Basen



Einige Brønstedtsäuren können mehr als ein Proton abgeben:
Diese werden **mehrprotonige Säuren** genannt.

Die Ionisationskonstanten für die sukzessive Abgabe der Protonen einer mehrbasigen Säure mit der allgemeinen Formel H_nS werden genannt:

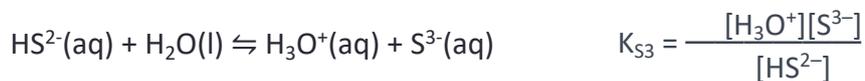
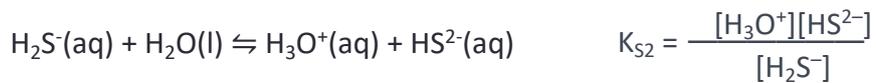
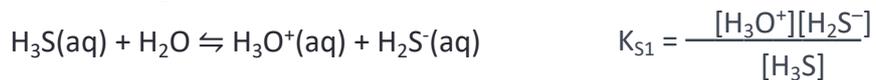
- K_{s1} für die Abgabe des 1. Protons,
- K_{s2} für die Abgabe des 2. Protons
- und so weiter (bis K_{sn} für die Abgabe des n. Protons)

Mehrprotonige Säuren und Basen



Beispiel:

Dissoziationsgleichungen und Ionisationskonstanten einer dreiprotonigen Säure.



Mehrprotonige Säuren und Basen



Wichtige Beispiele mehrprotoniger Säuren:

Schwefelsäure, H_2SO_4 ,

Kohlensäure, H_2CO_3 (beide 2-protonig)

Phosphorsäure, H_3PO_4 , (3-protonig)

Mehrprotonige Basen: Spezies, die mehr als ein Proton aufnehmen können.

Beispiele mehrprotoniger (konjugierter) Basen:

das Karbonatanion, CO_3^{2-}

das Oxalatanion, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, (beide 2-protonig)

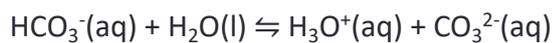
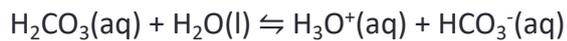
das Phosphatanion, PO_4^{3-} (3-protonig)

Mehrprotonige Säuren und Basen



Beispiel:

Kohlensäure hat die folgenden Ionisationsgleichgewichte:

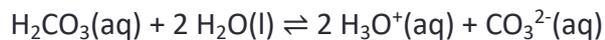


Die konjugierte Base der H_2CO_3 im ersten Gleichgewicht, HCO_3^- , wirkt als Säure im 2. Gleichgewicht und bildet dann ihre konjugierte Base, CO_3^{2-} .

Mehrprotonige Säuren und Basen



Die Gleichung der vollständigen Ionisation ist die Summe der zwei Einzelgleichungen:



Für die Gesamtionisation gilt:

$$K_S = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad \text{im Gleichgewicht}$$

Mehrprotonige Säuren und Basen



Der K_S -Wert der Gesamtreaktion entspricht dem Produkt der beiden einzelnen Ionisationskonstanten:

$$K_S = K_{S1} * K_{S2}$$

Dies lässt sich anhand der Multiplikation der beiden Gleichgewichtskonstanten mit anschließendem Kürzen des $[HCO_3^-]$ zeigen:

$$K_{S1} * K_{S2} = \frac{[H_3O^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} * \frac{[H_3O^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = \frac{[H_3O^+]^2 [CO_3^{2-}]}{[H_2CO_3]} = K_S$$

Mehrprotonige Säuren und Basen



Säure	K_{S1}	pK_{S1}	K_{S2}	pK_{S2}	K_{S3}	pK_{S3}
! Schwefelsäure, H_2SO_4	stark	—	1.2×10^{-2}	1.92		
: Oxalsäure, $(COOH)_2$	10^{-2}	1.23	6.5×10^{-5}	4.19		
! Schwefelige Säure, H_2SO_3	10^{-2}	1.81	1.2×10^{-7}	6.91		
: Phosphorige Säure, H_3PO_3	10^{-2}	2.00	2.6×10^{-7}	6.59		
: Phosphorsäure, H_3PO_4	10^{-3}	2.12	6.2×10^{-8}	7.21	2.1×10^{-13}	12.67
: Weinsäure, $C_2H_4O_2(COOH)_2$	10^{-4}	3.22	1.5×10^{-5}	4.82		
: Kohlensäure, H_2CO_3	10^{-7}	6.37	5.6×10^{-11}	10.25		
: Schwefelwasserstoff, H_2S	10^{-7}	6.88	7.1×10^{-15}	14.15		

Die Stärke mehrprotoniger Säuren



Die Stärke mehrprotoniger Säuren nimmt mit der Dissoziationsstufe (= zunehmendem Protonenverlust) ab, das heisst:

$$K_{s1} > K_{s2} > \dots$$

Die Abgabe des zweiten oder n-ten Protons erfordert ja bereits die Überwindung der Anziehungskraft des einfach oder (n-1)-fach geladenen Anions !

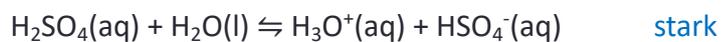
Die Stärke mehrprotoniger Säuren



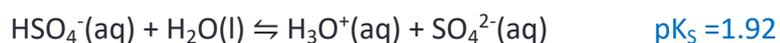
Beispiel:

Schwefelsäure:

In der ersten Dissoziationsstufe ist H_2SO_4 eine starke Säure.



In der zweiten Dissoziationsstufe (von HSO_4^- ausgehend) wird sie zu einer mittelstarken Säure:



Beispiel. Berechnung des pH-Wertes einer mehrprotonigen Säure



Berechnen Sie den pH einer 0.010 M $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ bei 25°C .
Verwenden Sie die entsprechende Information aus der Tabelle.

Anleitung.

Der pH hängt von der gesamten Wasserstoffionen-Konzentration ab, beide Ionisationsschritte müssen berücksichtigt werden.

Die erste Ionisation ist vollständig und liefert eine Hydroniumionenkonzentration, die der ursprünglichen Konzentration der Säure, 0.010 mol/l entspricht.

Diese Konzentration entspricht einem $\text{pH} = 2.0$.

Beispiel. Berechnung des pH-Wertes einer mehrprotonigen Säure



Die 2. Ionisation trägt etwas zur Wasserstoffionenkonzentration bei, sodass wir erwarten können, dass der gesamte pH etwas unter 2.0 liegt.

Der Beitrag der 2. Ionisation wird berechnet, indem man das HSO_4^- , das im ersten Schritt gebildet wird, als schwache Säure der Konzentration 0.010 mol/l behandelt und eine Gleichgewichtstabelle in der üblichen Art ansetzt.

Allerdings ist die Anfangskonzentration der Wasserstoffionen im 2. Ionisationsschritt nicht 0 sondern 0.010 mol/l.

Da $K_{s2} = 0.012$ nicht sehr klein ist, wird es notwendig sein, die gemischt quadratische Gleichung ohne Vereinfachungen zu lösen.

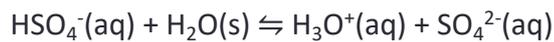
Beispiel. Berechnung des pH-Wertes einer mehrprotonigen Säure



Lösung:

Die Gleichgewichtstabelle lautet

Gleichgewichtsgleichung:

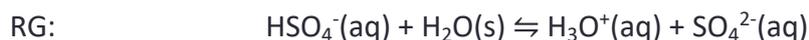


Spezies:	HSO_4^-	H_3O^+	SO_4^{2-}
1. Schritt:	0.010	0.010	0

Anfangskonzentration, in mol/l

(Die Anfangskonzentrationen der HSO_4^- und H_3O^+ Ionen sind 0.010 als Ergebnis der Ionisation der H_2SO_4 , einer starken Säure).

Beispiel. Berechnung des pH-Wertes einer mehrprotonigen Säure



2. Schritt.	-x	+x	+x
--------------------	----	----	----

Veränderung der Konzentration, mol/l

(Wenn HSO_4^- ionisiert, wird seine Konzentration um X reduziert und die von H_3O^+ und SO_4^{2-} nehmen beide um X zu)

3. Schritt.	$0.010 - x$	$0.010 + x$	x
--------------------	-------------	-------------	---

Gleichgewichtskonzentration, in mol/l

Beispiel. Berechnung des pH-Wertes einer mehrprotonigen Säure



4.Schritt. Wir substituieren jetzt die Konzentrationen des 3. Schrittes in

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]} = K_{S2} \text{ im Gleichgewicht}$$

Da $K_{S2} = 0.012$, wird dieser Ausdruck zu:

$$\frac{(0.010 + x) * x}{0.010 - x} = 0.012$$

Beispiel. Berechnung des pH-Wertes einer mehrprotonigen Säure



Daraus müssen wir x finden, indem wir die Gleichung in eine gemischt quadratische Gleichung umformen

$$x^2 + 0.022x - 1.2 * 10^{-4} = 0$$

Wir lösen diese Gleichung unter Verwendung der entsprechenden Formel:

$$x_{1,2} = \frac{-0.022 \pm \sqrt{(0.022)^2 - 4 * 1.2 * 10^{-4}}}{2} = 4.5 * 10^{-3} \text{ und } -2.7 * 10^{-2}$$

Beispiel. Berechnung des pH-Wertes einer mehrprotonigen Säure



Da $x = [\text{SO}_4^{2-}]$ (3. Schritt), kann der Wert von x nicht negativ sein und daher wählen wir die Lösung $x = 4.5 \cdot 10^{-3}$.

Die Gesamtkonzentration der H_3O^+ Ionen ist die Summe der Konzentrationen aus der Ionisation von H_2SO_4 und dem zusätzlichen Beitrag aus der Ionisation von HSO_4^- .

Daher:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0.010 + x = 0.010 + 4.5 \cdot 10^{-3} = 1.5 \cdot 10^{-2}$$

sodass

$$\text{pH} = -\log(1.5 \cdot 10^{-2}) = 1.84, \text{ oder ca. } 1.8.$$

Der pH-Wert der Lösung ist erwartungsgemäß < 2.0 .

Übung. Berechnung des pH-Wertes einer mehrprotonigen Säure



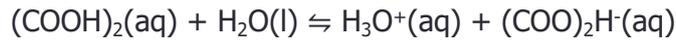
Berechnen Sie den pH einer 0.10 M Oxalsäurelösung mit $K_{s1} 5.9 \cdot 10^{-2}$, $K_{s2} 6.5 \cdot 10^{-5}$

Übung. Berechnung des pH-Wertes einer mehrprotonigen Säure



Berechnen Sie den pH einer 0.10 M Oxalsäurelösung mit
 $K_{s1} 5.9 \cdot 10^{-2}$, $K_{s2} 6.5 \cdot 10^{-5}$

1. Gleichgewichtsgleichung:



Spezies:	$(\text{COOH})_2$	H_3O^+	$(\text{COO})_2\text{H}^-$
1. Schritt:	0.10	0	0
2. Schritt:	-x	+x	+x
3. Schritt:	$0.10 - x$	+x	+x

4. Schritt.

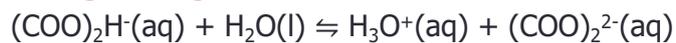
$$\frac{x \cdot x}{0.10 - x} = 0.059$$

$$x_{1,2} = \frac{-0.059 \pm \sqrt{(0.059)^2 + 4 \cdot 0.0059}}{2} = 0.053 \text{ und } -0.111$$

Übung. Berechnung des pH-Wertes einer mehrprotonigen Säure



2. Gleichgewichtsgleichung:



Spezies:	$(\text{COO})_2\text{H}^-$	H_3O^+	$(\text{COO})_2^{2-}$
1. Schritt:	0.053	0.053	0
2. Schritt:	-y	+y	+y
3. Schritt:	$0.053 - y$	$0.053 + y$	y

4. Schritt.

$$\frac{(0.053 + y) \cdot y}{0.053 - y} = 6.5 \cdot 10^{-5}$$

$$y_{1,2} = \frac{-0.053 \pm \sqrt{(0.053)^2 + 4 \cdot 3.445 \cdot 10^{-6}}}{2} = 6.5 \cdot 10^{-5} \text{ und } -0.053$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0.053 + 0.000065 = 0.053065, \text{ pH} = -\log(0.053065) = 1.28$$

Übung. Vorhersage der relativen Stärken von Säuren und Basen



Verwenden Sie die tabellarischen Daten, um zu entscheiden, welche Spezies jeweils die stärkere Säure oder Base ist

(a) HF oder HIO; $pK_s(1) = 3.45$, $pK_s(2) = 10.64$

(b) $C_6H_5CO_2^-$ oder $CH_2ClCO_2^-$; $pK_s(1) = 4.19$, $pK_s(2) = 2.85$

(a) $C_6H_5NH_2$ oder $(CH_3)_3N$; $pK_b(1) = 9.37$, $pK_b(2) = 4.19$

(b) $C_6H_5NH_3^+$ oder $(CH_3)_3NH^+$; $pK_b(1) = 9.37$, $pK_b(2) = 4.19$

Übung. Vorhersage der relativen Stärken von Säuren und Basen



Verwenden Sie die tabellarischen Daten, um zu entscheiden, welche Spezies jeweils die stärkere Säure oder Base ist

(a) HF oder HIO;

(b) $C_6H_5CO_2^-$ oder $CH_2ClCO_2^-$;

(a) $C_6H_5NH_2$ oder $(CH_3)_3N$;

(b) $C_6H_5NH_3^+$ oder $(CH_3)_3NH^+$;

Schwache Säuren

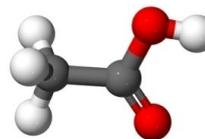


Beispiele schwacher Säuren:

alle organische Säuren (= Carbonsäuren), die eine -COOH -Gruppe (= Carboxylgruppe) tragen, sind in Wasser schwache Säuren.

Essigsäure. $\text{p}K_s = 4.74$

Der Großteil einer 1 molaren Lösung der Säure liegt undissoziiert als CH_3COOH vor. Die Lösung enthält nur wenige H_3O^+ und CH_3COO^- Ionen.



3 Essigsäure, CH_3COOH

Schwache Säuren



Die elektrische Leitfähigkeit gleich konzentrierter wässriger Lösungen einer Säure oder Base kann als Maß für deren Dissoziation genommen werden.

Eine elektrische Leitung erfolgt hauptsächlich durch Ionen. Diese Ionen entstehen aus der Dissoziation von Säuren oder Basen.

- Starke Säure/Base = vollständige Dissoziation
⇒ hohe Leitfähigkeit
- Schwache Säure/Base = geringe Dissoziation
⇒ geringe Leitfähigkeit

Struktur und Stärke von Säuren

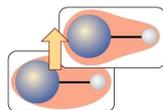


K_S -Wert für Säuren und analog der K_B -Wert für Basen hängen von mehreren Faktoren ab:

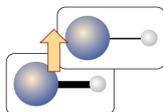
- Stärke der H-S Bindung
- Stärke der O-H Bindung in H_3O^+ und
- Ausmaß der Hydratisierung der konjugierte Base S^-

Die Fähigkeit der Wassermoleküle, sich geordnet um das Hydroniumion anzuordnen, spielt auch bei dessen Bildung eine wichtige Rolle.

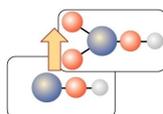
Struktur und Stärke von Säuren



Binäre Säuren:
je polarer desto stärker

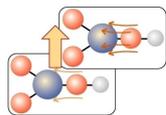


je schwächer die HS Bindung desto stärker

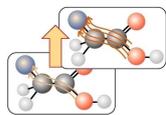


Oxosäuren:
je mehr O desto stärker

Struktur und Stärke von Säuren



bei gleich vielen O stärker, wenn Zentralatom elektronegativer

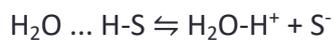


Carbonsäuren:
Je größer die Elektronegativität der Gruppen an COOH desto stärker

Die Stärke binärer Säuren



Die Leichtigkeit, mit der ein Säuremolekül HS ein Proton abgibt, hängt unter anderem von der Stärke der Wasserstoffbindung ab, die sie mit dem Sauerstoffatom des H₂O Moleküls bindet:



Eine starke Wasserstoffbrückenbindung schwächt die HS Bindung und unterstützt daher die Bildung des H₃O⁺ Ions.

Die Stärke binärer Säuren



Je polarer die H-S Bindung umso stärker die O... H-S Wasserstoffbrückenbindung.

Eine Säure HS mit einer polaren H-S Bindung sollte eine größere Säurestärke aufweisen, als eine Säure mit einer weniger polaren H-S Bindung.

Da die Polarität der H-S Bindung mit zunehmender Elektronegativität von S zunimmt:
Bei größerer Elektronegativität von S ist die Säure HS stärker.

Die Stärke binärer Säuren



Beispiel für die Zunahme der Säurestärke mit zunehmender Elektronegativität:

die binären Wasserstoffverbindungen der 2. Periode: NH_3 , H_2O und HF.

Die Elektronegativitätsdifferenz

- in der N - H Bindung ist 0.9
- für O - H ist sie 1.4 und
- für F - H 1.9.

Die H-F Bindung damit deutlich polarer als die N-H Bindung.

Die Stärke binärer Säuren



Beispiel:

ungewöhnlich geringe Stärke der HF unter den Halogenwasserstoffsäuren

Obwohl die H-F-Bindung die polarste in der Gruppe ist, ist HF eine schwache Säure in Wasser, während alle anderen Halogenwasserstoffsäuren stark sind.

Erklärung durch große Bindungsenthalpie: 562 kJ/mol
431 kJ/mol für HCl als Vergleich,
366 kJ/mol für HBr und
299 kJ/mol für HI

⇒ das Proton ist nur sehr schwer von HF abzulösen

Die Stärke binärer Säuren



Experimentelle Messung der relativen Stärken der Halogenwasserstoffsäuren (z.B. in einem Lösungsmittel, das ein schlechterer Protonenakzeptor als Wasser ist, wie etwa reine Essigsäure):

- Reihenfolge $\text{HF} < \text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$
- stimmt mit der Abnahme der Bindungsstärke von H-S in der Gruppe überein
- stimmt aber nicht mit der Abnahme der Polarität der Bindung überein

Die Stärke binärer Säuren



Beispiel:

Wasserstoffsäuren der Elemente der Gruppe VI in wässriger Lösung:

- Säurestärken: $\text{H}_2\text{Te} > \text{H}_2\text{Se} > \text{H}_2\text{S} > \text{H}_2\text{O}$
- Säurestärke nimmt mit zunehmender Bindungsstärke ab
- Säurestärke nimmt mit zunehmender Polarität in der Gruppe ab

Der Effekt der Bindungsstärke ist von größerer Bedeutung als der Effekt der Bindungspolarität

Die Stärken der Sauerstoffsäuren



- Die sauren Protonen (jene, die abgegeben werden können) sind immer an das Sauerstoffatom gebunden
- In einem Molekül einer sauerstoffhaltigen Säure sind die Protonen einer OH-Gruppe sauer
- hohe Polarität der O-H Bindung
- (Dies wird meist nicht in der Summenformel widerspiegelt)

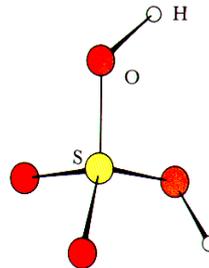
Die Stärken der Sauerstoffsäuren



Beispiel:

Schwefelsäure

Wir schreiben die Formel der Schwefelsäure immer als H_2SO_4 an, obwohl ihre Struktur eigentlich $(\text{HO})_2\text{SO}_2$ ist



Schwefelsäure

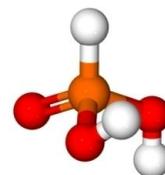
Die Stärken der Sauerstoffsäuren



Weiteres Beispiel:

Phosphonsäure

alt: phosphorige Säure, H_3PO_3 ,
hat die Struktur $(\text{HO})_2\text{PHO}$



1 Phosphonsäure, H_3PO_3

kann zwei Protonen abgeben:

die beiden Protonen der OH-Gruppe, aber nicht das Proton, das direkt an das Phosphoratom gebunden ist

Die Stärken der Sauerstoffsäuren



Betrachtung von zwei unterschiedlichen Serien strukturell ähnlicher Säuren:

allgemeine Summenformel: HXO_n bzw. H_2XO_n (n variabel)

Beispiele:

Sauerstoffsäuren des Chlors:

HClO , HClO_2 , HClO_3 und HClO_4

Sauerstoffsäuren des Schwefels:

H_2SO_3 und H_2SO_4

Die Stärken der Sauerstoffsäuren



Trends der beobachteten Säurestärken:

Säurestärke nimmt mit zunehmender Zahl der Sauerstoffatome am Zentralatom X zu.

da die Oxidationszahl von X auch mit der zunehmenden Zahl der Sauerstoffatome zunimmt

mit höherer Oxidationszahl von X wird die Säurestärke größer

Beispiel. Vorhersage der relativen Stärken von Säuren



Sagen Sie für die folgenden Paare voraus, welche Säure stärker ist, und erklären Sie warum:

- (a) H_2S und H_2Se ;
- (b) H_2SO_4 und H_2SO_3 ;
- (c) H_2SO_4 und H_3PO_4 .

Beispiel. Vorhersage der relativen Stärken von Säuren



Lösung:

- (a) H_2S und H_2Se ;

Schwefel und Selen sind in derselben Gruppe:

Wir erwarten, dass die H-Se Bindung schwächer ist als die H-S Bindung

⇒ sagen daher vorher, dass H_2Se die stärkere Säure ist.

- (b) H_2SO_4 und H_2SO_3 ;

H_2SO_4 hat die größere Zahl von an Schwefel gebunden

Sauerstoff-atomen und die Oxidationszahl des Schwefels ist +6.

In H_2SO_3 ist die Oxidationszahl des Schwefels dagegen +4.

⇒ H_2SO_4 ist die stärkere Säure.

Beispiel. Vorhersage der relativen Stärken von Säuren



Lösung:

(c) H_2SO_4 und H_3PO_4 .

Beide Säuren haben 4 Sauerstoffatome an das Zentralatom gebunden;

die Elektronegativität von Schwefel ist größer als jene von Phosphor

⇒ H_2SO_4 ist die stärkere Säure.

Übung. Vorhersage der relativen Stärken von Säuren



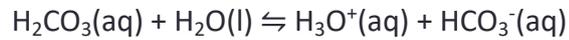
Sagen Sie für die folgenden Paare voraus, welche Säure stärker ist, und erklären Sie warum:

(a) H_2S und HCl ;

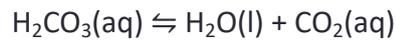
(b) HNO_2 und HNO_3 ;

(c) H_2SO_3 und HClO_3 .

Die Stärke mehrprotoniger Säuren



Kohlensäure in der Lösung ist auch im Gleichgewicht mit gelösten CO_2 - Molekülen nach der Gleichung



⇒ Gasförmiges CO_2 wird daher aus der Lösung entweichen.

pH und Verdünnung



- HNO_3 ($c = 0,100 \text{ mol/L}$) ⇒ pH = 1,0
- HNO_3 ($c = 0,0100 \text{ mol/L}$) ⇒ pH = 2,0
- HNO_3 ($c = 10^{-8} \text{ mol/L}$) ⇒ pH = 6,95
- CH_3COOH ($c = 0,100 \text{ mol/L}$) ⇒ pH = 2,9
- CH_3COOH ($c = 0,0100 \text{ mol/L}$) ⇒ pH = 3,4

Beispiel 4.1



- Berechnen Sie den Protolysegrad α von Dimethylamin in einer Lösung mit $c_0 = 0,025 \text{ mol/L}$. ($pK_s = 10,71$)

234

Frage 4.1



- Wie stellen Sie eine Puffer her, der bei $\text{pH} = 9$ puffert?

235

Beispiel 4.2



- Wie groß ist die Pufferkapazität eines Puffers ($\text{pH} = 7,21$) von $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$ ($\text{pK}_{\text{S}2} = 7,21$) mit $c(\text{HPO}_4^{2-}) = 0,15 \text{ mol/L}$; Wieviel mL einer NaOH mit $c = 0,5 \text{ mol/L}$ kann 1 L dieser Lösung zugegeben werden?

236

Frage 4.3



- Was verstehen Sie unter einem heterogenen dynamischen Gleichgewicht?

237

Frage 4.4



- Was verstehen Sie unter dem “Ionenprodukt von Wasser“ ?

238

Beispiel 4.4



- Warum ist die Chlorsäure eine stärkere Säure als die hypochlorige Säure? Erklären Sie anhand der Lewis-Strukturen!

239

Beispiel 4.5



- Berechnen Sie den Protolysegrad einer Chlorsäure ($pK_S = -2,7$) mit $c = 0,100 \text{ mol/L}$