

**2GIG Chemie**

**Kursus für die 12. Klasse**

**Edition 2020**

## Vorwort

An die Benutzer:

Die folgenden HTML-Seiten orientieren sich eng am [offiziellen Chemie-Programm](#) der 2GIG.

Sie stellen eine Zusammenfassung der verschiedenen Kapitel dar und können und wollen daher nicht so vollständig sein wie das [offizielle Lehrbuch](#).

Teilweise weicht die Vorgehensweise auch von der des offiziellen Lehrbuches ab.

Zur Darstellung von 3D-Strukturen wurde [Jmol](#) benutzt.

Schemata sind mit [Inkscape](#) erstellt worden.

Als Schriftart wird [lwona](#) benutzt.

Marcel Schaeffer

## Inhaltsverzeichnis

### An die Benutzer

#### Wiederholungen

1. Ionengleichungen und Lösungsgleichungen
  - 1.1. Ionenbindung: Genereller Aufbau von Salzen, Auflösen von Salzen in Wasser
  - 1.2. Elektronenpaarbindung: Genereller Aufbau von Molekülen
  - 1.3. Globale Gleichungen
    - a. Neutralisationsreaktion
    - b. Reaktion einer Säure mit einem unedlen Metall
  - 1.4. Ionen- und vereinfachte Ionengleichung
2. Quantitative Beziehungen
3. Stöchiometrische Berechnungen

#### I. Chemische Reaktion und Energie

1. Reaktionsenergie und Reaktionsenthalpie
  - 1.1. Exotherme und endotherme Reaktionen
  - 1.2. System und Umgebung
  - 1.3. Innere Energie  $U$  eines Systems
  - 1.4. Änderung der inneren Energie  $\Delta U$  eines Systems während einer Reaktion
    - a. Geschlossenes System
    - b. Offenes System
  - 1.5. Zusammenhang zwischen  $\Delta_r U$ ,  $\Delta_r H$  und  $W$ 
    - a. Reaktion von Salzsäure mit Zink
    - b. Wassersynthese
    - c. Analyse von Quecksilberoxid
    - d. Fotosynthese
  - 1.6. Standardenthalpie
  - 1.7. Berechnungen zu Enthalpieänderungen

Aufgaben
2. Spezifische Wärmekapazität
3. Enthalpieänderungen bei Aggregatzuständen
4. Verbrennungsenthalpie
5. Satz von Hess
6. Molare Bildungsenthalpien für Ionen
7. Bindungsenthalpien
8. Enthalpie und spontaner Ablauf von chemischen Reaktionen
9. Die Entropie  $S$  eines Systems
10. Freie Enthalpie  $\Delta G$ : Bestimmung ob eine chemische Reaktion spontan verläuft
  - 10.1. Die Gibbs-Helmholtz-Gleichung
  - 10.2. Zusammenwirkung von Enthalpie  $\Delta H$  und Entropiefaktor  $(-T \cdot \Delta S)$

Aufgaben

#### II. Kinetik

1. Schnelle und langsame Reaktionen
2. Bestimmung der Geschwindigkeit einer Reaktion
3. Mittlere (MRG) und augenblickliche Reaktionsgeschwindigkeit (ARG)
4. Einflüsse auf die Reaktionsgeschwindigkeit
  - a. Experimentelle Ermittlung
  - b. Theoretische Ermittlung

- a. Phasengrenze
- b. Stoffmengenkonzentration  $c$ 
  - A. Elementarreaktionen
  - B. Experimentelle Bestimmung des Geschwindigkeitsgesetzes
    - Methode der Anfangsgeschwindigkeiten
    - Methode der Funktionen
    - Halbwertszeit
  - C. Experimentelle Reaktionsgeschwindigkeit und Reaktionsmechanismus
- c. Temperatur  $\theta$ 
  - A. Aktivierungsenergie  $E_A$  und entsprechende Geschwindigkeit  $v_A$
  - B. Maxwell-Boltzmann Verteilung
  - C. Die Arrhenius-Gleichung
- d Katalyse

### III. Elektrochemie

- 1. Wiederholungen
  - 1.1. Oxidation und Reduktion als Elektronenübergänge
  - 1.2. Oxidationszahlen
  - 1.3. Aufstellen von Redoxsystemen
- 2. Das Daniell-Element
  - 2.1. Versuchsaufbau und Redoxgleichungen
  - 2.2. Chemische Vorgänge
  - 2.3. Lösungstension
- 3. Standardpotential und elektrochemische Spannungsreihe
  - 3.1. Standardpotential
  - 3.2. Elektrochemische Spannungsreihe
  - 3.3. Aussagen aus der Spannungsreihe
  - 3.4. Spannung einer galvanischen Zelle
  - 3.5. Lösungsmethode für die Aufgaben
- 4. Elektrolysen
- 5. Elektrochemische Stromerzeugung
  - 5.1. Primär- und sekundärelemente
    - a. Die Zink-Luft-Knopfzelle, ein Primärelement
    - b. Der Bleiakkumulator, ein Sekundärelement
  - 5.2. Brennstoffzelle
- 6. Elektrochemische Korrosion
  - a. Elektrochemische Korrosion
  - b. Korrosionsschutz beim Eisen

### IV. Das Orbitalmodell

- 1. Atommodelle
  - 1.1. Demokrit (4. Jahrhundert v. Chr.) und Leukipp
  - 1.2. John Dalton (1808)
  - 1.3. Joseph John Thomson (1897)
  - 1.4. Das Atommodell nach Rutherford-Chadwick
  - 1.5. Das Bohr-Modell (Schalenmodell)
- 2. Klassische Mechanik und Quantenmechanik
  - 2.1. Natur des Lichts
    - a. Das Licht als Welle
    - b. Das Licht als Teilchen
    - c. Schlussfolgerung
  - 2. Natur der Elektronen
    - a. Elektronen als Teilchen

- b. Elektronen als Wellen
  - c. Schlussfolgerung
- 3. Das Orbitalmodell
  - 3.1. Die vier Quantenzahlen (n, l, m und s) und ihre Bedeutung
  - 3.2. Einige Orbitale des Wasserstoffatoms
  - 3.3. Elektronenkonfiguration der Elemente
  - 3.4. Orbitale und PSE
  - 3.5. Darstellung der Orbitale
    - a. Im Grundzustand
    - b. Im angeregten Zustand
    - c. Orbitale in Molekülen, das Valenzbindungsmodell (VB-Modell)
    - d. Exkurs: Das Molekülorbitalmodell (MO-Modell)

## V. Organische Chemie

- 1. Alkane, Alkene und Alkyne
    - 1.1. Alkane
    - 1.2. Alkene
    - 1.3. Alkyne
    - 1.4. Alkyne
  - 2. Nomenklatur: Benennung der Alkane und Halogenalkane
- Aufgaben

## Wiederholungen

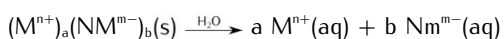
### 1. Ionen- und Lösungsgleichungen

#### 1.1. Ionenbindung: Genereller Aufbau von Salzen, Auflösen von Salzen in Wasser

Salze bestehen aus Kationen (positiv geladenen Teilchen) und Anionen (negativ geladene Teilchen), welche durch elektrostatische Anziehungskräfte angezogen werden (Ionenbindung, die Bildung der Ionen erfolgt durch Elektronenaustausch).

Beim Auflösen von Salzen (Feststoffe) werden die Kationen und Anionen freigesetzt und können sich in der wässrigen Lösung frei bewegen.

Allgemein kann man den Lösungsvorgang wie folgt darstellen:



dabei gilt:  $a \cdot n + b \cdot (-m) = 0$

$M^{n+}$ : Metall-Ion oder Ammoniumgruppe  $NH_4^+$

$NM^{m-}$ : Nichtmetall-Ion oder Atomgruppe

#### Aufgabe

Aus welchen Ionen sind folgende Salze aufgebaut?

Geben Sie jeweils eine Gleichung mit Aggregatzuständen an, welche das Auflösen des Salzes in Wasser beschreibt.

Benennen Sie dann die Ionen.

- Aluminiumchlorid
- Lithiumsulfid
- Natriumsulfid
- Kaliumhydrogensulfat
- Ammoniumnitrat
- Natriumhydrogenphosphat
- Kaliumdichromat  $K_2Cr_2O_7$

#### 1.2. Elektronenpaarbindung: Aufbau von Molekülen

Moleküle bestehen nur aus Nichtmetallatomen (Elektronenpaarbindung, die Bindung zwischen den Atomen erfolgt durch Zusammenlegen von Einzelelektronen zu Elektronenpaaren). Allgemein kann man die Zusammensetzung wie folgt darstellen:

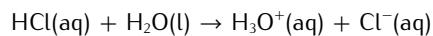


NM1, NM2, ...NMi: Nichtmetall oder Atomgruppe

Wir beschränken uns auf Moleküle vom Typ  $NM1_a NM2_b$

Einige Molekülarten (zum Beispiel Säuren, aber auch einige Basen wie Ammoniak) reagieren mit Wasser. Bei dieser Reaktion werden Ionen gebildet.

**Beispiel:** Salzsäure



#### Aufgabe

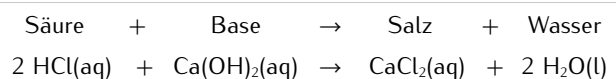
Geben Sie jeweils eine oder mehrere Gleichungen an, welche das schrittweise Auflösen des Moleküls in Wasser beschreibt. Benennen Sie die Ionen an.

- Salpetersäure
- Ammoniak
- Schwefelsäure
- Schwefelwasserstoff
- Phosphorsäure

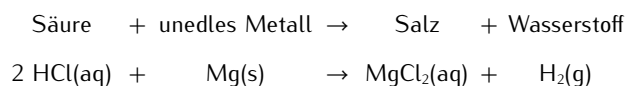
#### 1.3. Globale Gleichungen

Bei einer globalen Gleichung gibt man die Summe der chemischen Formeln der Edukte links und die Summe der chemischen Formeln der Produkte rechts vom Reaktionspfeil an. Folgende Reaktionsarten werden als bekannt vorausgesetzt:

#### a. Neutralisationsreaktion



#### b. Reaktion einer Säure mit einem unedlen Metall



#### Aufgabe

Geben Sie jeweils die globale Gleichung an und benennen Sie jeweils das Salz:

- Salpetersäure und Calcium
- Schwefelsäure und Barytwasser
- Phosphorsäure und Kalkwasser
- Lithiumhydroxid und Phosphorsäure
- Schwefelsäure und Aluminiumhydroxid

#### 1.4. Ionen- und vereinfachte Ionengleichung

#### Aufgabe

Geben Sie jeweils die G. G., die IG. und die V. IG. mit den Aggregatzuständen an

- Salpetersäure und Kalkwasser
- Salzsäure und Aluminium
- Schwefelsäure und Eisen
- Kalkwasser und Phosphorsäure

## 2. Quantitative Beziehungen

Die chemischen Grössen wie molare Masse  $M$ , molares Volumen  $V_M$ , Stoffmenge  $n$ , Stoffmengenkonzentration  $c$  und die Teilchenanzahl  $N$  muss man kennen und anwenden können.

### Aufgabe

- Berechnen Sie die molare Masse von Ammoniumsulfat
- Berechnen Sie die Stoffmenge von 13,06 g Natriumhydrogencarbonat
- Berechnen Sie das Volumen von 21,345 g Ammoniak unter Standardbedingungen
- Berechnen Sie die Masse von  $2,56 \cdot 10^{25}$

Wassermolekülen

- Berechnen Sie die Masse in mg von Calciumhydroxid in 250 ml eines  $4,5 \cdot 10^{-5}$  molaren Kalkwassers
- Berechnen Sie die Stoffmengenkonzentration von 125 mL einer wässrigen Lösung welche 369 mg Natriumhydrogenphosphat enthält
- Berechne die Anzahl Moleküle sowie die Anzahl Atome in 5,175 mg Ethanol ( $C_2H_5OH$ )

## 3. Stöchiometrische Berechnungen

Für stöchiometrische Berechnungen soll die Methode der sechs Schritte (welche als bekannt vorausgesetzt wird) benutzt werden.

### 1. Reaktion von Magnesium mit Phosphorsäure

- Berechnen Sie die Masse in g von Magnesium die notwendig ist, 17,5 L Wasserstoff bei 20°C herzustellen ( $V_M = 24 \text{ L/mol}$ ).
- Berechnen Sie die Masse in g an Salz die bei dieser Reaktion entsteht.
- Berechnen Sie die Masse in g an reiner Phosphorsäure die bei dieser Reaktion verbraucht wird.

2. Ein Kalkwasser (50 mL) wird mit 0,0025 M Salpetersäure titriert. Nach Zugabe von 6,8 mL ist der Äquivalenzpunkt erreicht.

- Berechnen Sie welche Masse in mg an Salz bei dieser Reaktion entsteht.
- Berechnen Sie welche Masse in g an Base in 32,6 mL Kalkwasser enthalten sind.

3. Ammoniak reagiert mit Stickstoffdioxid zu Stickstoff und Wasser.

Berechnen Sie welches Volumen Wasser ( $\rho = 0,9987 \text{ g/ml}$ ) in mL entstehen wenn 3,36 g Ammoniak mit 7,82 g Stickstoffdioxid reagieren.

# I. Chemische Reaktion und Energie

## 1. Reaktionsenergie und Reaktionsenthalpie

### 1.1. Exotherme und endotherme Reaktionen

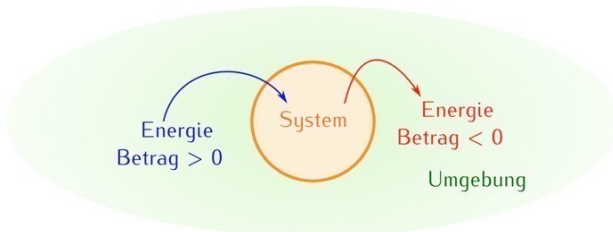
#### Beispiele

- Reaktion von Zink mit Salzsäure	
Beobachtung	die Temperatur der Lösung erhöht sich
Schlussfolgerung	Wärmeenergie wird freigesetzt exotherme Reaktion

- Auflösen von Ammoniumchlorid in Wasser	
Beobachtung	die Temperatur der Lösung vermindert sich
Schlussfolgerung	Wärmeenergie wird aufgenommen endotherme Reaktion

- Exotherme Reaktion:	Wärmeenergie wird freigesetzt $Q < 0$
- Endotherme Reaktion:	Wärmeenergie wird aufgenommen $Q > 0$

### 1.2. System und Umgebung



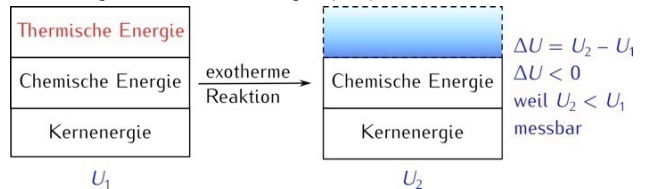
- System	Raum oder Gefäß in dem eine Reaktion abläuft
- Umgebung	verbleibender Rest
- offenes System	Stoff- und Energieaustausch sind möglich <b>Beispiel</b> ein Reagenzglas.
- geschlossenes System	kein Stoffaustausch aber Energieaustausch möglich <b>Beispiel</b> geschlossener Stahlbehälter.
- isoliertes System	weder Stoff- noch Energieaustausch möglich <b>Beispiel</b> geschlossene Thermosflasche.

### 1.3. Innere Energie U eines Systems

$U$  = Summe aller Energien eines Systems.

$U$  = thermische Energie (Wärmeenergie), chemische Energie und Kernenergie

Änderung der inneren Energie ( $\Delta U$ ):

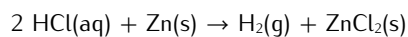


Die Änderung der inneren Energie  $\Delta U = U_2 - U_1$  ist leicht messbar, ohne daß man die absoluten Werte  $U_1$  und  $U_2$  kennen muss, da die Wärmeenergie  $Q$  sich leicht mit Hilfe eines Kalorimeters bestimmen lässt.

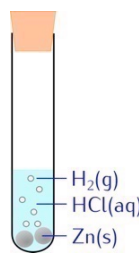
### 1.4. Änderung der inneren Energie $\Delta U$ eines Systems während einer Reaktion

#### Beispiel

Reaktion von Salzsäure mit Zink



#### a. Geschlossenes System



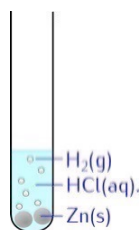
Volumen konstant, Druck veränderlich

Reaktionswärme  $Q_v = -156,5 \text{ kJ}$

Reaktionsenergie  $\Delta U = Q_v = -156,5 \text{ kJ}$

Die angegebenen Werte beziehen sich auf 1 Mol Zink.

#### b. Offenes System



Volumen veränderlich, Druck konstant

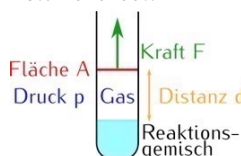
Reaktionswärme  $Q_p = -154,0 \text{ kJ}$

Gelieferte Arbeit  $W = -2,5 \text{ kJ}$

Reaktionsenergie  $\Delta U = Q_p + W$   
 $= -154,0 \text{ kJ} + (-2,5 \text{ kJ})$   
 $= -156,5 \text{ kJ}$

Die angegebenen Werte beziehen sich auf 1 Mol Zink

Volumenarbeit:



Volumenarbeit kann nur in einem offenen System geleistet werden.

Wenn das System Volumenarbeit leistet ( $\Delta V = A \cdot d > 0$ ),

dann ist die Arbeit  $W$  mit einem negativen Vorzeichen

behaftet:  $W = -F \cdot d = -p \cdot A \cdot d = -p \cdot \Delta V$ .



**Schlussfolgerung**

- Wenn eine Reaktion bei konstantem Volumen abläuft (geschlossenes System) dann wird die Änderung der inneren Energie  $\Delta U$  des Systems vollständig in Reaktionswärme umgewandelt:

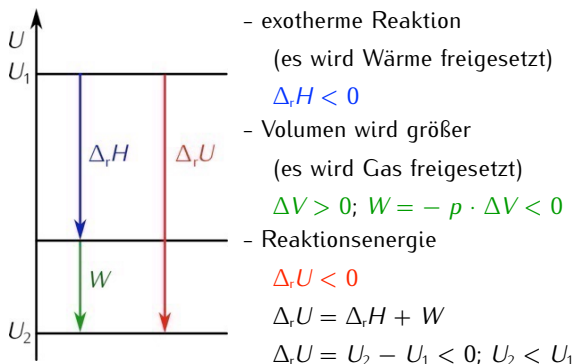
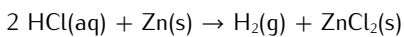
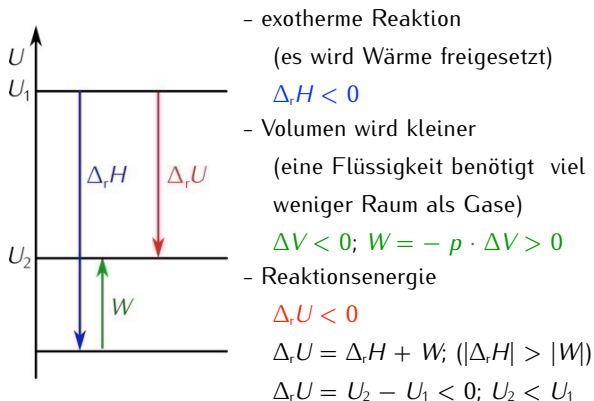
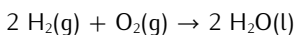
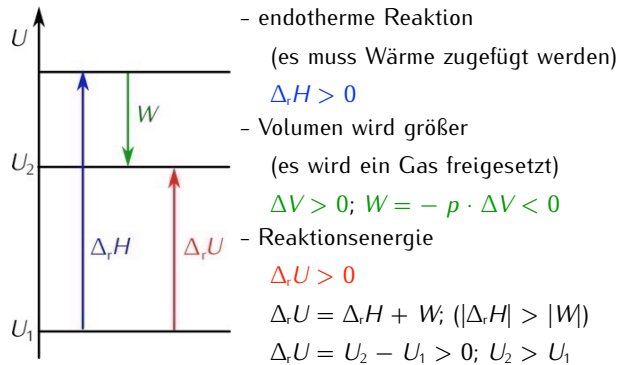
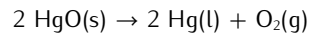
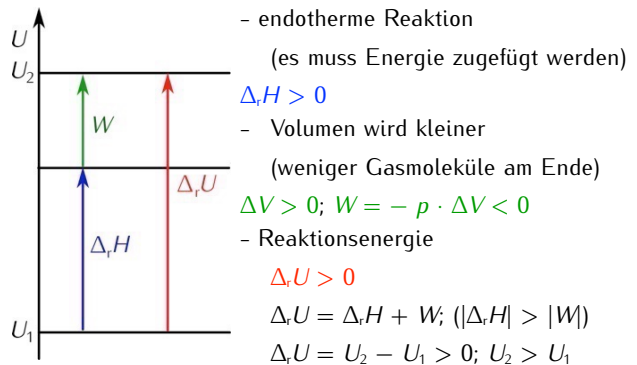
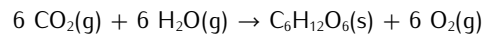
$$\Delta_r U = Q_V$$

- Wenn eine Reaktion bei konstantem Druck abläuft (offenes System) dann gibt das System nicht nur Reaktionswärme  $Q_P$  ab, sondern leistet auch noch Volumenarbeit  $W$ :

$$\Delta_r U = Q_P + W$$

Die Reaktionswärme wird in diesem Fall als Reaktionsenthalpie bezeichnet:

$$\Delta_r H = Q_P$$

**1.5. Zusammenhang zwischen  $\Delta_r U$ ,  $\Delta_r H$  und  $W$** **a. Reaktion von Salzsäure mit Zink****b. Wassersynthese****c. Analyse von Quecksilberoxid****d. Fotosynthese****1.6. Standardenthalpie**

Normalerweise laufen chemische Reaktionen in offenen Systemen und daher bei konstantem Druck ab. Deshalb sind in der Chemie besonders die Reaktionsenthalpien von Interesse.

Die Reaktionsenthalpie ist nicht nur druck- sondern auch temperaturabhängig, deshalb definiert man Standardbedingungen unter denen man Reaktionsenthalpien bestimmt:  $T = 298 \text{ K}$ ,  $p = 1013 \text{ hPa} = 1 \text{ atm.}$ ,

Symbol:  $\Delta_r H^\circ$  Standardreaktionsenthalpie (in kJ).

Die Standardreaktionsenthalpie gibt an, wie viel Wärme bei einer chemischen Reaktion in einem offenen System insgesamt aufgenommen oder abgegeben wird.

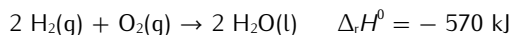
Um vergleichbare Werte zu erhalten definiert man auch noch die Molare Standardbildungsenthalpie  $\Delta_f H^\circ$ :

Energiemenge die zur Bildung eines mol (daher Molare Standardbildungsenthalpie) eines Reinstoffes benötigt wird (für formation 'Bildung' im Englischen).

Für die Elemente ist die Molare Standardbildungsenthalpie gleich null, aber Achtung AUSNAHME:

CLOHNBrlF, die Molare Standardenthalpie ist null für  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$  und  $\text{F}_2$ .

### Beispiel



Die Bildung von 2 mol Wasser setzt 570 kJ frei.

Daraus folgt:

$$\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = \frac{\Delta_r H^\circ}{n(\text{H}_2\text{O}(\text{l}))} = \frac{-570}{2} = -285 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Allgemein gilt für die Bildungsenthalpie:  $\Delta_f H^\circ = \frac{\Delta_r H^\circ}{n}$

Die Standardbildungsenthalpien für die gängigsten Chemikalien sind tabellarisch erfasst.

## 1.7. Berechnungen zu Enthalpieänderungen

Kennt man die Standardbildungsenthalpien für alle Reaktionspartner einer bestimmten Reaktion, so kann an die Standardreaktionsenthalpie berechnen ohne eine einzige Messung vorzunehmen.

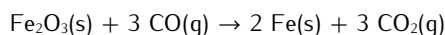
$$\Delta_r H^\circ = \sum_i n(\text{Prod.}_i) \cdot \Delta_f H^\circ(\text{Prod.}_i) - \sum_i n(\text{Ed.}_i) \cdot \Delta_f H^\circ(\text{Ed.}_i)$$

Ed.: Edukte, Prod.: Produkte

$\Delta_r H^\circ = \text{Summe}(\text{Stoffmenge} \cdot \text{Bildungsenthalpie})_{\text{Produkte}} - \text{Summe}(\text{Stoffmenge} \cdot \text{Bildungsenthalpie})_{\text{Edukte}}$

### Beispiel

Berechne die Standardreaktionsenthalpie für folgende Reaktion:



$$\Delta_r H^\circ = n(\text{Fe}(\text{s})) \cdot \Delta_f H^\circ(\text{Fe}(\text{s})) + n(\text{CO}_2(\text{g})) \cdot \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) - [n(\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})) \cdot \Delta_f H^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})) + n(\text{CO}(\text{g})) \cdot \Delta_f H^\circ(\text{CO}(\text{g}))]$$

$$\Delta_r H^\circ = 2 \text{ mol} \cdot 0 \text{ kJ/mol} + 3 \text{ mol} \cdot (-393 \text{ kJ/mol}) - [1 \text{ mol} \cdot (-824 \text{ kJ/mol}) + 3 \text{ mol} \cdot (-111 \text{ kJ/mol})]$$

$$\Delta_r H^\circ = -22 \text{ kJ}$$

### Aufgaben

1. Wie lautet die Standardreaktionsenthalpie für die vollständige Verbrennungsreaktion von Propanol ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}(\text{l})$ ,  $\Delta_f H^\circ = -305 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), wenn nur gasförmige Produkte entstehen?

2. Bei der vollständigen Verbrennung des Gases Butan ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ) werden pro mol Butan 2878 kJ Wärme freigesetzt. Wie lautet die Bildungsenthalpie von Butan wenn nur Gas und Wasser entstehen?

3. Formulieren Sie die Reaktionen des Methans ( $\text{CH}_4$ , gasförmig) und des Methanols ( $\text{CH}_3\text{OH}$ , flüssig,  $\Delta_f H^\circ = -239 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) mit Sauerstoff. Es entstehen nur gasförmige Produkte.

Berechnen Sie jeweils die molare Standard-Reaktionsenthalpie und vergleichen Sie die Werte.

4. Berechnen Sie für die vollständige Verbrennung des Methanols die Standard-Reaktionsenthalpie, falls nur ein Gas und Wasser entstehen.

5. Stellen Sie folgende Gleichungen auf und berechnen Sie jeweils die Standard-Reaktionsenthalpien.

a. Reaktion von Hydrazin ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) mit Sauerstoff zu Stickstoff und Wasserdampf.

b. Reaktion von Hydrazin mit Distickstofftetraoxid zu den gleichen Reaktionsprodukten.

c. Bei welcher Reaktion ist die freigesetzte Wärmemenge auf 1 mol Hydrazin bezogen am größten?

6. Die Reduktion von Blei(II)-oxid ( $\Delta_f H^\circ = -218 \text{ kJ/mol}$ ) mit Kohlenstoff liefert ein Metall und ein Gas welches Kalkwasser trübt. Stellen Sie die Gleichung auf und berechnen Sie die Standard-Reaktionsenthalpie für 3,45 g Blei(II)-oxid.

7. Geben Sie die Gleichung für die Reaktion von Salzsäure mit Zink an.

Wie kann man experimentell feststellen, ob diese Reaktion endotherm oder exotherm verläuft?

Unter welchen Bedingungen ist der Wärmeaustausch am größten, wenn man die Reaktion bei konstantem Druck oder bei konstantem Volumen ausführt?

8. a. Wenn man Wasserdampf über glühende Kohlen leitet dann erhält man Wassergas, ein equimolares Gemisch aus Kohlenstoffmonooxid und Wasserstoff.

Stellen Sie die Gleichung auf und berechnen Sie ob diese Reaktion unter Standardbedingungen endotherm oder exotherm verläuft.

b. Berechnen Sie welche Wärmemenge freigesetzt wird, wenn das Wassergas, das aus 1,00 kg Kohlenstoff erhalten wird, vollständig verbrannt wird.

9. Methylamid ( $\text{CH}_3\text{CONH}_2(\text{s})$ ) verbrennt vollständig zu Kohlenstoffdioxid, Stickstoff und Wasser.

Stellen Sie die Gleichung auf und berechnen Sie die Standard-Bildungsenthalpie von Methylamid (1 mol Methylamid setzt 1178,5 kJ Wärmeenergie frei).

## 2. Spezifische Wärmekapazität

Die spezifische Wärmekapazität gibt die Energiemenge an, die benötigt wird um die Temperatur von einer Stoffportion  $m = 1 \text{ g}$  um  $1 \text{ K}$  zu erhöhen.

### Beispiele von spezifischen Wärmekapazitäten

- Destilliertes Wasser:  $c_w = 4,186 \cdot \text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- Verdünnte wässrige Lösungen:  $c = 4,2 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- Glas:  $c = 0,84 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

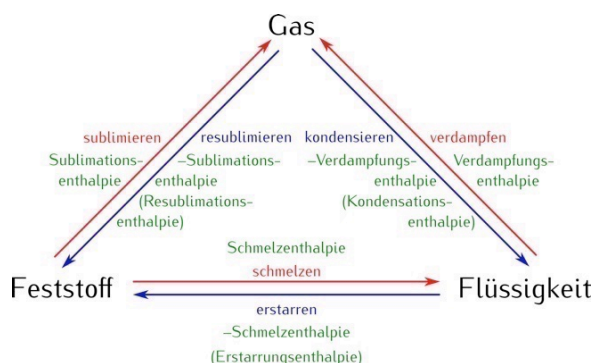
Benötigte Energiemenge in J um  $m \text{ g}$  Wasser um  $\Delta T \text{ K}$  zu erhöhen:

$$Q = c_w \cdot m \cdot \Delta T \quad (\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g} \cdot \text{K})$$

### Aufgaben

1. Welche Energiemenge in kJ wird benötigt, um 2,50 kg Wasser von  $17^\circ\text{C}$  auf  $95^\circ\text{C}$  zu erhitzen?
2. Welche Wärmemenge in kJ wird beim Abkühlen einer Teekanne (0,480 kg) von  $90^\circ\text{C}$  auf  $40^\circ\text{C}$  freigesetzt?

## 3. Enthalpieänderungen (Aggregatzustände)



Die Schmelz-, Verdampfungs- und Sublimationsenthalpien besitzen positive Werte da diese Energiebeträge dem System zugeführt werden müssen.

Die Erstarrungs-, Kondensierungs- und Resublimationsenthalpien besitzen negative Werte da diese Energiebeträge vom System freigesetzt werden.

### Aufgaben

1. Berechnen Sie die Energiemenge in kJ die man benötigt um  $0,155 \text{ L}$  Wasser zu verdampfen ( $\rho(\text{Wasser}) = 0,998 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ).
2. Welche Energiemenge ist notwendig um  $375 \text{ g}$  Eis ( $0^\circ\text{C}$ ) zu verflüssigen und anschliessend zu verdampfen?
3. a. Ein Freilandschwimmbassin (50 m lang, 12 m breit) wird im Winter von einer 5 cm dicken Eisschicht überzogen ( $\rho(\text{Eis}) = 0,916 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ). Berechnen Sie die Wärmemenge welche bei diesem Vorgang freigesetzt wird.

- b. Berechnen Sie die Wärmemenge welche benötigt wird, um eine 5 mm dicke Wasserschicht des Schwimmbassins zu verdampfen.

## 4. Verbrennungsenthalpie

**Primärenergieträger:** Steinkohle, Braunkohle, Erdöl, Erdgas, Sonnenenergie, Windenergie ...

**Sekundärenergieträger:** werden aus Primärenergieträgern hergestellt:

- aus Erdöl erhält man Benzin, Diesel, Gas;
- aus Steinkohle Briketts;
- aus Kohle, Sonnen-, Windenergie... elektrische Energie

**Verbrennungsenthalpie (kJ):** Verbrennungswärme welche durch die vollständige Verbrennung einer bestimmten Stoffmenge eines Brennstoffs freigesetzt wird.

- Molare Verbrennungsenthalpie

$$\frac{\text{Verbrennungsenthalpie}}{\text{Stoffmenge}} \quad (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

- Spezifische Verbrennungsenthalpie

$$\frac{\text{Verbrennungsenthalpie}}{\text{Masse}} \quad (\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1})$$

- Enthalpiedichte

$$\frac{\text{Verbrennungsenthalpie}}{\text{Volumen}} \quad (\text{MJ} \cdot \text{L}^{-1})$$

### Aufgaben

1. Berechnen Sie die Masse an Erdöl, die man verbrennen müsste, um 1,75 Tonnen Eis auftauen zu können.
2. a. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung der Umsetzung von Alkohol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ) mit Sauerstoff zu Kohlenstoffdioxid und Wasser.  
b. Berechnen Sie die entstehende Verbrennungswärme, die im Körper eines Menschen während eines Jahres gebildet wird, der im Durchschnitt täglich zwei Gläser Rotwein ( $12,5\% \text{ vol}$ ,  $150 \text{ mL/Glas}$ ) trinkt ( $\rho(\text{Rotwein}) = 0,992 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ;  $\rho(\text{Alkohol}) = 0,79 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ).
3. Berechnen Sie die Gewichtszunahme falls 80 Prozent der Verbrennungswärme in Form von Fett gespeichert würde (benutzen Sie die spezifische Verbrennungswärme von Fett).
3. Die vollständige Verbrennung von Propan ( $\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$ ,  $\Delta_f H^\circ = -104 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) liefert gasförmige Produkte.  
a. Stellen Sie die Reaktionsgleichung auf und berechnen Sie die Reaktionsenthalpie.

b. Berechnen Sie für Propan die spezifische Verbrennungsenthalpie in  $\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$  und die Enthalpiedichte in  $\text{MJ} \cdot \text{L}^{-1}$  ( $V_M = 24 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

4. Die vollständige Verbrennung von Aceton ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O(l)}$ ,  $\Delta_f H^\circ = -248 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) liefert gasförmige Produkte.

a. Stellen Sie die Reaktionsgleichung auf und berechnen Sie die Reaktionsenthalpie.

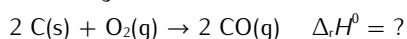
b. Berechnen Sie für Aceton die spezifische Verbrennungsenthalpie in  $\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$  und die Enthalpiedichte in  $\text{MJ} \cdot \text{L}^{-1}$  ( $\rho(\text{Aceton}) = 0,784 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ).

## 5. Satz von Hess

### Beispiel 1

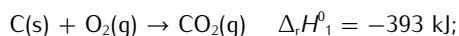
Bestimmung der Standard-Reaktionsenthalpie ( $\Delta_r H^\circ$ ) für die Bildung von Kohlenstoffmonoxid.

Theoretisch lässt sich dieser Vorgang leicht durch folgende Gleichung darstellen:



$\Delta_r H^\circ$  kann experimentell nicht bestimmt werden weil das Reaktionsprodukt CO gleichzeitig teilweise zu  $\text{CO}_2$  oxidiert wird.

Wenn man die Reaktionsbedingungen so wählt, dass genügend Sauerstoff vorhanden ist, dann erfolgt die vollständige Verbrennung von Kohlenstoff zu Kohlenstoffdioxid:



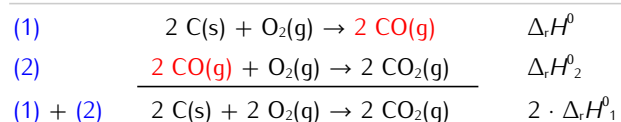
problemlos experimentell ermittelbar

Chemisch kann man CO auch rein herstellen (Zersetzung von Ameisensäure) und dann verbrennen:



problemlos experimentell ermittelbar

Die vollständige Verbrennung von Kohlenstoff zu Kohlenstoffdioxid kann man auch mit Hilfe von 2 Teilgleichungen (1) und (2) darstellen:



Dies gilt natürlich auch für die ausgetauschten Enthalpien:

$$\begin{aligned} \text{Enthalpie}_{(1)+(2)} &= \text{Enthalpie}_{(1)} + \text{Enthalpie}_{(2)} \\ 2 \cdot \Delta_r H^\circ_1 &= \Delta_r H^\circ + \Delta_r H^\circ_2 \end{aligned}$$

Durch Einsetzen der Werte und Umstellung erhält man:

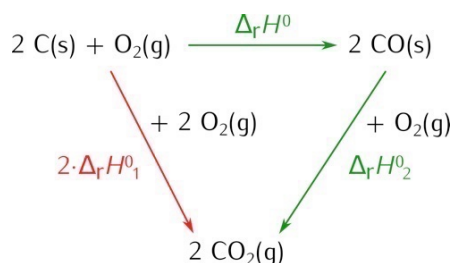
$$2 \cdot (-393) = \Delta_r H^\circ + (-564)$$

$$\Delta_r H^\circ = 2 \cdot (-393) + 564 = -222 \text{ kJ} = \text{Reaktionsenthalpie für die Bildung von Kohlenstoffmonoxid.}$$

Die Standard-Bildungsenthalpie für Kohlenstoffmonoxid lässt sich jetzt auch leicht berechnen:

$$\Delta_f H^\circ = -\frac{222}{2} = -111 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Eine schematische Darstellung zeigt den Zusammenhang zwischen den verschiedenen Enthalpien:



Weg 1 oder Weg 2

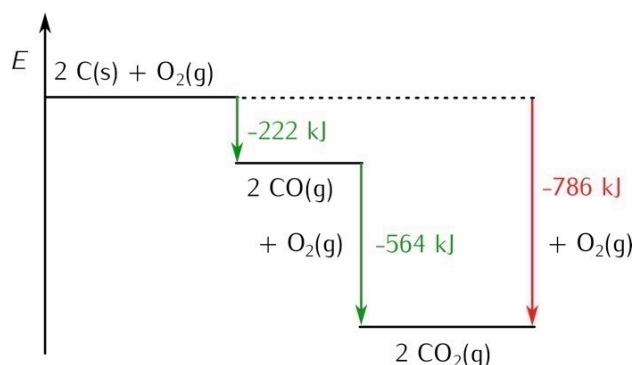
$$2 \cdot \Delta_r H^\circ_1 = \Delta_r H^\circ + \Delta_r H^\circ_2$$

$$2 \cdot (-393) = \Delta_r H^\circ - 564$$

$$\Delta_r H^\circ = 564 + 2 \cdot (-393)$$

$$\Delta_r H^\circ = -222 \text{ kJ}$$

Darstellung der Vorgänge im Energiediagramm:

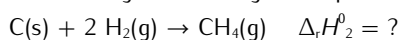


Weg 1 oder Weg 2

Vom energetischen Standpunkt aus gesehen sind beide Wege gleich, da dieselbe Energiemenge freigesetzt wird. Die Enthalpieänderung ist unabhängig vom Reaktionsweg.

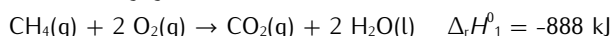
### Beispiel 2

Bestimmung der Bildungsenthalpie von Methangas  $\text{CH}_4(\text{g})$

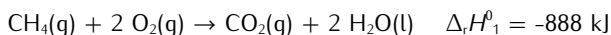


Experimentell ist die Reaktionsenthalpie nicht ermittelbar weil die Reaktion unvollständig ist. Nur ein Bruchteil der Edukte reagiert zu Methangas.

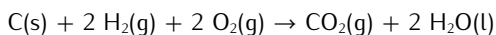
Die Reaktionsenthalpie für die vollständige Verbrennung von Methan hingegen ist leicht zu bestimmen:



Die Reaktionsenthalpie für die vollständige Verbrennung von Methan hingegen ist leicht zu bestimmen:

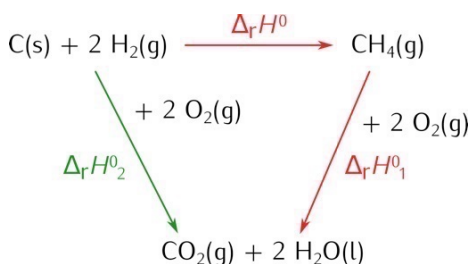


Die Reaktionsenthalpie für die vollständige Verbrennung eines Kohlenstoff/Wasserstoffgemisches ist mit Hilfe der Bildungsenthalpien problemlos zu ermitteln:



$$\Delta_r H^\circ_2 = (-393) + 2 \cdot (-285) = -963 \text{ kJ}$$

Schematische Darstellung und Berechnung:



Weg 1 oder Weg 2

$$\Delta_r H^\circ_0 + \Delta_r H^\circ_1 = \Delta_r H^\circ_2$$

$$\Delta_r H^\circ - 888 = -963$$

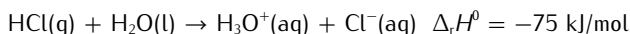
$$\Delta_r H^\circ = -963 + 888$$

$$\Delta_r H^\circ = -75 \text{ kJ}$$

## 6. Molare Bildungsenthalpien für Ionen

### Beispiel

Bildung von Salzsäure aus Chlorwasserstoff und Wasser



Da bei der Bildung eines Anions automatisch auch ein Kation gebildet wird, ist es unmöglich die Bildungsenthalpie  $\Delta_f H^\circ$  eines bestimmten Anions oder Kations zu bestimmen. Um trotzdem vergleichbare Werte zu erhalten werden die Bildungsenthalpien von Oxonium-Ionen und Wasser gleichgesetzt.

$$\Delta_f H^\circ(\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})) = \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = -285 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Daraus folgt nun für die molare Bildungsenthalpie für das Chlorid-Ion:

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})) + \Delta_f H^\circ(\text{Cl}^-(\text{aq})) - \Delta_f H^\circ(\text{HCl}(\text{g})) - \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l}))$$

$$-75 = -285 + \Delta_f H^\circ(\text{Cl}^-(\text{aq})) - (-92) - (-285)$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{Cl}^-(\text{aq})) = -167 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

### Aufgabe

Beim Auflösen von Ammoniumnitrat ( $\Delta_f H^\circ = -366 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) in Wasser sinkt die Temperatur, die Wärmemenge welche entzogen wird beträgt  $26 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Berechnen Sie die molare Bildungsenthalpie für das Nitrat-Ion.

## 7. Bindungsenthalpien

Bei chemischen Reaktionen werden Bindungen in den Edukten aufgebrochen. Die freigesetzten Teilchen gehen dann neue Bindungen ein und bilden die Produkte. Wenn man die Bindungsenthalpien kennt, dann kann man die Bildungsenthalpien  $\Delta_f H^\circ$  auch auf diesem Wege bestimmen.

**Achtung:** Diese Berechnungsmethode ist nur gültig für Reaktionen, welche in der Gasphase ablaufen.

### Aufgaben

1. Vollständige Verbrennung von Aceton ( $\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$ .

- Stellen Sie die Gleichung für die vollständige Verbrennung von Aceton ( $\Delta_f H^\circ = -216 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) in der Gasphase auf und berechnen Sie die Reaktionsenthalpie.
- Berechnen Sie die ungefähre Reaktionsenthalpie durch Aufstellen einer Energiebilanz von allen zu spaltenden und zu knüpfenden Bindungen.
- Berechne die Energiedifferenz der Werte unter a. und b. in Prozent.

2. Das organische Molekül der Formel  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  wird vollständig verbrannt und in gasförmige Produkte überführt.

- Stellen Sie die zwei möglichen Strukturformeln für das Molekül auf.
- Berechnen Sie jeweils die ungefähre Reaktionsenthalpie durch Aufstellen einer Energiebilanz von allen zu spaltenden und zu knüpfenden Bindungen.

## 8. Enthalpie und spontaner Ablauf von chemischen Reaktionen

### Spontane Reaktion

Eine Reaktion, welche (einmal gestartet) selbständig abläuft, dabei spielt die Geschwindigkeit keine Rolle.

### Beispiele

- Bildung von Rost (exotherm)
- Knallgasreaktion (exotherm)
- Verbrennungsreaktionen (exotherm)

(ein Katalysator beschleunigt diese Reaktionen)

Aus ähnlichen Beispielen stellte unter anderen der französische Chemiker Marcellin Berthelot (1827 - 1907) folgende Regel auf:

**Eine exotherme Reaktion läuft freiwillig ab.**

Es gibt aber auch viele Gegenbeispiele:

- Das Auflösen von Ammoniumchlorid in Wasser ist endotherm und trotzdem spontan.  

$$\text{NH}_4\text{Cl(s)} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \quad Q > 0$$
- Die Verbindung Distickstoffpentaoxid kann man zwar herstellen, sie ist aber instabil und explodiert selbständig endotherm.  

$$2 \text{N}_2\text{O}_5(\text{s}) \rightarrow 4 \text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \quad Q > 0$$
- Das Kondensieren (Übergang von Dämpfen zu Flüssigkeiten) und das Erstarren (Übergang von Flüssigkeiten zu Feststoffen) sind exotherme Vorgänge, wenn Berthelots Regel stimmen würde, dann müsste jeder Dampf spontan zu einer Flüssigkeit kondensieren und jede Flüssigkeit spontan zu einem Feststoff erstarren.  
 Dies ist aber nicht der Fall.

### Schlussfolgerung

Eine exotherme Reaktion ist nicht notwendigerweise spontan: Berthelots Behauptung stimmt nicht.  
 Andere Faktoren sind auch noch von Bedeutung.

## 9. Die Entropie S eines Systems

Die Entropie S eines Systems kann man als Maß für die Unordnung eines Systems interpretieren:  
 Spontane physikalische und chemische Vorgänge gehen stets mit einer Erhöhung der Entropie (Erhöhung der Unordnung) des Gesamtsystems einher (Prinzip des Entropiemaximums, der maximalen Entropie).

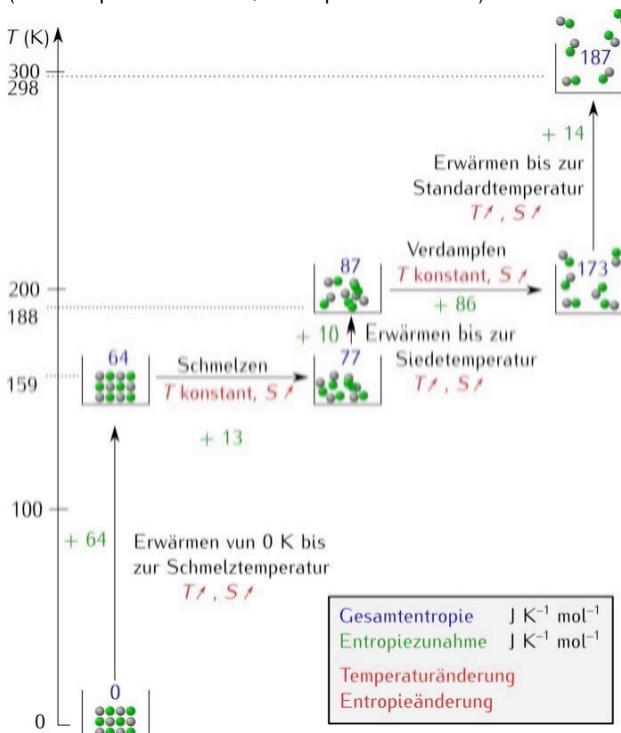
### Beispiele

- endothermes Verdunsten einer Flüssigkeit (zum Beispiel Wasser bei Raumtemperatur)  

$$\text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{H}_2\text{O(g)}$$
 Die Unordnung nimmt zu, die Teilchen können sich in der Luft noch schneller, chaotischer fortbewegen.
- endothermes Auflösen eines kristallinen löslichen Feststoffes in einer Flüssigkeit (zum Beispiel Auflösen von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  im Wasser)  
 Die Unordnung nimmt zu, im kristallinen Zustand ist die Ordnung, in der Lösung ist die Unordnung sehr groß.
- Zunahme der Teilchenanzahl  

$$2 \text{N}_2\text{O}_5(\text{s}) \rightarrow 4 \text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$$
 Je mehr Teilchen (Edukte kein Gasteilchen, Produkte 5 Gasteilchen) desto größer die Unordnung.

Zunahme der Entropie von Chlorwasserstoff HCl von ~0 K bis zur Standardtemperatur  
 (Schmelzpunkt = 159 K, Siedepunkt = 188 K)



Die Entropie wird größer, falls die Temperatur erhöht wird, denn dadurch erhöht sich die Eigenbewegung der Teilchen, die Unordnung wird größer.

Gleiches gilt falls die Stoffmengenkonzentration erhöht wird, oder der Druck verringert wird.

Je geringer die Temperatur desto kleiner die Eigenbewegung der Teilchen und somit geringer die Unordnung und somit auch kleiner die Entropie.

Am absoluten Nullpunkt ( $T \rightarrow 0 \text{ K}$ ) besitzen die Atome keine Eigenbewegung mehr, die Entropie ist gleich null.

Die Änderung der Standard-Entropie  $\Delta_r S^0$  während einer chemischen Reaktion lässt sich auf ähnliche Art und Weise berechnen wie die Änderung der Standard-Enthalpie-Werte:

$$\Delta_r S^0 = \text{Summe}(\text{Stoffmenge} \cdot \text{Entropie})_{\text{Produkte}} -$$

$$\text{Summe}(\text{Stoffmenge} \cdot \text{Entropie})_{\text{Edukte}}$$

## 10. Freie Enthalpie $\Delta G$

### 10.1. Die Gibbs-Helmholtz-Gleichung

Die Gibbs-Helmholtz-Gleichung zeigt das Zusammenspiel zwischen Enthalpie  $\Delta H$ , der Temperatur  $T$  und der Entropie  $\Delta S$  und erlaubt die Berechnung der freien Enthalpie  $\Delta G$ .

Die Berechnung der freien Enthalpie  $\Delta G$  erlaubt die Vorhersage über den spontanen ( $\Delta G < 0$ ) oder nicht spontanen Ablauf ( $\Delta G > 0$ ) von chemischen Reaktionen.

Gibbs-Helmholtz-Gleichung

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S;$$

$\Delta G$ : freie Enthalpie

$\Delta H$ : Enthalpiefaktor (Änderung der Enthalpie  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

$-T \cdot \Delta S$ : Entropiefaktor ( $T$  absolute Temperatur in K,  $\Delta S$  Änderung der Entropie in  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )

Eine Reaktion verläuft spontan falls  $\Delta G < 0$   
exergonische Reaktion

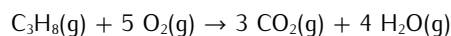
Eine Reaktion verläuft nicht spontan falls  $\Delta G > 0$   
endergonische Reaktion

Eine Reaktion ist im Gleichgewicht falls  $\Delta G = 0$

### 10.2. Zusammenwirken von Enthalpie $\Delta H$ und Entropiefaktor ( $-T \cdot \Delta S$ )

An folgenden Beispielen werden die verschiedenen Möglichkeiten des Zusammenspiels zwischen der Enthalpie  $\Delta H$ , und des Entropiefaktors  $-T \cdot \Delta S$  veranschaulicht. Bestimmte Reaktionen können abhängig von der Temperatur entweder exergonisch oder endergonisch verlaufen andere Reaktionen verlaufen ausschliesslich endergonisch oder exergonisch unabhängig von der Temperatur.

#### a. Vollständige Verbrennung von Propan $\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$



exotherme Reaktion  
 $\Rightarrow \Delta_r H < 0$

Anzahl Teilchen  $\uparrow$

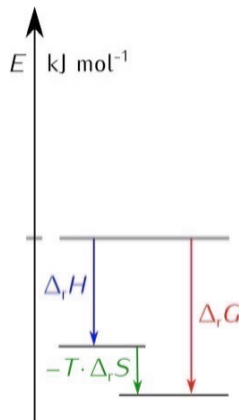
Unordnung  $\uparrow$

Entropie  $\uparrow$

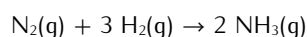
$\Rightarrow \Delta_r S > 0$

$-T \cdot \Delta_r S < 0$

Diese Reaktion verläuft immer exergonisch, denn  $\Delta_r G < 0$  in jedem Fall.



#### b. Synthese von Ammoniak



exotherme Reaktion

$\Rightarrow \Delta_r H < 0$

Anzahl Teilchen  $\downarrow$

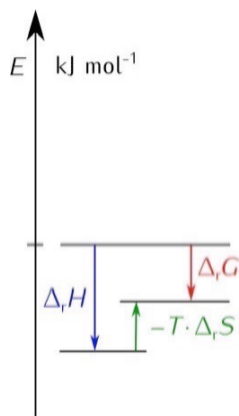
Unordnung  $\downarrow$

Entropie  $\downarrow$

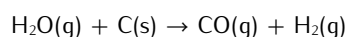
$\Rightarrow \Delta_r S < 0$

$-T \cdot \Delta_r S > 0$

Diese Reaktion verläuft exergonisch, falls  $|\Delta_r H| > |-T \cdot \Delta_r S|$ . Bei zu hoher Temperatur verläuft diese Reaktion endergonisch.



#### c. Synthese von Wassergas



endotherme Reaktion

$\Rightarrow \Delta_r H > 0$

Anzahl Teilchen  $\uparrow$

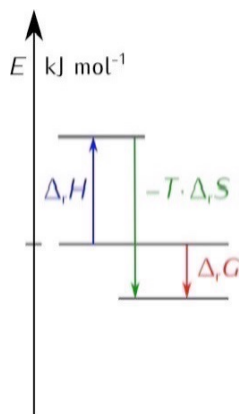
Unordnung  $\uparrow$

Entropie  $\uparrow$

$\Rightarrow \Delta_r S > 0$

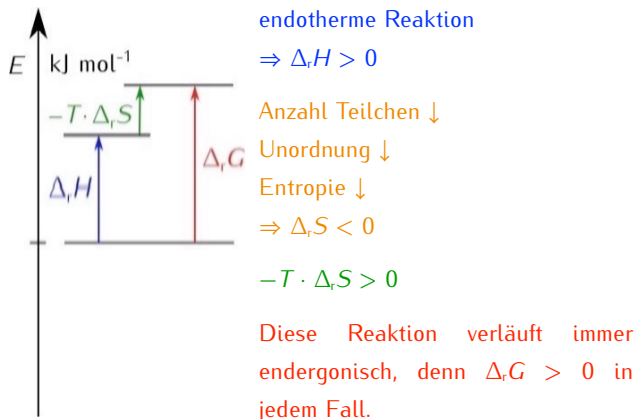
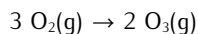
$-T \cdot \Delta_r S < 0$

Diese Reaktion verläuft exergonisch, falls  $|\Delta_r H| < |-T \cdot \Delta_r S|$ . Bei zu niedriger Temperatur verläuft diese Reaktion endergonisch.





## d. Bildung von Ozon aus Sauerstoff



## Aufgaben

- Eisen(III)-oxid reagiert mit Kohlenstoffmonooxid zu einem Metall und Kohlenstoffdioxid.  
Stellen Sie die Gleichung auf und berechnen Sie die freie Standard-Enthalpie.
- Stellen Sie für die folgenden Reaktionen jeweils die Gleichung auf und berechnen Sie die Enthalpie, die Entropie und die freie Enthalpie.  
Interpretieren Sie jeweils die Entropie-Werte.
  - Das Salz Cobalt(II)-chloridhexahydrat reagiert mit der Flüssigkeit Thionylchlorid zu Chlorwasserstoff, Schwefeldioxid und Cobalt(II)-chlorid. (Thionylchlorid:  $\text{SOCl}_2$ ;  $S^0 = 216 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
  - Der Feststoff Distickstoffpentoxid zerfällt zu Stickstoffdioxid und Sauerstoffgas.
- Im Liebig-Kühler wird Acetondampf kondensiert.  
Erklären Sie mit Hilfe der Gibbs-Helmholtz-Gleichung (Formeln + Energiediagramm) wieso dieser Vorgang nicht spontan abläuft. (Aceton:  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ , farblose Flüssigkeit bei Raumtemperatur)
- Bei der Elektrolyse von Wasser werden zwei gasförmige Elemente gebildet.  
Erklären Sie mit Hilfe der Gibbs-Helmholtz-Gleichung (Formeln + Energiediagramm).
- Berechnen Sie die freie Standardenthalpie für die Synthese von Wasserdampf.
- Bestimmen Sie die Entropieänderung wenn 50 ml Ethanol ( $\rho = 0,79 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ) bei  $25^\circ\text{C}$  verdunsten.
  - Bestimmen Sie die Entropieänderung wenn 50 ml Ethanol bei  $78^\circ\text{C}$  (Siedepunkt) verdampfen.

- Stellen Sie die Gleichung für die Synthese von Ammoniak auf (Gleichgewichtsreaktion).
  - Berechnen Sie die freie Standardenthalpie.
  - Berechnen Sie die freie Enthalpie bei  $650^\circ\text{C}$  (unter der Annahme, dass die Standardenthalpie- und Standardentropie-Werte bei dieser Temperatur noch gültig sind).
  - Bestimmen Sie ab welcher Temperatur die Reaktion endergonisch verläuft.  
(Hinweis: am Wendepunkt gilt  $\Delta G = 0$ )



## II. Kinetik

### 1. Schnelle und langsame Reaktionen

#### 1.1. Schnelle Reaktionen

##### Beispiele

- Neutralisationsreaktion  
 $\text{HCl(aq)} + \text{NaOH(aq)} \rightarrow \text{NaCl(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)}$
- Fällungsreaktion  
 $\text{AgNO}_3\text{(aq)} + \text{NaCl(aq)} \rightarrow \text{AgCl(s)} + \text{NaNO}_3\text{(aq)}$
- Explosionsreaktion  
 $\text{H}_2\text{(g)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow \text{H}_2\text{O(g)}$

#### 1.2. Mittelschnelle Reaktionen

##### Beispiele

- Reaktion von Natriumthiosulfat mit Salzsäure  
 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{(aq)} + 2 \text{HCl(aq)} \rightarrow 2 \text{NaCl(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} + \text{S(s)} + \text{SO}_2\text{(g)}$
- Reaktion von Aluminium mit Natronlauge  
 $2 \text{Al} + 2 \text{NaOH} + 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{H}_2 + 2 \text{NaAl(OH)}_4$

#### 1.3. Langsame Reaktionen

##### Beispiele

- Korrosion (Sauerstoffkorrosion von Eisen, Rosten)  
 $2 \text{Fe(s)} + \text{O}_2\text{(g)} + 2 \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow 2 \text{Fe(OH)}_2\text{(s)}$   
 $4 \text{Fe(OH)}_2\text{(s)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow 4 \text{FeO(OH)(s)} + 2 \text{H}_2\text{O(l)}$
- Verdauung  
 Kohlenhydrate, Fette und Eiweiße werden in einfachere Verbindungen aufgespalten

#### 1.4. Extrem langsame Reaktionen

##### Beispiel

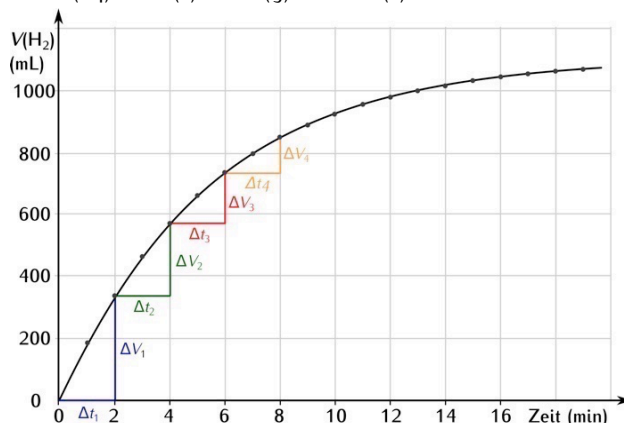
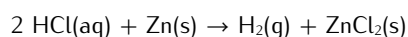
Bildung von fossilen Brennstoffen (mehrere Millionen Jahre)

- Erdöl entstand unter hohem Druck und hohen Temperaturen aus abgestorbenen Meereskleinstlebewesen
- Kohle entstand unter hohem Druck und hohen Temperaturen aus Sumpfwäldern (pflanzlichen Ursprungs)

### 2. Bestimmung der Geschwindigkeit einer Reaktion

#### Beispiel

Reaktion von Zink mit Salzsäure



Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit (RG):

$$\frac{\text{Volumenzunahme von H}_2}{\text{Zeitintervall}} = \frac{\Delta V}{\Delta t}$$

$$\Delta t_1 = \Delta t_2 = \Delta t_3 = \Delta t_4 = \text{konstant}$$

$$\Delta V_1 > \Delta V_2 > \Delta V_3 > \Delta V_4$$

⇒ Die RG nimmt mit der Zeit ab.

### 3. Mittlere (MRG) und augenblickliche Reaktionsgeschwindigkeit (ARG)

Während der Zeitspanne  $\Delta t$  bleibt die Reaktionsgeschwindigkeit nicht konstant.

Deshalb definiert man eine mittlere

Reaktionsgeschwindigkeit  $\bar{v}$  für das Zeitintervall  $\Delta t$ :

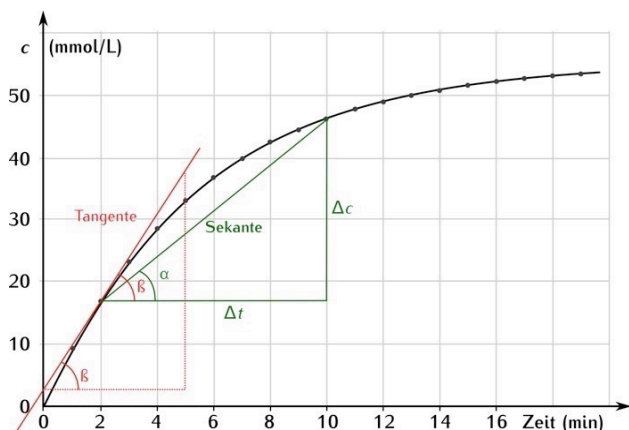
$$\bar{v} = \frac{\Delta V}{\Delta t} = \frac{V_2 - V_1}{t_2 - t_1} \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$$

Da das Volumen  $V$  proportional zur Stoffmenge  $n$  ist, kann man die MRG auch auf Basis der Stoffmenge definieren:

$$\bar{v} = \frac{\Delta n}{\Delta t} = \frac{n_2 - n_1}{t_2 - t_1} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$$

Für homogene Reaktionen (die in einer Phase ablaufen) benutzt man die Stoffmengenkonzentration  $c$  ( $c$  ist proportional zu  $n$ ) als Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit:

$$\bar{v} = \frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$



MRG:  $\bar{v} = \frac{\Delta c}{\Delta t} = \tan(\alpha)$

je größer die Steigung, desto größer die MRG  
 je kleiner die Steigung, desto kleiner die MRG  
 je kleiner  $\Delta t$ , desto näher kommt die Steigung der  
 Sekante an die der **Tangente** heran:

ARG:  $\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{dc}{dt} = \tan(\beta)$

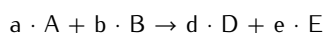
Mittlere Reaktionsgeschwindigkeit (MRG):

$$\bar{v} = \frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Augenblickliche Reaktionsgeschwindigkeit (ARG):

$$\bar{v} = \frac{dc}{dt} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Verallgemeinerung:



Als Mass für die Reaktionsgeschwindigkeit (RG) kann man:

-die Zunahme der Stoffmengenkonzentration eines  
 Produktes/Zeitintervall nehmen

$$\bar{v} = \frac{1}{d} \cdot \frac{\Delta c(D)}{\Delta t} = \frac{1}{e} \cdot \frac{\Delta c(E)}{\Delta t} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\Delta c = c_2 - c_1 > 0, \text{ weil } c_2 > c_1$$

$\frac{1}{d}$ ;  $\frac{1}{e}$  man bezieht die RG auf ein Teilchen D  
 beziehungsweise E

-die Abnahme der Stoffmengenkonzentration eines  
 Eduktes/Zeitintervall nehmen

$$\bar{v} = -\frac{1}{a} \cdot \frac{\Delta c(A)}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \cdot \frac{\Delta c(B)}{\Delta t} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

negatives Vorzeichen weil  $\Delta c = c_2 - c_1 < 0$ , weil  $c_2 < c_1$   
 damit  $RD > 0$

$-\frac{1}{a}$ ;  $-\frac{1}{b}$  man bezieht die RG auf ein Teilchen A  
 beziehungsweise B

Allgemein gilt für die mittlere Geschwindigkeit

$$\bar{v} = -\frac{1}{k} \cdot \frac{\Delta c(\text{Edukt})}{\Delta t} = -\frac{1}{k'} \cdot \frac{\Delta c(\text{Produkt})}{\Delta t} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

### Aufgaben

#### 1. Reaktion von Zink mit Salzsäure

a. Geben Sie die Reaktionsgleichung, die Ionengleichung  
 und die vereinfachte Ionengleichung an.

b. Geben Sie den Ausdruck für die mittlere  
 Geschwindigkeit bezüglich der Oxonium-Ionen und der  
 Zink-Ionen an.

c. Berechnen Sie aus dem Diagramm sowohl graphisch wie  
 auch trigonometrisch die MRG für Salzsäure (Oxonium-  
 Ionen) für die Zeitabschnitte  $\Delta t = 0 - 4$  min;  $4 - 10$  min  
 und  $10 - 20$  min. Geben Sie jeweils den Unterschied der  
 Reaktionsgeschwindigkeiten bei den zwei  
 Berechnungsarten in % an!

d. Berechne Sie aus dem Diagramm sowohl graphisch wie  
 auch trigonometrisch die ARG für Salzsäure für  $t = 2$ ;  $8$   
 und  $14$  min. Geben Sie jeweils den Unterschied der  
 Reaktionsgeschwindigkeiten bei den zwei  
 Berechnungsarten in % an!

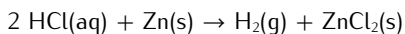
2. Was bedeutet es für die Reaktionsgeschwindigkeit, wenn  
 die Konzentration eines Produktes linear mit der Zeit  
 zunimmt?

## 4. Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit

### 4.1. Experimentelle Ermittlung

#### Beispiel

Reaktion von Zink mit Salzsäure



Versuch	RG	Faktor	Schlussfolgerung
Salzsäure verd. Salzsäure konz.	↑	Stoffmengen- konzentration $c$	$c \uparrow \Rightarrow RG \uparrow$
kalte Salzsäure warme Salzsäure	↑	Temperatur $\theta$	$\theta \uparrow \Rightarrow RG \uparrow$
grosse Zinkstücke kleine Zinkstücke	↑	Zerteilungs- grad	Zerteilungsgrad ↑ $\Rightarrow RG \uparrow$
kein Katalysator Katalysator	↑	Katalyse	mit Katalysator $\Rightarrow RG \uparrow$

### 4.2. Theoretische Ermittlung

#### a. Phasengrenze

#### Beispiel

Zerteilungsgrad

- Berechnen Sie die Oberfläche ( $O_1$  in  $\text{mm}^2$ ) eines Würfels dessen Volumen  $1 \text{ dm}^3$  beträgt.
- Der Würfel wird verlustfrei in kleinere Würfel von  $1 \text{ mm}^3$  Volumen geteilt.
  - Erklären Sie wie viele kleinere Würfel man erhält.
  - Berechnen Sie die Gesamtoberfläche ( $O_2$ ) dieser kleineren Würfel.
- Berechnen Sie das Oberflächenverhältnis ( $O_2:O_1$ ).
- Ziehen Sie eine Schlussfolgerung, bezüglich des Zerteilungsgrades auf die Oberfläche.

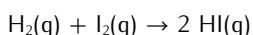
Je größer der Zerteilungsgrad desto größer die Oberfläche.

Je größer die Oberfläche, desto schneller verläuft eine Reaktion!

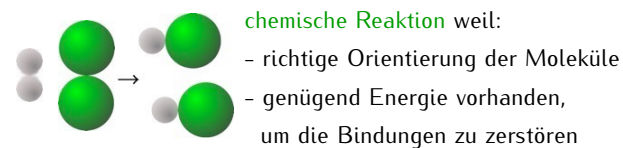
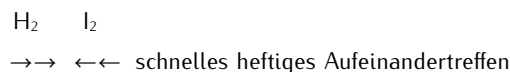
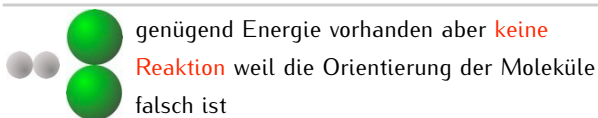
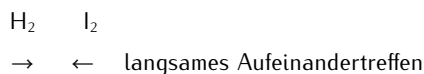
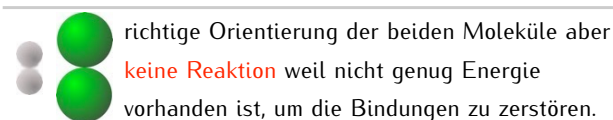
#### b. Stoffmengenkonzentration $c$

##### A. Elementarreaktionen

#### Beispiel



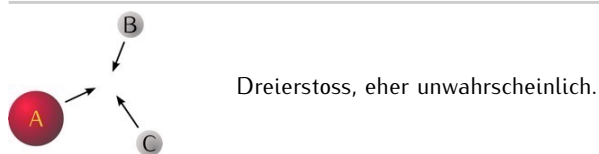
Die Reaktion kann nur erfolgen, wenn  $\text{H}_2$  und  $\text{I}_2$  mit der benötigten Geschwindigkeit (so dass genug Energie übertragen werden kann) und in der richtigen Orientierung aufeinandertreffen.



Man spricht von einer Elementarreaktion:

- Es sind nur zwei Teilchen beteiligt, die in der richtigen Orientierung und mit der benötigten Energie aufeinander treffen müssen.
- In diesem Fall verläuft die Reaktion mittels eines Zweierstosses, es handelt sich um eine bimolekulare Reaktion. Dass dieser Vorgang abläuft ist sehr wahrscheinlich da nur zwei Teilchen an dem Vorgang beteiligt sind.

Je nach Reaktion ist ein Dreierstoss ist zwar auch möglich aber eher unwahrscheinlich da drei Teilchen gleichzeitig aufeinandertreffen müssen.

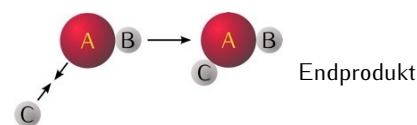


Meistens verläuft die Reaktion in zwei Elementarreaktionen:

1. Elementarreaktion: Zweierstoss in der richtigen Richtung und mit genügend Energie



2. Elementarreaktion: erneut Zweierstoss in der richtigen Richtung und mit genügend Energie



**Verallgemeinerung**

Wenn die Stoffmengenkonzentration  $c$  größer wird, dann wird auch die Anzahl der Zusammenstöße größer (die Anzahl der Elementarreaktionen nimmt zu) und die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt zu.

Die Abhängigkeit der Stoffmengenkonzentration  $c$  auf die Reaktionsgeschwindigkeit  $RG$  kann allerdings nur experimentell ermittelt werden!

**B. Experimentelle Bestimmung des Geschwindigkeitsgesetzes (Zusammenhang zwischen  $RG$  und  $c$ )****- Methode der Anfangsgeschwindigkeiten**

Für die Reaktion  $k_A A + k_B B \rightarrow k_D D + k_E E$  gilt für das Geschwindigkeitsgesetz  $v$ :

$$\left. \begin{array}{l} v \sim c^a(A) \\ v \sim c^b(B) \end{array} \right\} v = k \cdot c^a(A) \cdot c^b(B) \dots$$

$a, b$ : Teilordnungen (ganze Zahl)

$a + b$ : Reaktionsordnung

$k$ : Geschwindigkeitskonstante

Die Teilordnungen  $a, b, \dots$  je nach Anzahl der Edukte sind unabhängig von den Koeffizienten  $k_A, k_B, \dots$

Die Teilordnungen müssen mit Hilfe von Versuchen bestimmt werden!

Dazu ändert man die Stoffmengenkonzentration  $c$  nur eines einzigen Eduktes so, dass die Stoffmengenkonzentrationen der anderen Edukte konstant sind und keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben.

Dann bestimmt man welchen Einfluss unterschiedliche Stoffmengenkonzentrationen auf die Anfangsgeschwindigkeit  $v$  haben.

Man unterscheidet zwischen 3 verschiedenen Fällen (Ordnungen):

**0. Ordnung** Die Reaktionsgeschwindigkeit ist unabhängig von der Stoffmengenkonzentration:

$$v \sim c^0$$

**1. Ordnung** Die Reaktionsgeschwindigkeit ändert linear mit der Stoffmengenkonzentration:

$$v \sim c^1$$

**2. Ordnung** Die Reaktionsgeschwindigkeit ändert im Quadrat mit der Stoffmengenkonzentration:

$$v \sim c^2$$

**Fall 1**

Eine **Verdoppelung** oder eine andere Vervielfachung von  $c$  bringt **keine Veränderung** von  $v$  mit sich.

Die Reaktionsgeschwindigkeit  $v$  ist unabhängig von  $c$ .

Beobachtung			Schlussfolgerung
$c(A)$	$c(B)$	$RG$	
$c_1$	$c_2$	$v_1$	} $\Rightarrow v \sim c^0(A)$
$2 c_1$	$c_2$	$v_1$	
$3 c_1$	$c_2$	$v_1$	

Die Teilordnung in Bezug auf Edukt A beträgt 0.

**Fall 2**

Eine **Verdoppelung** oder eine andere Vervielfachung von  $c$  bringt eine **Verdoppelung** oder dieselbe Vervielfachung von  $v$  mit sich.

Die Reaktionsgeschwindigkeit  $v$  ist linear abhängig von  $c$ .

Beobachtung			Schlussfolgerung
$c(A)$	$c(B)$	$RG$	
$c_1$	$c_2$	$v_1$	} $\Rightarrow v \sim c^1(A)$
$2 c_1$	$c_2$	$2 v_1$	
$3 c_1$	$c_2$	$3 v_1$	

Die Teilordnung in Bezug auf Edukt A beträgt 1.

**Fall 3**

Eine **Verdoppelung** oder eine andere Vervielfachung von  $c$  bringt eine **Vervierfachung** oder dieselbe Vervielfachung<sup>2</sup> von  $v$  mit sich.

Die Reaktionsgeschwindigkeit  $v$  ist abhängig von  $c$  im Quadrat.

Beobachtung			Schlussfolgerung
$c(A)$	$c(B)$	$RG$	
$c_1$	$c_2$	$v_1$	} $\Rightarrow v \sim c^2(A)$
$2 c_1$	$c_2$	$4 v_1$	
$3 c_1$	$c_2$	$9 v_1$	

Die Teilordnung in Bezug auf Edukt A beträgt 2.

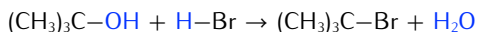
Für jedes der Edukte einer Reaktion wird dieser Vorgang durchgeführt bis alle Teilordnungen festgelegt sind. Dann kann man die Gesamtordnung berechnen und man kann das Geschwindigkeitsgesetz aufstellen und die Geschwindigkeitskonstante  $k$  bestimmen. Durch Einsetzen beliebiger Werte für die Stoffmengenkonzentrationen der Edukte kann nun die entsprechende Reaktionsgeschwindigkeit berechnet werden.

**Beispiele**

Bestimmen Sie jeweils die Teilordnungen, die Gesamtordnung sowie das Geschwindigkeitsgesetz.

Berechnen Sie dann jeweils die Geschwindigkeitskonstante  $k$  mit den Daten der ersten Versuchsreihe.

a. Reaktion zwischen *tert*-Butylalkohol  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OH}$  und Bromwasserstoff



Beobachtung		Schlussfolgerung
$c((\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OH})$	$c(\text{H}-\text{Br})$	$RG$
$c_1$	$c_2$	$v_1$
2 $c_1$	$c_2$	2 $v_1$
3 $c_1$	$c_2$	3 $v_1$
$c_1$	2 $c_2$	$v_1$
$c_1$	3 $c_2$	$v_1$

b. Reaktion zwischen Stickstoff(II)-oxid und Chlor zu Nitrosylchlorid (NOCl) in der Gasphase  
 $2 \text{NO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NOCl}(\text{g})$

Beobachtung		Schlussfolgerung
$c(\text{NO})$	$c(\text{Cl}_2)$	$RG$
$c_1$	$c_2$	$v_1$
2 $c_1$	$c_2$	4 $v_1$
3 $c_1$	$c_2$	9 $v_1$
$c_1$	2 $c_2$	2 $v_1$
$c_1$	3 $c_2$	3 $v_1$

**Aufgabe**

Bestimmen Sie für folgende Reaktionen die Teilordnungen sowie die Gesamtordnung (begründen Sie nachvollziehbar Ihre Resultate). Geben Sie dann jeweils das Geschwindigkeitsgesetz (Zeitgesetz) an. Berechnen Sie jeweils die Geschwindigkeitskonstante  $k$  mit den Daten der ersten Versuchsreihe. Berechnen Sie schlussendlich eventuell fehlende Werte. Geben Sie jeweils vollständige Berechnungswege an.

a.  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2 \text{I}^- \rightarrow 2 \text{SO}_4^{2-} + \text{I}_2$

Versuch	$c(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})$ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$c(\text{I}^-)$ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$v$ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
1	$2,50 \cdot 10^{-5}$	$7,50 \cdot 10^{-3}$	$1,22 \cdot 10^{-7}$
2	$3,75 \cdot 10^{-5}$	$7,50 \cdot 10^{-3}$	$1,83 \cdot 10^{-7}$
3	$3,75 \cdot 10^{-5}$	$1,88 \cdot 10^{-2}$	$4,58 \cdot 10^{-7}$

b.  $2 \text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4 \text{NO}_2 + \text{O}_2$

Versuch	$c(\text{N}_2\text{O}_5)$ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$v$ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
1	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$1,25 \cdot 10^{-5}$
2	$7,5 \cdot 10^{-3}$	$3,80 \cdot 10^{-5}$
3	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$7,55 \cdot 10^{-5}$

c.  $\text{BrO}_3^-(\text{aq}) + 5 \text{Br}^-(\text{aq}) + 6 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \rightarrow 3 \text{Br}_2(\text{aq}) + 9 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

Versuch	$c(\text{BrO}_3^-)$ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$c(\text{Br}^-)$ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$c(\text{H}_3\text{O}^+)$ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$v$ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
1	0,10	0,10	0,10	$1,2 \cdot 10^{-3}$
2	0,20	0,10	0,10	$2,4 \cdot 10^{-3}$
3	0,10	0,30	0,10	$3,6 \cdot 10^{-3}$
4	0,20	0,10	0,15	$5,4 \cdot 10^{-3}$

d.  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) + 3 \text{I}^-(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{I}_3^-(\text{aq})$

Versuch	$c(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})$ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$c(\text{I}_3^-)$ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$v$ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
1	0,15	0,21	1,14
2	0,22	0,21	1,70
3	0,22	0,12	0,98

e.  $2 \text{A} + 2 \text{B} \rightarrow 2 \text{C} + \text{D}_2$

Versuch	$c(\text{A})$ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$c(\text{B})$ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$v$ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
1	$10^{-3}$	$10^{-3}$	$10^{-3}$
2	$10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$
3	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$

f.  $\text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_3(\text{g}) \rightarrow \text{NO}_3(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$

Versuch	$c(\text{NO}_2)$ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$c(\text{O}_3)$ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$v$ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
1	0,21	0,70	6,3
2	0,21	1,39	12,5
3	0,38	0,70	11,4
4	0,66	0,18	?

g.  $2 \text{ICl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{I}_2 + 2 \text{HCl}$

Versuch	$c(\text{ICl})$ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$c(\text{H}_2)$ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$v$ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
1	1,5	1,5	$3,70 \cdot 10^{-7}$
2	3,0	1,5	$7,40 \cdot 10^{-7}$
3	3,0	4,5	$2,22 \cdot 10^{-6}$
4	4,7	2,7	?

**- Methode der Funktionen**

Für die Reaktion  $a A + b B \rightarrow \text{Produkte}$  gilt für die augenblickliche (momentane) Geschwindigkeit  $v$ :

$$v = -\frac{1}{a} \cdot \frac{dc(A)}{dt} = k_0 \cdot c^n(A) \cdot c^m(B)$$

Falls  $c(B)$  viel größer als  $c(A)$  ist, dann bleibt  $c(B)$  praktisch konstant während  $c(A)$  beständig abnimmt. Weil  $c(B)$  konstant ist kann sie in eine neue Geschwindigkeitskonstante  $k$  integriert werden:

$$k = k_0 \cdot c^m(B)$$

Für die augenblickliche (momentane) Geschwindigkeit  $v$  erhält man dann:

$$v = -\frac{1}{a} \cdot \frac{dc(A)}{dt} = k \cdot c^n(A)$$

Durch Integration (mathematische Rechenmethode) erhält man je nach Wert von  $n$  (Reaktionsordnung) folgende linearen Funktionen:

n	ARG	Lineare Funktion
		$y = a \cdot x + b$
0	$v = -\frac{dc(A)}{dt} = k$	$c(A) = -k \cdot t + c_0(A)$
1	$v = -\frac{dc(A)}{dt} = k \cdot c(A)$	$\ln(c(A)) = -k \cdot t + \ln(c_0(A))$
2	$v = -\frac{dc(A)}{dt} = k \cdot c^2(A)$	$\frac{1}{c(A)} = k \cdot t + \frac{1}{c_0(A)}$

Mit Hilfe eines Tabellenkalkulationsprogrammes stellt man die drei Geraden  $c = f(t)$ ,  $\ln(c) = f(t)$  und  $1/c = f(t)$  dar, fügt jeweils eine lineare Trendlinie ein und berechnet das Bestimmungsmaß  $R^2$ .

Der  $R^2$ -Wert liegt zwischen 0 und 1:

$R^2 = 0$  bedeutet, dass kein linearer Zusammenhang zwischen den y- und x-Werten der Daten besteht.

$R^2 = 1$  bedeutet, dass ein perfekter linearer

Zusammenhang zwischen den y- und x-Werten der Daten besteht. Die lineare Funktion stellt in diesem Fall perfekt den Zusammenhang zwischen den y- und x-Werten dar.

In der Praxis bestimmt man für welche lineare Funktion ( $n = 0, 1$  oder  $2$ ) das Bestimmungsmaß  $R^2$  sich am besten an 1 annähert. Die Trendlinie dessen  $R^2$ -Wert sich am Besten an 1 annähert, bestimmt die Funktion welche die Daten am Besten darstellt und somit auch die Reaktionsordnung.

**Aufgabe**

Das Molekül A reagiert mit B (Ethanol, Lösungsmittel) zu den Produkten.

Die Stoffmengenkonzentration von B bleibt während der Reaktion konstant (17,2 M) weil  $c(B)$  viel größer als die von A ist (Größenordnung:  $10^{-5}$  M).

Folgende Daten wurden aufgenommen:

Zeit (min)	0	10	31	67	100	133	178
$c(A) \cdot 10^{-5} \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1})$	2,11	1,98	1,76	1,33	1,16	0,956	0,743

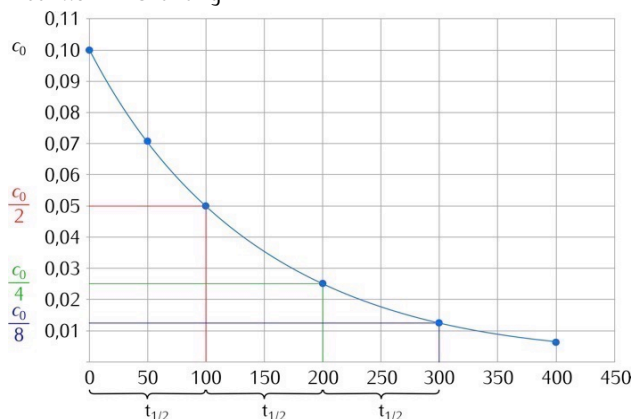
Bestimmen Sie die Reaktionsordnung mit Hilfe eines Tabellenkalkulationsprogrammes.

**- Die Halbwertszeit  $t_{1/2}$** 

Die Halbwertszeit einer Reaktion bezeichnet den Zeitraum in der die Anfangsstoffmengenkonzentration  $c_0$  eines Reaktanten bis zur Hälfte ( $c_0/2$ ) verringert wird.

**Beispiel**

Reaktion 1. Ordnung



Man stellt fest, dass bei einer Reaktion 1. Ordnung die Halbwertszeit  $t_{1/2}$  konstant ist. Dies kann man auch leicht nachweisen durch Einsetzen von  $c_0(A)/2$  in der Funktion 1. Ordnung:

$$\ln(c(A)) = -k \cdot t + \ln(c_0(A))$$

Für  $t = t_{1/2}$  ist  $c(A) = c_0(A)/2$  und man erhält:

$$\ln\left(\frac{c_0(A)}{2}\right) = -k \cdot t_{1/2} + \ln(c_0(A)) \quad \ln\left(\frac{a}{b}\right) = \ln(a) - \ln(b)$$

$$\ln(c_0(A)) - \ln(2) = -k \cdot t_{1/2} + \ln(c_0(A))$$

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

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

Für eine Reaktion 1. Ordnung ist die Halbwertszeit nicht von der Ausgangskonzentration abhängig. Kennt man die Halbwertszeit einer Reaktion 1. Ordnung, dann kann man die Geschwindigkeitskonstante  $k$  berechnen oder umgekehrt.

Für eine Reaktion 2. Ordnung ist die Halbwertszeit von der Ausgangskonzentration abhängig und ändert im Verlauf der Reaktion. Durch Einsetzen von  $c_0(A)/2$  in der Funktion 2. Ordnung erhält man:

$$\frac{1}{c(A)} = k \cdot t + \frac{1}{c_0(A)}$$

Für  $t = t_{1/2}$  ist  $c(A) = c_0(A)/2$  und man erhält:

$$\frac{2}{c_0(A)} = k \cdot t_{1/2} + \frac{1}{c_0(A)}$$

$$\frac{1}{c_0(A)} = k \cdot t_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k \cdot c_0(A)}$$

Die Halbwertszeit  $t_{1/2}$  ist von der Ausgangskonzentration  $c_0(A)$  abhängig.

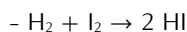
### C. Experimentelle Bestimmung des Geschwindigkeitsgesetzes und Reaktionsmechanismus

Chemische Reaktionen können in mehrere Elementarreaktionen aufgebrochen werden, um zu verstehen welche Bindungen aufgebrochen werden und welche Bindungen neu gebildet werden. Praktisch geht man so vor, dass man wahrscheinliche hypothetische Elementarreaktionen aufstellt und ihre Kinetik bestimmt. Dabei gelten zwei wichtige Regeln:

Regel 1: Nur Elementarreaktionen von denen man die Zwischenprodukte nachweisen kann werden berücksichtigt.

Regel 2: Nur langsame Reaktionen finden ihren Widerhall im Geschwindigkeitsgesetz.

#### Beispiele



Experimentell bestimmtes Geschwindigkeitsgesetz:

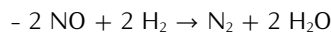
$$v = k \cdot c(\text{H}_2) \cdot c(\text{I}_2)$$

Hieraus ergeben sich folgende möglichen Reaktionsschritte:

⇒ 1 Molekül  $\text{H}_2$  und 1 Molekül  $\text{I}_2$  müssen mit der richtigen Geschwindigkeit und der richtigen Orientierung aufeinandertreffen

⇒ ein Zweierstoss ist notwendig und sehr wahrscheinlich

⇒ bimolekulare Reaktion, Gesamtordnung 2



Experimentell bestimmtes Geschwindigkeitsgesetz:

$$v = k \cdot c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{H}_2)$$

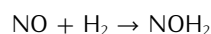
Hieraus ergeben sich folgende möglichen Reaktionsschritte:

(a) ⇒ 2 Moleküle NO und 1 Molekül  $\text{H}_2$  müssen mit der richtigen Geschwindigkeit und der richtigen Orientierung gleichzeitig aufeinandertreffen

⇒ ein **Dreierstoss** könnte dies theoretisch ermöglichen aber es ist **sehr unwahrscheinlich**, dass dieser Vorgang oft statt findet

(b) Aufteilung in hypothetische Elementarreaktionen\*:

1. Elementarreaktion:



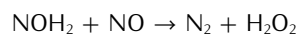
langsame Reaktion

Schlussfolgerung:

**Zweierstoss erforderlich, wahrscheinlich**

$v \sim c(\text{NO}); v \sim c(\text{H}_2)$  (weil langsame Reaktion)

2. Elementarreaktion:



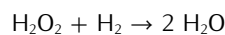
langsame Reaktion

Schlussfolgerung:

**Zweierstoss erforderlich, wahrscheinlich**

$v \sim c(\text{NO})$

3. Elementarreaktion:



schnelle Reaktion

Schlussfolgerung:

**Zweierstoss erforderlich, wahrscheinlich**

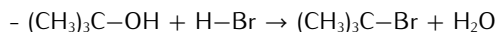
(keinen Einfluss auf das Geschwindigkeitsgesetz weil schnelle Reaktion)

⇒ Aus den Elementarreaktionen 1 ( $v \sim c(\text{NO}); v \sim c(\text{H}_2)$ ) und 2 ( $v \sim c(\text{NO})$ ) ergibt sich für das Geschwindigkeitsgesetz:

$$v = k \cdot c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{H}_2)$$

⇒ der **unwahrscheinliche Dreierstoss** (a) wird durch **drei wahrscheinliche Zweierstöße** (b) ersetzt

\*Um sicher zu sein, dass die hypothetischen Elementarreaktionen möglich sind, muss man die Zwischenprodukte nachweisen.



Experimentell bestimmtes Geschwindigkeitsgesetz:

$$v = k \cdot c((\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OH})$$

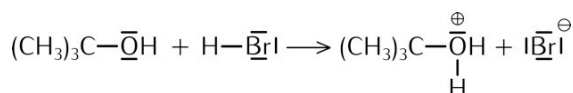
HBr kommt nicht im Geschwindigkeitsgesetz vor. Hieraus ergeben sich folgende möglichen Reaktionsschritte:

$\Rightarrow$  HBr reagiert in einer schnellen Elementarreaktion

$\Rightarrow$   $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$  muss an einer langsamen Elementarreaktion teilnehmen

Aufteilung in hypothetische Elementarreaktionen:

- 1. Elementarreaktion:



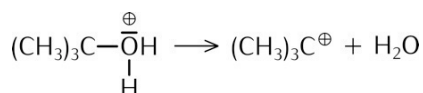
schnelle Reaktion

Schlussfolgerung:

Zweierstoss erforderlich, wahrscheinlich

(keinen Einfluss auf das Geschwindigkeitsgesetz weil schnelle Reaktion)

- 2. Elementarreaktion:



langsame Reaktion

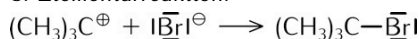
Schlussfolgerung:

Zersetzung, wahrscheinlich

$$v \sim c((\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OH}_2^+)$$

$$\Rightarrow v \sim c((\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OH})$$

- 3. Elementarreaktion:



schnelle Reaktion

Schlussfolgerung:

Zweierstoss erforderlich, wahrscheinlich

(keinen Einfluss auf das Geschwindigkeitsgesetz weil schnelle Reaktion)

Das Aufstellen von hypothetischen Elementarreaktionen mag auf den ersten Blick als willkürlich erscheinen, die Art der Elementarreaktionen orientiert sich aber an bekannten chemischen Reaktionen und sie sind durch experimentelle Daten begründet:

- So ist die 1. hypothetische Elementarreaktion eine Säure-Base-Reaktion, diese Protonenaustauschreaktionen gehen schnell vonstatten.
- Die 2. hypothetische Elementarreaktion, Abspaltung eines Teilchens, ist eine Reaktion welche langsamer

abläuft.

- Die 3. hypothetische Elementarreaktion, Bildung eines neutralen Teilchens aus geladenen Teilchen, ist oft energetisch begünstigt und läuft wieder schnell ab. Wie schon oben erwähnt, um sich zu vergewissern, dass die hypothetischen Elementarreaktionen möglich sind, muss man die Zwischenprodukte nachweisen. Erst ab diesem Punkt wird der Mechanismus als möglich betrachtet.

### Aufgabe

Für die Reaktion  $2 \text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO}_2(\text{g})$  hat man festgestellt, dass:

- (i)  $v$  sich verdoppelt wenn  $c(\text{O}_2)$  verdoppelt wird und
- (ii)  $v$  sich vervierfacht wenn  $c(\text{NO})$  verdoppelt wird.

Welcher Mechanismus (a.) oder (b.) passt? Begründen Sie Ihre Antwort.

a. Schritt 1: $\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{NO}_3$	Gleichgewicht, schnell
Schritt 2: $\text{NO} + \text{NO}_3 \rightarrow 2 \text{NO}_2$	langsam
b. Schritt 1: $2 \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_2$	langsam
Schritt 2: $\text{O}_2 + \text{N}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4$	langsam
Schritt 3: $\text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow 2 \text{NO}_2$	schnell



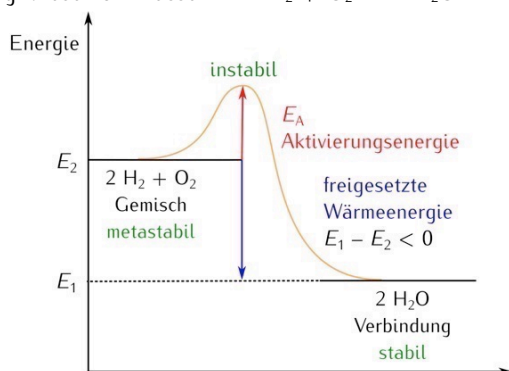
### c. Temperatur $\theta$

#### A. Aktivierungsenergie $E_A$ und entsprechende Geschwindigkeit $v_A$

Damit die Edukte einer Reaktion reagieren können, müssen sie unter anderem eine Mindestgeschwindigkeit  $v_A$  besitzen. Die kinetische Energie, welche dieser Geschwindigkeit  $v_A$  entspricht ist die Aktivierungsenergie  $E_A$ .

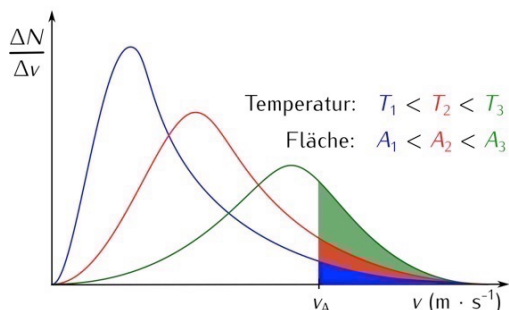
#### Beispiel

Synthese von Wasser  $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$



#### B. Maxwell-Boltzmann Verteilung

Maxwell und Boltzmann konnten nachweisen, dass die Anzahl der Teilchen, die eine Mindestgeschwindigkeit  $v_A$  überschreiten mit steigender Temperatur zunimmt:



$\Delta N / \Delta v$  Anzahl Teilchen pro Geschwindigkeitsintervall

Die Gesamtfläche A unter den 3 Kurven ist immer gleich (die Anzahl der Teilchen ändert nicht)

- $T_1, A_1$ beide klein, nur wenige Teilchen besitzen eine Geschwindigkeit $v \geq v_A$	Reaktion: langsam
- $T_2, A_2$ $T_1 > T_2, A_2 > A_1$ , mehr Teilchen besitzen eine Geschwindigkeit $v \geq v_A$	Reaktion: schnell
- $T_3, A_3$ $T_3 > T_2, A_3 > A_2$ , noch mehr Teilchen besitzen eine Geschwindigkeit $v \geq v_A$	Reaktion: sehr schnell

#### RGT-Regel (ReaktionsGeschwindigkeitsTemperatur-Regel)

Eine Erhöhung der Temperatur  $T$  um  $10^\circ\text{C}$  ( $\Delta T = 10^\circ\text{C}$ ) bedingt eine Verdoppelung der Reaktions-geschwindigkeit ( $v_1 = 2 \cdot v_0$ ).

#### Aufgabe

Um Energie zu sparen verringert man die Temperatur einer Reaktion von  $105^\circ\text{C}$  auf Raumtemperatur ( $23^\circ\text{C}$ ). Um welchen Faktor ändert die Reaktionsgeschwindigkeit ungefähr?

#### C. Die Arrhenius-Gleichung

Arrhenius fand, dass die Reaktionsgeschwindigkeit einer Gleichung maßgeblich durch drei Faktoren bestimmt wird.

- (1) der Anteil der Moleküle welche eine Geschwindigkeit  $v \geq v_A$  besitzen
- (2) die Anzahl der Stöße pro Sekunde zwischen den Edukten
- (3) dem Anteil der Stöße mit der richtigen Orientierung und der entsprechenden Energie

Diese Faktoren werden in der Arrhenius-Gleichung berücksichtigt:

$$k = A \cdot e^{\frac{E_A}{R \cdot T}}$$

$k$ : Geschwindigkeitskonstante

$A$ : Frequenzfaktor, temperaturabhängig, kann für kleine Temperaturdifferenzen als konstant angesehen werden

$e$ : Naturkonstante,  $e = 2.71828183...$  (Eulersche Zahl)

$E_A$ : Aktivierungsenergie (J)

$R$ : Gaskonstante,  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$T$ : absolute Temperatur (K)

Die Größen  $E_A$ ,  $R$  und  $T$  sind immer positiv, der Exponent  $-E_A/RT$  daher immer negativ. Je größer daher bei gegebener Temperatur die Aktivierungsenergie  $E_A$ , desto kleiner die Geschwindigkeitskonstante  $k$ . Die Arrhenius-Gleichung berücksichtigt den experimentell festgestellten Zusammenhang zwischen Aktivierungsenergie und Reaktionsgeschwindigkeit.

#### Aufgaben

1. Gültigkeitsbereich der RGT-Regel.

- a. Eine Reaktion besitzt bei  $300 \text{ K}$  eine Aktivierungsenergie von  $50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Berechnen Sie mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung um welchen Faktor die Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion ändert, wenn die Temperatur um  $10^\circ\text{C}$  erhöht wird.
- b. Eine Reaktion besitzt bei  $300 \text{ K}$  eine Aktivierungsenergie von  $100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Berechnen Sie mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung um welchen Faktor die Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion ändert, wenn die Temperatur um  $10^\circ\text{C}$  erhöht wird.

## 2. Bestimmung der Aktivierungsenergie einer Reaktion.

Für eine Reaktion wird für den Temperaturbereich von 0°C bis 25 °C das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten zu  $k_2 = 10 \cdot k_1$  bestimmt.

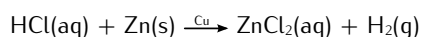
Berechnen Sie die Aktivierungsenergie mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung. (Hinweis:  $\ln(e^x) = x$ ).

## d. Katalyse

## Beispiele

## - Heterogene Katalyse

Katalysator und Edukte befinden sich in verschiedenen Phasen: Zu einem Gemisch aus Zink und Salzsäure gibt man eine geringe Menge Kupfer (man gibt etwas Kupfer(II)-sulfat zum Reaktionsgemisch,  $\text{Cu}^{2+}$  wird vom Zink zu Kupfer reduziert)

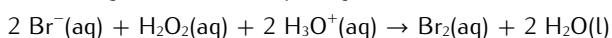


- Zink und Salzsäure werden verbraucht,
- die Reaktion verläuft schneller im Beisein von Cu,
- Cu bleibt unverändert zurück

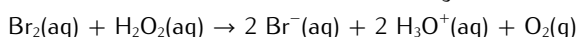
## - Homogene Katalyse

Der Katalysator und die Edukte befinden sich in der gleichen Phase:

Zersetzung von Wasserstoffperoxyd durch Bromid-Ionen



Das gebildete Brom (braun-rot verfärbte Lösung) reagiert weiter mit Wasserstoffperoxyd, es bildet sich Sauerstoff und es werden wieder Bromid-Ionen erzeugt:

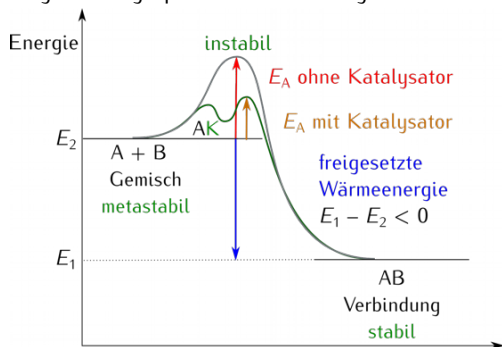


Am Reaktionsende wird das Restgemisch wieder farblos.

- Das Wasserstoffperoxyd wird verbraucht,
- die Reaktion verläuft schneller im Beisein von  $\text{Br}^-$ -Ionen,
- die Bromid-Ionen werden nicht verbraucht

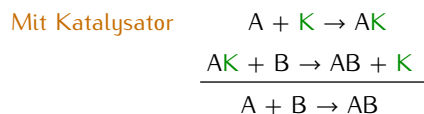
In beiden Fällen wird die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht. Die Katalysatoren liegen vor und nach der Reaktion gleich vor, sie werden nicht verbraucht.

Allgemeine graphische Darstellung:



Ohne Katalysator:  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{AB}$

Nachdem die Aktivierungsenergie  $E_A$  an die Edukte A und B geliefert wurde, reagieren diese zum Produkt AB.



Das Edukt A reagiert mit dem Katalysator K zu einer Zwischenverbindung AK. AK reagiert dann mit B zum Produkt AB und dem unveränderten Katalysator K.

Insgesamt muss die geringere Aktivierungsenergie  $E_A$  geliefert werden.

In beiden Fällen bleibt die freigesetzte Wärmeenergie unverändert.

## Schlussfolgerung

- Ein Katalysator verringert die Aktivierungsenergie einer chemischen Reaktion und erhöht damit die Geschwindigkeit der Reaktion.
- Ein Katalysator wird bei einer Reaktion nicht verbraucht, deshalb genügen schon geringe Mengen um eine Reaktion zu beschleunigen. Aus diesem Grund wird der Katalysator auch über den Reaktionspfad geschrieben.
- Ein Katalysator hat keinen Einfluss darauf ob eine Reaktion spontan abläuft oder nicht, ein Katalysator kann nur eine spontane Reaktion beschleunigen.
- Bei der heterogenen Katalyse liegen die Edukte und der Katalysator in verschiedenen Phasen vor, Beispiel: Synthese von Ammoniak aus Elementen mit Hilfe von Metallen (Katalysator).
- Bei der homogenen Katalyse liegen die Edukte und der Katalysator in derselben Phase vor, Beispiel: die thermische Zersetzung der Ameisensäure mit Hilfe von Schwefelsäure (Katalysator).

## Aufgabe

Ein Stück Magnesiumband reagiert bei einer bestimmten Temperatur mit verdünnter Salzsäure. Es wird:

- Magnesiumgries verwendet,
- die Temperatur verringert,
- die Stoffmengenkonzentration der Säure verringert,
- das Volumen des Reaktionsgemisches durch Zugabe von destilliertem Wasser vergrößert.

Geben Sie die Reaktionsgleichung mit den Aggregatzuständen an und erklären Sie, welchen Einfluss die jeweilige Veränderung auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat.

### III. Elektrochemie

#### 1. Wiederholungen

##### 1.1. Oxidation/Reduktion als Elektronenübergänge

###### Beispiel

Reaktion von Magnesium mit Brom

Globale Gleichung:  $\text{Mg(s)} + \text{Br}_2(\text{l}) \rightarrow \text{MgBr}_2(\text{s})$

Ionengleichung:  $\text{Mg(s)} + \text{Br}_2(\text{l}) \rightarrow \text{Mg}^{2+}(\text{Br}^-)_2(\text{s})$

Interpretation auf Elektronenebene: (OxZ, Oxidationszahl)

0	II	$\Delta\text{OxZ} > 0$
$2 \text{ Mg} \rightleftharpoons 2 \text{ Mg}^{2+} + 4 \text{ e}^-$	$\text{e}^-$ -Abgabe	<b>Oxidation</b>
Red1	Ox1	
0	-II	$\Delta\text{OxZ} < 0$
$\text{Br}_2 + 2 \text{ e}^- \rightleftharpoons 2 \text{ Br}^-$	$\text{e}^-$ -Aufnahme	<b>Reduktion</b>
Ox2	Red2	
$2 \text{ Mg} + \text{Br}_2 \rightarrow 2 \text{ Mg}^{2+} + 2 \text{ Br}^-$ $\text{e}^-$ -Austausch <b>Redoxr.</b>		

An der Redoxreaktion (**Redoxr.**) sind die beiden Redoxpaare  $\text{Mg/Mg}^{2+}$  und  $\text{Br}^-/\text{Br}_2$  beteiligt.

Allgemein: Bestimmung von Oxidation und Reduktion

Oxidation  $\text{e}^-$ -Abgabe  $\Delta\text{OxZ} > 0$

Reduktion  $\text{e}^-$ -Aufnahme  $\Delta\text{OxZ} < 0$

$\text{RedM1} \rightleftharpoons \text{OxM1} + n \text{ e}^-$	$\cdot m \text{ e}^-$ -Abgabe Oxidation
$\text{OxM2} + m \text{ e}^- \rightleftharpoons \text{RedM2}$	$\cdot n \text{ e}^-$ -Aufnahme Reduktion
$m \text{ RedM1} + n \text{ OxM2} \rightarrow m \text{ OxM1} + n \text{ RedM2}$ $\text{e}^-$ -Austausch Redoxr.	

Bei einer **spontan verlaufenden Redoxreaktion** zwischen zwei korrespondierenden Redoxpaaren Red1/OxM1 und Red2/OxM2, gibt **das stärkste Reduktionsmittel** (hier Red1)  $\text{e}^-$  ab (Elektronendonator). Das stärkste Oxidationsmittel (hier Ox2) nimmt  $\text{e}^-$  auf (Elektronenakzeptor). Dabei wird das Reduktionsmittel Red1 zu Ox1 oxidiert und das Oxidationsmittel Ox2 zu Red2 reduziert. **Red1 ist ein stärkeres Reduktionsmittel als Red2 und Ox2 ist ein stärkeres Oxidationsmittel als Ox1.**

Korrespondierende Redoxpaare werden nach Stärke in Tabellen erfasst. Redox Tabellen sind entweder nach dem Schema  $\text{Ox} + n \text{ e}^- \rightarrow \text{Red}$  oder nach dem Schema  $\text{Red} \rightarrow \text{Ox} + n \text{ e}^-$  aufgebaut.

Das stärkste Oxidationsmittel (OxM, meistens  $\text{F}_2$ ) erkennt man am höchsten Standardpotential, das schwächste

korrespondierende Reduktionsmittel (RedM, in diesem Fall  $\text{F}^-$ ) ebenfalls.

Das stärkste Reduktionsmittel (RedM, meistens Li) erkennt man am geringsten Standardpotential, das schwächste korrespondierende Oxidationsmittel (OxM, in diesem Fall  $\text{Li}^+$ ) ebenfalls.

Reduktionsmittel $\uparrow$	<b>Red2/Ox2</b>	$\downarrow$ Oxidationsmittel
wird stärker $\uparrow$	<b>Red1/Ox1</b>	$\downarrow$ wird stärker
<b>spontane Redoxr.</b>		

##### 1.2. Oxidationszahlen

###### Aufgaben

1. Bestimmen Sie jeweils die Oxidationszahlen mit Hilfe der sequentiellen Regeln:

a. $\text{AlF}_3$	b. $\text{CaH}_2$	c. $\text{C}_2\text{H}_4$	d. $\text{CCl}_4$	e. $\text{CO}_3^{2-}$
f. $\text{HPO}_4^{2-}$	g. $\text{CH}_2\text{O}$	h. $\text{HClO}$	i. $\text{NH}_3$	j. $\text{NH}_4\text{NO}_3$
k. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	l. $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$			

2. Bestimmen Sie die Oxidationszahlen aller Atome in folgenden Verbindungen mit Hilfe der Elektronegativitäten.

a.	b.	c.
d.	e.	f.
g.	h.	

Mit Hilfe der Oxidationszahlen kann man leicht bestimmen ob eine Redoxreaktion vorhanden ist oder nicht: stellt man keine Änderung der Oxidationszahlen fest, so ist keine Redoxreaktion vorhanden.

###### Aufgabe

Stellen Sie die Gleichungen für folgende Reaktionen auf und bestimmen Sie, ob es sich um Redoxreaktionen handelt.

a. Eisen(III)-oxid reagiert mit Salzsäure zu Eisen(III)-chlorid und Wasser.

b. Eisen(III)-oxid reagiert mit Kohlenstoffmonoxid zu Eisen und Kohlenstoffdioxid.

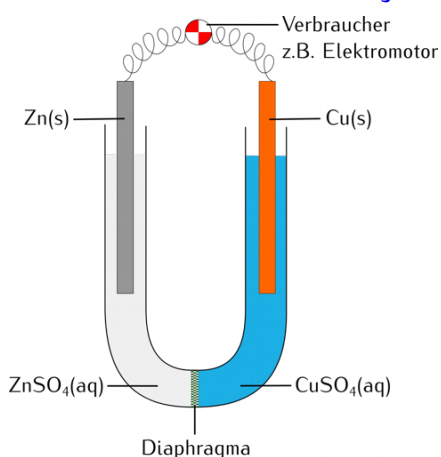
### 1.3. Aufstellen von Redoxsystemen

#### Aufgaben

1. Reaktion von Kaliumpermanganat mit Salzsäure: es werden Chlorgas und Mangan(II)-Ionen gebildet.
2. Reaktion von Salpetersäure mit Kupfer: es werden Stickstoffmonoxid und Kupfer(II)-Ionen gebildet
3. Reaktion von Kaliumpermanganat mit Natriumnitrit in stark saurer Lösung: es werden Mangan(II)- und Nitrat-Ionen gebildet.
4. a. Disproportionierung: Das Edukt ist sowohl Oxidations- wie auch Reduktionsmittel. Stellen Sie das Redoxsystem von Chlor zu Natriumchlorid und Natriumhypochlorid (NaClO) in alkalischer Lösung auf.  
b. Symproportionierung: Das Oxidationsprodukt ist gleich dem Reduktionsprodukt. Stellen Sie das Redoxsystem von Ammoniumchlorid und Natriumnitrit zu Stickstoff in saurer Lösung auf.

## 2. Das Daniell-Element

### 2.1. Versuchsaufbau und Redoxgleichungen



Ein Zinkstab taucht in eine 1M Zinksulfat-Lösung, ein Kupferstab taucht in eine 1M Kupfer(II)-sulfat-Lösung. Das Diaphragma (poröse Trennwand) verhindert ein schnelles Vermischen der Lösungen. Ein Verbraucher wie ein Elektromotor kann betrieben werden.

Es fließt Strom, es findet eine **spontane Redoxreaktion** statt  
 $\text{Zn}/\text{Cu}^{2+}$   
 $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$

Ox	A	⊖-Pol	$\text{Zn(s)} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$
Red	K	⊕-Pol	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu(s)}$
$\text{Zn(s)} + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu(s)}$			

(Ox, Oxidation; Red, Reduktion; A, Anode; K, Kathode)

- Vereinfachte Schreibweise

Um die galvanische Zelle zu beschreiben, wird folgende Kurzschreibweise benutzt :

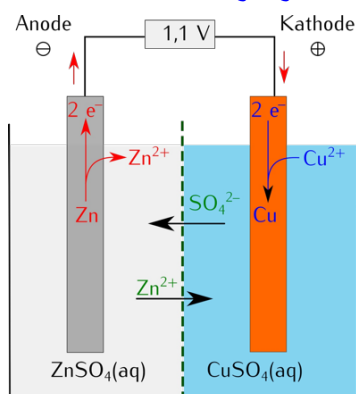
$\text{Zn} / \text{ZnSO}_4 (c=1\text{M}) // \text{CuSO}_4 (c=1\text{M}) / \text{Cu}$			
Elektrode	Elektrolyt-	Elektrolyt-	Elektrode
Anode	lösung	lösung	Kathode
⊖-Pol			⊕-Pol

Bedeutung der Schrägstriche:

/ Phasengrenze (hier Anode, (s))/(aq); Kathode, (aq)/(s))

// Diaphragma

### 2.2. Chemische Vorgänge



Anode ⊖ Oxidation  $\text{Zn(s)} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$   
 $\Rightarrow$  1  $\text{Zn}^{2+}$ -Teilchen links zuviel in Lösung  
 $\Rightarrow$  Ladungsausgleich: 1  $\text{SO}_4^{2-}$ -Teilchen wandert nach links  
 $\Rightarrow$  1  $\text{Cu}^{2+}$ -Teilchen rechts zuviel in Lösung

aber an der

Kathode ⊕ Reduktion  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu(s)}$   
 $\Rightarrow$  Ladungsausgleich: 1  $\text{Zn}^{2+}$ -Teilchen wandert nach rechts

Die Reaktion ist beendet, entweder wenn:

- die Zn-Elektrode aufgebraucht ist, oder
- die  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen alle aufgebraucht sind

### 2.3. Lösungstension

Die Lösungstension beschreibt die Fähigkeit der Metalle in wässriger Lösung Metall-Ionen (Kationen) zu bilden. Die Lösungstension ist von Metall zu Metall verschieden. Durch die Elektronen die auf dem Metall zurück bleiben erhält das Metall eine negative Ladung. Wenn diese  $\text{e}^-$  nicht abfließen können, dann bildet sich ein dynamisches Gleichgewicht zwischen dem Metall und den Kationen die sich in Lösung befinden: man spricht von einer Doppelschicht aus Ionen und Elektronen. Da es sich um

ein Gleichgewicht handelt ist diese Doppelschicht nicht völlig starr sondern diffus (an der Grenze zwischen dem Metall und der Lösung bildet sich ein elektrisches Feld).

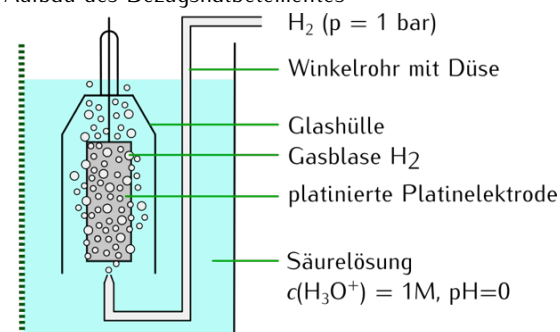
### Beispiel der Daniell-Zelle

Zink setzt in Lösung viel mehr Ionen frei als Kupfer, der Elektronendruck ist auf dem Zink viel höher als auf dem Kupfer. Verbindet man beide Elektroden im Daniell-Element, dann fließen die  $e^-$  vom Zink zum Kupfer (vom Ort höheren Elektronendrucks zum Ort niedrigeren Elektronendrucks): es werden  $Zn^{2+}$ -Ionen gebildet, auf dem Kupferblech reagieren  $Cu^{2+}$ -Ionen mit den  $e^-$  zu Kupfer.

## 3. Standardpotential und elektrochemische Spannungsreihe

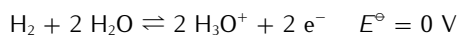
### 3.1. Standardpotential

Aufbau des Bezugshalbelementes



Nach internationaler Übereinkunft nimmt man als Bezugsselement eine Platinelektrode, deren Oberfläche durch aufgebracht, fein verteiltes Platin stark vergrößert ist. Diese platiniierte Platinelektrode taucht unter Standardbedingungen ( $\theta = 25^\circ\text{C}$ ) in eine Lösung der Oxoniumionenkonzentration  $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 1 \text{ mol L}^{-1}$  ( $\text{pH} = 0$ ) und wird von Wasserstoff unter einem Druck von  $p = 1013 \text{ hPa}$  umspült.

Reaktion im Bezugshalbelement (Referenzelektrode)



Die Spannung zwischen einem Halbelement unter Standardbedingungen und dem Bezugshalbelement (Standardwasserstoffelektrode) heißt Standardredoxpotential, kurz Standardpotential.

Standardpotentiale werden mit dem Symbol  $E^\circ$  gekennzeichnet und in Volt angegeben. Das Standardpotential des Bezugshalbelementes beträgt 0 Volt.

### 3.2. Elektrochemische Spannungsreihe

	↑	Red	$\rightleftharpoons$	Ox + n $e^-$	↓
	↑	Li	$\rightleftharpoons$	$\text{Li}^+ + e^-$	↓
RedM	↑				OxM
wird	↑				↓
stärker	↑	$\text{H}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons$	$2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 e^-$	↓
	↑				↓
	↑	$2 \text{F}^-$	$\rightleftharpoons$	$\text{F}_2 + 2 e^-$	↓

Spontane und nicht spontane Redoxreaktion: (OxM: Oxidationsmittel; RedM: Reduktionsmittel)

Redoxpaare so anschreiben, dass  $E^\circ_1 > E^\circ_2$

Redoxpaar 1 Red1/Ox1  $E^\circ_1$

Redoxpaar 2 Red2/Ox2  $E^\circ_2$

$\Rightarrow$  Ox2 ist ein stärkeres OxM als Ox1

$\Rightarrow$  Red1 ist ein stärkeres RedM als Red2

$\Rightarrow$  Die Redoxreaktion  $\text{Ox2} + \text{Red1} \rightarrow \text{Red2} + \text{Ox1}$

verläuft exergonisch (spontan)

Die Umkehrreaktion  $\text{Red2} + \text{Ox1} \rightarrow \text{Ox2} + \text{Red1}$

verläuft endergonisch (nicht spontan)

Das stärkste Oxidationsmittel Ox2 reagiert spontan mit dem stärksten Reduktionsmittel Red1.

### Begrenzungen

Die elektrochemische Spannungsreihe gibt an, ob eine Redoxreaktion theoretisch möglich ist, in der Praxis können verschiedene Faktoren die Reaktion aber stark verlangsamen oder sogar verhindern:

- Passivierung: Überzug der Elektrode mit einer Oxidationsschicht, welche das darunterliegende Metall schützt. Beispiel: Passivierung von Blei bei der Reaktion mit Salzsäure.
- Die Redoxreaktion läuft in alkalischer, neutraler oder leicht saurer Lösung anstatt bei  $\text{pH} = 0$  ab. Beispiele:  $\text{NO}_3^-$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  reagieren nur in stark saurer Lösung.

### 3.3. Aussagen aus der Spannungsreihe

- Alkalimetalle sind sehr starke Reduktionsmittel, die korrespondierenden Ionen sind extrem schwache Oxidationsmittel.
- Die Edelmetalle sind schwache Reduktionsmittel, die korrespondierenden Ionen sind daher starke Oxidationsmittel.
- Die Halogene Brom, Chlor und Fluor gehören zu den stärksten Oxidationsmitteln, die korrespondierenden Ionen sind daher schwache Reduktionsmittel.

- Je stärker ein Reduktionsmittel, umso schwächer sein korrespondierendes Oxidationsmittel.  
 Je stärker ein Oxidationsmittel, umso schwächer sein korrespondierendes Reduktionsmittel.

### 3.4. Spannung einer galvanischen Zelle

$$\Delta E^\circ = E^\circ(\text{Kathode}) - E^\circ(\text{Anode}) \text{ (in Volt, V)}$$

#### Beispiel



Anode

Kathode

⊖-Pol

⊕-Pol

$$\Delta E^\circ = E^\circ(\text{Kathode}) - E^\circ(\text{Anode}) = 0,80 \text{ V} - 0,34 \text{ V} \\ = 0,46 \text{ V}$$

Für **spontan** verlaufende Redoxreaktionen ist  $\Delta E^\circ > 0$ .

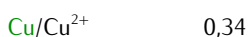
Für **nicht spontan** verlaufende Redoxreaktionen ist  $\Delta E^\circ \leq 0$ .

### 3.5. Lösungsmethode für die Aufgaben

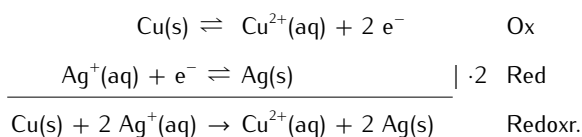
- (1) Vorhandene Teilchen angeben:
- (2) Redoxpaare anschreiben
- (3) vorhandene Teilchen unterstreichen
- (4) **Beschränkungen erkennen**
- (5) **Spontane Redoxreaktion bestimmen falls möglich**

#### Beispiel 1

Kupferblech in Silbernitratlösung

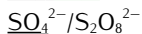
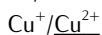
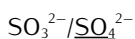
Vorhandene Teilchen: Cu, Ag<sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>

Ag<sup>+</sup>: stärkstes OxM, Cu: stärkstes RedM, **spontane Redoxr.**

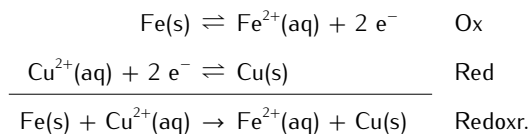


#### Beispiel 2

Eisenblech in Kupfersulfatlösung

Vorhandene Teilchen: Fe, Cu<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

Cu<sup>2+</sup>: stärkstes OxM, Fe: stärkstes RedM, **spontane Redoxr.**



#### Aufgaben

1. Untersuchen Sie anhand der elektrochemischen Spannungsreihe, welche Reaktionen ablaufen können, und formulieren Sie die entsprechenden Redoxgleichungen.

- a. Schwefelwasserstoff wird in eine wässrige Lösung von Iod eingeleitet
- b. Brom wird in eine wässrige Lösung von Natriumchlorid gegeben
- c. Zink taucht in eine Silbernitrat-Lösung
- d. Zinn taucht in eine Eisen(II)-sulfat-Lösung
- e. Kupfer taucht in eine Eisen(III)-chlorid-Lösung
- f. Iod wird zu einer wässrigen Natriumiodat-Lösung gegeben

g. Salzsäure wird zu Kaliumpermanganat gegeben, es entstehen unter Anderem Mangan(II)-Ionen

2. Berechnen Sie aus der elektrochemischen Spannungsreihe die Spannungen der folgenden galvanischen Elementen.

- a. Pb/Pb<sup>2+</sup>//Cu<sup>2+</sup>/Cu
- b. Cd/Cd<sup>2+</sup>//Br<sup>-</sup>/Br<sub>2</sub>/Pt
- c. Pb/Pb<sup>2+</sup>//Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>/Pt
- d. Ag/Ag<sup>+</sup>//Au<sup>3+</sup>/Au





## b. Der Bleiakkumulator, ein Sekundärelement

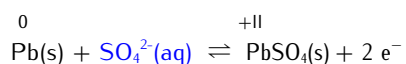
### - Aufbau des Bleiakkumulators

Zwei Sätze von parallel geschalteten Gitterplatten bilden einen Plattenblock, der in Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $w = 38\%$ ;  $\rho = 1,28 \text{ g/mL}$ ;  $\theta = 20^\circ\text{C}$ ) taucht.

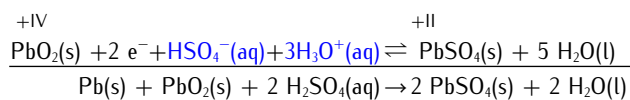
Die Platten des ersten Satzes sind mit fein verteiltem Blei, die Platten des zweiten Satzes mit Blei(IV)-oxid gefüllt.

- Entladung des Bleiakkumulators: an beiden Elektroden entsteht das schwer lösliche Blei(II)-sulfat (Überzug auf den Elektroden und Bodensatz)

Anode Oxidation  $\ominus$ -Pol:



Kathode Reduktion  $\oplus$ -Pol:



$\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{HSO}_4^-(\text{aq}) + 3\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$  entspricht  $2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

weil  $\text{HSO}_4^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$  entspricht  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

und  $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 2 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$  entspricht  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

Während des Entladens wird die Schwefelsäure verbraucht:

$n(\text{H}_2\text{SO}_4)$  wird kleiner,  $\Rightarrow m(\text{H}_2\text{SO}_4)$  wird kleiner,

$\Rightarrow \rho(\text{H}_2\text{SO}_4)$  wird kleiner, das Volumen praktisch konstant bleibt

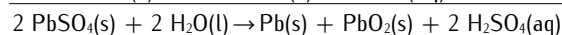
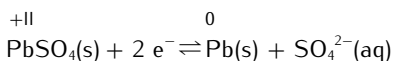
$\Rightarrow$  man kann den Ladungszustand mittels der Dichte von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ermitteln.

- Laden des Bleiakkumulators: aus Blei(II)-sulfat wird wieder eine Blei- und eine Blei(IV)-oxid-Elektrode aufgebaut:

Anode Oxidation  $\oplus$ -Pol

$\overset{+II}{\text{PbSO}_4(\text{s})} \rightleftharpoons \overset{+IV}{\text{PbO}_2(\text{s})} + 2 \text{e}^- + \text{HSO}_4^-(\text{aq}) + 3\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$

Kathode Reduktion  $\ominus$ -Pol



Während des Ladens wird Schwefelsäure hergestellt und Blei(II)-sulfat verbraucht:

$m(\text{H}_2\text{SO}_4)$  wird größer,  $n(\text{H}_2\text{SO}_4)$  wird kleiner,

$\Rightarrow \rho(\text{H}_2\text{SO}_4)$  wird größer, da das Volumen praktisch konstant bleibt

$\text{Pb/PbSO}_4 \quad -0,36 \text{ V}$

$\text{H}_2/\text{H}_3\text{O}^+ \quad 0 \text{ V}$  Aktivierungsenergie für die Bildung

$\text{PbSO}_4/\text{PbO}_2 \quad 1,69 \text{ V}$  von  $\text{H}_2$  sehr hoch

$\Rightarrow$  die Elektrolyse ist nur wegen der hohen Aktivierungsenergie zur Bildung von Wasserstoff möglich

Das Ende des Ladevorganges ( $n(\text{PbSO}_4) = 0$ ) erkennt man am Gasen des Akkus: wenn das Blei(II)-sulfat aufgebraucht ist, bildet sich an der Kathode  $\text{H}_2$  und an der Anode  $\text{O}_2$  (Elektrolyse des Wassers).

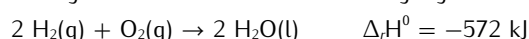
## 5.2. Die Brennstoffzelle

Eine Brennstoffzelle ist ein galvanisches Element, bei dem das Reduktionsmittel ("Brennstoff") und das Oxidationsmittel kontinuierlich von außen zugeführt werden.

### Beispiel

Die Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzelle

$\text{H}_2$  ist der Brennstoff,  $\text{O}_2$  ist das Oxidationsmittel, die Knallgasreaktion wird zur Stromerzeugung benutzt:



In der Brennstoffzelle wird elektrische Energie anstatt Wärme gebildet.

### - Aufbau der Brennstoffzelle

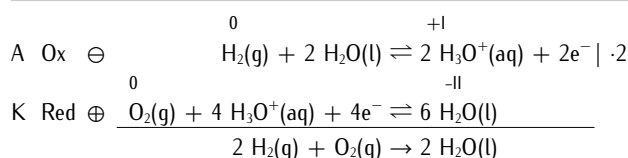
Anode  $\text{H}_2$  und inerte Elektrode\*

Kathode  $\text{O}_2$  und inerte Elektrode\*

Elektrolytlösung Kaliumnitrat ( $\text{KNO}_3$ )

\*palladierte Nickeldrahtnetze (Palladium Pd wirkt als Katalysator)

### - Vorgänge an den Elektroden



### Aufgaben

1. a. Geben Sie die chemische Formel und den Namen des Reinstoffes an, welches an beiden Elektroden des Bleiakkus beim Entladen entsteht.

b. Beim Aufladen des Bleiakkus entsteht ein grauer und ein brauner Reinstoff. Geben Sie die chemische Formel und den Namen des jeweiligen Reinstoffes an.

2. Beschreiben Sie die Vorgänge welche an den Elektroden beim Gasen des Bleiakkus ablaufen und geben Sie die Gesamtgleichung an.

3. In einer Brennstoffzelle wird Natronlauge als Elektrolytlösung benutzt. Beschreiben Sie die Vorgänge welche an den Elektroden ablaufen und geben Sie die Gesamtgleichung an.



## 6. Elektrochemische Korrosion

Unter dem Begriff Korrosion versteht man die Zerstörung der Oberfläche eines Metalls durch chemische Reaktion mit seiner Umgebung (Beim Eisen spricht man auch von Rosten).

Man unterscheidet zwischen:

-Flächenkorrosion	nahezu gleichmäßige Korrosion auf der gesamten Metalloberfläche
-Lochkorrosion	Korrosion die auf einem kleinen Oberflächenbereich stattfindet (Lochfraß)
-Risskorrosion	in Stahlkonstruktionen oder Leitungsrohren (gefährlich weil von außen nicht sichtbar)

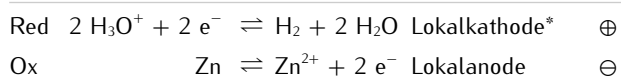
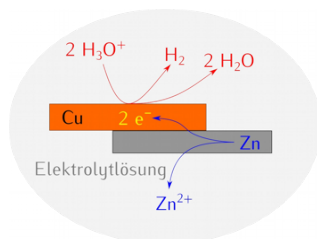
### 6.1. Korrosion durch Bildung von Lokalelementen

#### Beispiel 1

1. Ein Zinkstab wird in eine verdünnte Säure getaucht  
⇒ H<sub>2</sub>-Gasentwicklung und Bildung von Zn<sup>2+</sup>-Ionen
2. Der Zinkstab wird mit einem Kupferstab berührt  
⇒ viel heftigere H<sub>2</sub>-Gasentwicklung vor allem am edleren Kupferstab und Bildung von Zn<sup>2+</sup>-Ionen  
Das Reaktionsgemisch bleibt farblos  
⇒ Die Bildung von Cu<sup>2+</sup>-Ionen kann ausgeschlossen werden (sonst blaue Verfärbung)

#### Erklärung

Die Oxidation am Zinkstab ( $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$ ) und die Reduktion an der Oberfläche des Kupferstabs ( $\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{H}_2$ ) laufen an räumlich getrennten Stellen ab: da die beiden Metalle sich berühren und die Kontaktfläche von Elektrolytlösung umgeben ist, entsteht auf kleinstem Raum ein kurzgeschlossenes galvanisches Element, Lokalelement oder Kontaktelement.



\*Kupferoberfläche

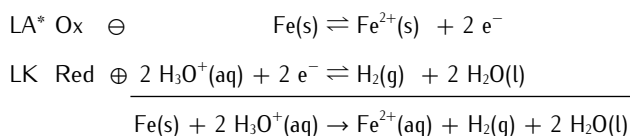
Die heftigere H<sub>2</sub>-Gasentwicklung am edleren Metall ist bedingt durch die Spannung des Lokalelementes: dadurch entsteht ein Elektronenfluß vom unedleren Metall

(Lokalanode, hier Zink) zum edleren Metall (Lokalkathode, hier Kupfer) an dessen Oberfläche die Reduktion von H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> zu H<sub>2</sub> stattfindet.

#### Beispiel 2

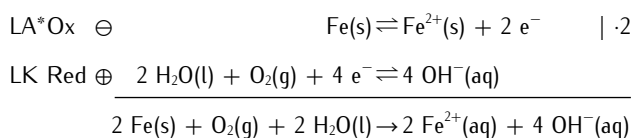
Rosten von Eisen (Eisen enthält geringe Mengen an edleren Metallen)

1. Säurekorrosion (überwiegend in sauren Lösungen bei Sauerstoffmangel)

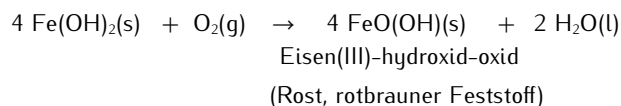
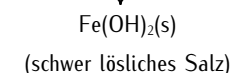


LA, Lokalanode; LK, Lokalkathode; \*an der Oberfläche des edleren Metalles

2. Sauerstoffkorrosion (in neutralen oder alkalischen Lösungen bei Sauerstoffzutritt)



LA, Lokalanode; LK, Lokalkathode; \*an der Oberfläche des edleren Metalles



Die Rostschicht ist spröde, porös und leitfähig, das darunterliegende Eisen wird nicht vor weiterer Korrosion geschützt.

In Anwesenheit von Salzen (Elektrolyte) wird die Korrosion beschleunigt: die Salze erhöhen die Leitfähigkeit und wirken katalytisch.

#### Aufgabe

Formulieren Sie für die Reaktion von Eisen mit Salzsäure und mit Salpetersäure die Teilgleichungen für Oxidation und Reduktion.

### 6.2. Korrosionsschutz beim Eisen

#### a. Oberflächenschutzschichten ("passiver Korrosionsschutz")

- Schutz durch einen dünnen fest haftenden Überzug eines unedleren Metalls welches schneller als Eisen korrodiert und so eine schützende Oxidschicht bildet.
- Schutz durch einen dünnen fest haftenden Überzug eines edleren Metalls welches korrosionsbeständiger als Eisen ist und deshalb die Eisenoberfläche vor Wasser und Luft

schützt. Wird der Überzug aber beschädigt, so korrodiert Eisen durch Bildung von Lokalelementen rascher als ungeschütztes Eisen.

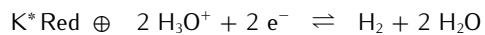
- Anbringen der Überzüge durch:

- |                    |   |
|--------------------|---|
| (1) Galvanisieren  | elektrolytisches Abscheiden an der Kathode<br>(Vergolden, Verchromen, Verzinken).   |
| (2) Schmelztauchen | Tauchen des Werkstücks in eine Schmelze des Überzugsmetalls ("Feuerverzinken").<br>Die Schichten sind wesentlich dicker als beim Galvanisieren.   |
| (3) Anstreichen    | Schichten aus $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ , farblos<br>Schichten aus $\text{ZnCrO}_4$ , gelb<br>Schichten aus $\text{Pb}_3\text{O}_4$ (Mennige), rot<br>Lacke, Kunststoffpulver oder Email |

#### b. Kathodischer Korrosionsschutz ("aktiver Korrosionsschutz")

- Eisenkonstruktionen werden mit auswechselbaren Elektroden aus Magnesiumlegierungen oder Zink leitend verbunden. Magnesium ist ein viel stärkeres Reduktionsmittel als Eisen:

⇒ Eisen bildet die Kathode, das Magnesium bildet eine sich auflösende Anode, die  $e^-$  fließen vom Magnesium (Schutz- oder Opferanode) zum edleren Eisen wo  $\text{H}_3\text{O}^+$  zu  $\text{H}_2$  reduziert wird.



\*an der Oberfläche des Eisens

- Alternativ können die  $e^-$  auch vom Minuspol einer Gleichspannungsquelle ("Fremdstromanlage") geliefert werden. Als Anode wird dann Graphit oder Gusseisen verwendet.

## IV. Das Orbitalmodell

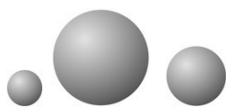
### 1. Atommodelle

Im Laufe der Zeit haben die Atommodelle immer wieder geändert um neuen Erkenntnissen Rechnung zu tragen.

#### 1.1. Demokrit (4. Jahrhundert v. Chr.) und Leukipp

Demokrit (griechischer Philosoph, Schüler von Leukipp) war der Ansicht, dass die Materie aus kleinsten Teilchen aufgebaut ist, die nicht weiter zerteilbar sind: den Atomen (von "atomos" = griechisch für unteilbar). Nach Demokrit unterscheiden sich die Atome durch ihre Gestalt und ihre Größe. Demokrit führte aber keine Versuche durch (im Gegensatz zu Naturwissenschaftlern) um die Richtigkeit seiner Behauptung zu belegen.

#### 1.2. John Dalton (1808)



Dalton griff die Idee von Demokrit wieder auf und vervollständigte sie (Atommodell nach Dalton).

- Die Atome sind die kleinsten Bausteine der Stoffe.
- Die Atome sind kugelförmig, unveränderlich und unteilbar.
- Jedes chemische Element besteht aus einer bestimmten Atomart.
- Die Atome der einzelnen Atomarten unterscheiden sich durch ihre Größe und ihre Masse.
- Bei chemischen Reaktionen kommt es zu einer Umgruppierung von Atomen.

Mit diesem Atommodell konnte John Dalton das Gesetz von der Erhaltung der Masse erklären und die Zusammensetzung von Verbindungen (Salzen und Molekülen) aus Atomen aus experimentellen Daten deuten.

#### 1.3. Joseph John Thomson (1897)

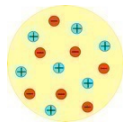
Thomson konnte in Versuchen negativ geladene Teilchen, die Elektronen, nachweisen. Da diese aus den Atomen herausgelöst werden können, müssen sie Bestandteile des Atoms sein. Daltons Atommodell ist unzureichend, um diese Beobachtung zu erklären. Thomson stellte folgendes Atommodell vor um diesen Erkenntnissen Rechnung zu tragen:



- Atome sind positiv geladene Kugeln, in denen die Elektronen eingelagert sind.
- Das Atom ist neutral da die positive Ladung gleich der Anzahl Elektronen ist.
- Neutrale Atome können Elektronen abgeben, dann erhalten sie global eine positive Ladung.

- Neutrale Atome können Elektronen aufnehmen, dann erhalten sie global eine negative Ladung.
- Bei der Untersuchung der Radioaktivität stellte man fest, dass Atome auch positiv geladene Teilchen enthalten müssen.

Ein leicht geändertes Thomson-Modell kann auch dieser Erkenntnis Rechnung tragen:

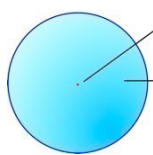


- Atome sind neutrale Kugeln, da die Anzahl Elektronen gleich der Anzahl positiv geladener Teilchen ist.
- Neutrale Atome können Elektronen abgeben, dann erhalten sie global eine positive Ladung.
- Neutrale Atome können Elektronen aufnehmen, dann erhalten sie global eine negative Ladung.
- Atome können positiv geladene Teilchen abgeben.

#### 1.4. Das Atommodell nach Rutherford-Chadwick

Als Rutherford eine dünne Goldfolie mit  $\alpha$ -Teilchen (positiv geladenen Teilchen) beschoss, stellte er fest, dass die meisten  $\alpha$ -Teilchen die Goldfolie ( $> 99,99\%$ ) einfach durchdrangen, nur vereinzelte, wenige  $\alpha$ -Teilchen wurden abgelenkt.

Durch diese neuen Erkenntnissen konnte das Atommodell weiter verfeinert werden:

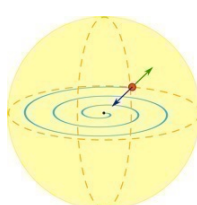


- Atomkern: - enthält  $p^+$  und  $n^0$
- fast die ganze Masse
- $\oplus$  geladen
- Atomhülle: - enthält  $e^-$
- fast keine Masse
- $\ominus$  geladen

Der Kern ist etwa 100.000 mal kleiner als die Hülle des Atoms, besteht aber zum größten Teil aus "nichts". Die Protonen ( $p^+$ , Masse  $\approx 1u$ ) und die Neutronen ( $n^0$ , Masse  $\approx 1u$ ) bilden die Kernbausteine. Die Neutronen wurden von Chadwick nachgewiesen.

Die Wechselwirkungen zwischen Neutronen und Protonen ermöglichen das Zusammensein der Protonen auf kleinstem Raum. Die riesige Hülle (im Vergleich zum Kern) enthält nur Elektronen ( $e^-$ , Masse  $\approx 0,00055u$ )

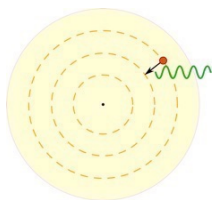
#### 1.5. Das Bohr-Modell (Schalenmodell)



Nach Rutherfords Atommodell kreisen die Elektronen sehr schnell um den winzigen Atomkern, um die **Anziehungskraft des Kerns** durch eine gleich große **Zentrifugalkraft** auszugleichen. Dabei müsste das Elektron aber Energie verlieren und somit immer energie-ärmer werden um schlussendlich in den Kern zu stürzen.

Dies kann man aber nicht beobachten!

Man nahm deshalb an, dass die Atome nur bestimmte sogenannte stationäre Zustände besitzen, in denen Elektronen auf ihrer Umlaufbahn keine Energie verlieren. Im Atommodell nach Rutherford befinden sich die Elektronen in der Atomhülle. Genauer werden die Elektronen nicht beschrieben. Im Bohr-Modell befinden sich die Elektronen immer noch in der Atomhülle, aber sie sind auf verschiedenen Energiestufen verteilt. Dies erklärt zum Beispiel warum man unterschiedliche Ionisierungsenergien benötigt um Elektronen aus der Hülle zu entfernen.



Wenn man Atome erhitzt geben sie unter anderem Lichtenergie ab, man erhält ein Emissionsspektrum (farbige Linien auf schwarzem Hintergrund). Die Abgabe von **Lichtenergie** erfolgt

wenn ein Elektron von einer energetisch höher liegenden Stufe (bedingt durch die Energieaufnahme) auf eine tiefer liegende Stufe fällt. Jedes Element ist durch sein Atomspektrum charakterisiert. Dadurch kann man zum Beispiel die Zusammensetzung der Hülle von Sternen ermitteln. Bei der Berechnung dieser Atomspektren stösst das Bohrmodell an seine Grenzen, für das Wasserstoffatom reicht das Bohrmodell noch halbwegs aus, aber für mehrelektronige Atome ist eine Berechnung unmöglich, ein erweitertes Atommodell wird notwendig: das Orbitalmodell welches mit Hilfe der Quantenmechanik berechnet wird.

## 2. Klassische Mechanik und Quantenmechanik

In der klassischen Mechanik kann man unter Anwendung der Gesetze von Newton, den Ort, die Masse und Geschwindigkeit eines makroskopischen Gegenstandes unter Berücksichtigung der auf ihn wirkenden Kräfte berechnen:

- Die Umlaufbahnen der Planeten um die Sonne kann somit mit sehr hoher Genauigkeit bestimmt werden.
- Auch die Bahn eines Wurfgeschosses, Ball oder Kugel oder ein sonstiger makroskopischer Gegenstand kann unter Anwendung der klassischen Mechanik problemlos berechnet werden.

Im mikroskopisch kleinen Bereich der Elementarteilchen aber versagt die Anwendung der klassischen Physik weil diese Teilchen besondere Eigenschaften aufweisen.

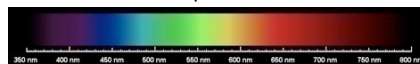
Die Quantenmechanik berücksichtigt die Eigenarten dieser Teilchen. Der grosse Unterschied zur klassischen Mechanik

besteht darin, dass die Quantenmechanik keine Aussage über den genauen Ort und die Geschwindigkeit von Einzelteilchen geben kann (sie kann das Verhalten von Einzelteilchen nicht genau berechnen), sondern sie gibt statistische Angaben über das Verhalten einer Vielzahl von Teilchen an. Die Quantenmechanik wurde entwickelt um dem Verhalten der Teilchen im mikroskopisch kleinem atomaren Bereich gerecht zu werden.

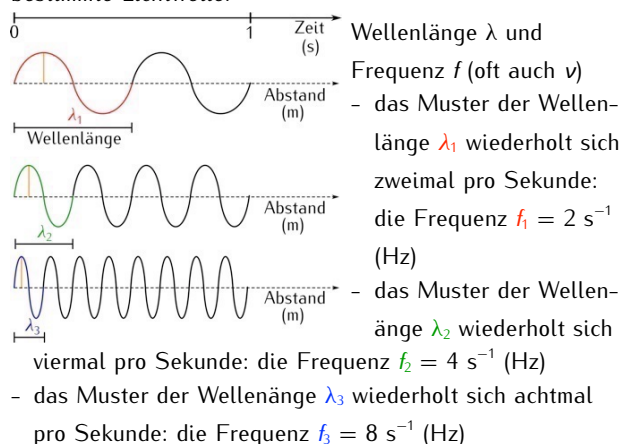
### 2.1. Natur des Lichts

#### a. Das Licht als Welle

Weißes Sonnenlicht wird von einem Prisma in die Regenbogenfarben aufgetrennt, man erhält ein kontinuierliches Spektrum:



Jedem Farbton des Lichtspektrums entspricht eine bestimmte Lichtwelle:



Die **Amplitude** (sie beschreibt die Intensität der Strahlung) wurde jeweils gleich gewählt.

Für Lichtwellen (eigentlich eine elektromagnetische Strahlung) gilt folgende Beziehung:

$$c = \lambda \cdot f$$

$c$ :	Lichtgeschwindigkeit ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ) ( $\sim 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ , im Vakuum $2,997 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ )
$\lambda$ :	Wellenlänge (m) (gibt den Farbton an, das sichtbare Spektrum geht von $\lambda = 400 \text{ nm}$ bis $\lambda = 800 \text{ nm}$ )
$f$ :	Frequenz ( $\text{s}^{-1}$ , Hz) (beschreibt die Anzahl Vibrationen pro Sekunde)

#### b. Das Licht als Teilchen

Bei der Interpretation des photoelektrischen Effekts fand Albert Einstein, dass die elektromagnetischen Wellen

selbst quantisiert sind, das heißt, dass man sich Lichtwellen als einen Strom von Lichtteilchen (Photonen, Ruhemasse=0) vorstellen kann. Die Energie eines Photons errechnet man mit Hilfe der Frequenz der entsprechenden Lichtwelle:

$$E = h \cdot \frac{c}{\lambda}$$

$E$ : Energie (J)

$h$ : Planck-Konstante ( $\text{J} \cdot \text{s}$ );  $h = 6,624 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

$f$ : Frequenz ( $\text{s}^{-1}$ ; Hz)

$c$ : Lichtgeschwindigkeit ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ )

$\lambda$ : Wellenlänge (m)

### c. Schlussfolgerung

Licht kann sich als Welle oder als Teilchen verhalten, je nachdem welche seiner Eigenschaften man misst verhält es sich als Teilchen oder als Welle, man spricht vom Welle-Teilchen-Dualismus.

## 2.2. Natur der Elektronen

Die Elektronen sind Elementarteilchen und Bestandteile der Atome. Man kann ihnen eine bestimmte Masse und eine bestimmte Ladung zuteilen: Die Elektronen scheinen eindeutig Teilchen zu sein. Nach dem Atommodell von Bohr sind die Elektronen eines Atoms auf verschiedenen Energieniveaus verteilt. Dies belegen die Emissionsspektren der Elemente, sie zeigen, dass Atome nur ganz bestimmte Energiebeträge abgeben können.

### a. Elektronen als Teilchen

Werner Heisenberg benutzte das Teilchenmodell der Elektronen und konnte nachweisen, dass es prinzipiell unmöglich ist, gleichzeitig den Ort und die Geschwindigkeit eines Elektrons genau zu bestimmen. Man spricht von der Heisenbergschen Unschärferelation:

$$\Delta x \cdot \Delta(m \cdot v) \geq \frac{h}{4 \cdot \pi} \Rightarrow \Delta x \cdot \Delta v = \frac{h}{4 \cdot \pi \cdot m}$$

$m$ : Masse (konstant)

$h$ : Planck-Konstante

$\Delta x$ : Positionsfehler

$\Delta v$ : Geschwindigkeitsfehler

Falls  $\Delta x$  sehr klein ist (geringer Positionsfehler) dann wird  $\Delta v$  sehr groß.

Falls  $\Delta v$  sehr klein ist (geringer Geschwindigkeitsfehler) dann wird  $\Delta x$  sehr groß.

Wenn man die Geschwindigkeit des Elektrons sehr genau bestimmt, dann kann man den Aufenthaltsort nur noch sehr grob einschätzen. Bestimmt man dagegen den Aufenthaltsort des Elektrons sehr genau, dann ist es unmöglich die Geschwindigkeit des Elektrons genau zu ermitteln.

Daraus folgt, dass man nur die Wahrscheinlichkeit angeben kann, Elektronen in einem bestimmten Volumen anzutreffen.

### b. Elektronen als Wellen

Experimentelle Befunde haben gezeigt, dass die Elektronen sich im Atom als dreidimensionale stehende Wellen verhalten, die je nach Energie einen oder mehrere Wellenbäuche ausbilden. In diesen Wellenbereichen ist die Wahrscheinlichkeit groß die Elektronen anzutreffen.

### c. Schlussfolgerung

Der französische Physiker Louis de Broglie schlug 1924 vor, jedem in Bewegung befindlichem Teilchen eine Welle zuzuordnen. Der experimentelle Nachweis dieser Materiewellen gelang schließlich 1927 (Davisson und Germer).

Elektronen besitzen somit sowohl Teilchen- als auch Wellennatur.

### 3. Das Orbitalmodell

Ausgehend von der Wellennatur der Elektronen, hat der Mathematiker Erwin Schrödinger Gleichungen aufgestellt, welche die Berechnungen der Wahrscheinlichkeits-Räume der Elektronen im Atom ermöglichen. Man bezeichnet den Bereich des Raumes, in dem man ein Elektron mit 90-prozentiger Wahrscheinlichkeit antreffen kann, als Orbital. Die Berechnungen der Orbitale mit Hilfe der Schrödinger Gleichung sind zwar außerordentlich schwierig, die Auflösung der Gleichungen liefert jedoch vier verschiedene Parameter (Quantenzahlen), die relativ einfach zu interpretieren sind.

#### 3.1. Die vier Quantenzahlen ( $n$ , $l$ , $m$ und $s$ ) und ihre Bedeutung

Name Symbol	Werte bereich	Bedeutung
Hauptquantenzahl $n$	$n \in \mathbb{N}^*$	Energienstufe $n$ des Elektrons $n = 1$ K-Schale $n = 2$ L-Schale $n = 3$ M-Schale ...
Nebenquantenzahl $l$	$l \in \mathbb{N}$ $0 \leq l \leq n - 1$	bestimmt die Art des Orbitals $l = 0$ s-Orbital Kugelform $l = 1$ p-Orbitale Hantelform $l = 2$ d-Orbitale komplizierte $l = 3$ f-Orbitale 3D-Strukturen
Magnetquantenzahl $m$	$m \in \mathbb{Z}$ $-l \leq m \leq +l$	bestimmt die Orientierung des Orbitals in einem elektromagnetischen Feld Beispiel: längs der x-Achse, der y-Achse oder der z-Achse
Spinquantenzahl $s$	$s = -\frac{1}{2}; \frac{1}{2}$	bestimmt die Eigenrotation des Elektrons (im Uhrzeigersinn oder entgegengesetzt)

- Die Hauptquantenzahl  $n$  gibt die Energienstufe (Schale) des Elektrons an.
- Die Nebenquantenzahl  $l$  verfeinert die Beschreibung des Elektrons. Die Nebenquantenzahl  $l$  bestimmt die Art des Orbitals in dem sich das Elektron befindet.
- Die Magnetquantenzahl  $m$  liefert weitere Angaben über das Elektron. Die Magnetquantenzahl  $m$  bestimmt die Orientierung des Orbitals in einem elektromagnetischen Feld.















- Die Spinquantenzahl  $s$  bestimmt die Eigenrotation des Elektrons. Da Orbitale maximal zwei Elektronen aufnehmen können, unterscheiden sich zwei Elektronen zumindest in ihrer Spinquantenzahl.

Die Quantenzahlen charakterisieren das Elektron somit vollständig, sie stellen sozusagen den Ausweis eines Elektrons dar.

#### Aufgaben

- a. Geben Sie an, welches Orbital durch die Quantenzahlen  $n=3, l=2, m=0$  dargestellt wird. Geben Sie an welche Werte die Spinquantenzahl annehmen kann.
  - b. Geben Sie an, welches Orbital durch die Quantenzahlen  $n=4, l=3$  dargestellt wird. Geben Sie an welche Werte die Magnetquantenzahl annehmen kann.
- Erklären Sie jeweils ob folgende Orbitale möglich sind und falls ja, geben Sie die Art des Orbitals an:
    - $n = 4, l = 4, m = -3$
    - $n = 2, l = 1, m = 0, s = -\frac{1}{2}$

#### 3.2. Einige Orbitale des Wasserstoffatoms

$n$	$l$	$m$	Orbital	Darstellung	Vereinfachte Darstellung
1	0	0	s		<input type="checkbox"/>
2	0	0	s		<input type="checkbox"/>
1	0	-1	p		<input type="checkbox"/>
	0	0	p		<input type="checkbox"/>
	1	1	p		<input type="checkbox"/>
3	0	0	s		<input type="checkbox"/>
1	0	-1	p		<input type="checkbox"/>
	0	0	p		<input type="checkbox"/>
	1	1	p		<input type="checkbox"/>
2	0	-2	d		<input type="checkbox"/>
	0	-1	d		<input type="checkbox"/>
	0	0	d		<input type="checkbox"/>
	1	1	d		<input type="checkbox"/>
	2	2	d		<input type="checkbox"/>

Die Orbitale werden durch Kästchen dargestellt, welche maximal zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin aufnehmen können:

leer: ☐    1 e<sup>-</sup>: ☐    2 e<sup>-</sup>: ☐

### 3.3. Elektronenkonfiguration der Elemente

Die Elektronenkonfiguration der Elemente gibt die Verteilung der Elektronen in die verschiedenen Orbitale (als Kästchen dargestellt, Pauling-Schreibweise) an.

Folgende Regeln sind zu beachten:

- Ein Orbital wird durch ein Kästchen dargestellt und kann maximal 2 Elektronen aufnehmen. Die Elektronen werden durch kleine Pfeile dargestellt.
- Pauli-Prinzip: 2 Elektronen können nicht dieselben Quantenzahlen besitzen, sie unterscheiden sich zumindest in ihrer Spinquantenzahl (durch nach oben oder nach unten gerichtete Pfeile dargestellt).
- Hund-Regel: in p, d und f-Orbitalen wird jedes Orbital zuerst mit einem Elektron besetzt, bevor man ein zweites Elektron in einem Orbital vorfinden kann.

**Elektronenkonfiguration der ersten 18 Elemente** (1., 2. und 3. Periode) in der Pauling- und in der vereinfachten Schreibweise:

	Pauling-Schreibweise	Vereinfachte Schreibweise
H	$\uparrow$	$1s^1$
He	$\uparrow\downarrow$	$1s^2$
Li	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow$	$1s^2 2s^1$
Be	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$1s^2 2s^2$
B	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow$	$1s^2 2s^2 2p^1$
C	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\uparrow$	$1s^2 2s^2 2p^2$
N	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\uparrow\uparrow$	$1s^2 2s^2 2p^3$
O	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow\uparrow$	$1s^2 2s^2 2p^4$
F	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow$	$1s^2 2s^2 2p^5$
Ne	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow$	$1s^2 2s^2 2p^6$
Na	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow$ $\uparrow$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$
Mg	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow$ $\uparrow\downarrow$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$
Al	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$
Si	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\uparrow$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$
P	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\uparrow\uparrow$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$
S	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow\uparrow$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$
Cl	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$
Ar	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$
	1s 2s 2p 3s 3p 1s 2s 2p 2s 2p	
	K- L- M-Schale K- L- M-Schale	

#### Aufgabe

Geben Sie die Elektronenkonfiguration von Calcium an (Pauling- und vereinfachte Schreibweise)

### 3.4. Orbitale und PSE

Das Periodensystem kann man in Blöcke einteilen:

- s-Block: Elemente der I. und II. Hauptgruppe sowie He
- p-Block: Elemente der III. – VIII. Hauptgruppe ausser He
- d-Block: Nebengruppenelemente ohne Lanthanoide, Actinoide
- f-Block: Lanthanoide und Actinoide

Die d-Orbitale beginnen bei  $n=3$ , die f-Orbitale bei  $n=4$ .

The diagram shows the periodic table with color-coded blocks. The s-block includes groups I and II. The p-block includes groups III through VIII. The d-block, labeled 'Nebengruppen', is the central block. The f-block, labeled 'Lanthanoide' and 'Actinoide', is shown below the main table.

Mit Hilfe des PSE ist es einfach die Elektronenkonfiguration eines Elementes anzugeben:

- Kalium

Elektronenkonfiguration:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$

Verkürzte Elektronenkonfiguration:  $[\text{Ar}] 4s^1$

- Eisen

Verkürzte Elektronenkonfiguration:  $[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$

- Quecksilber

Verkürzte Elektronenkonfiguration:  $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2$

In der Elektronenkonfiguration werden die Orbitale in der Reihenfolge der Hauptquantenzahl angegeben: für Quecksilber ist die Elektronenkonfiguration also  $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2$  und nicht  $[\text{Xe}] 6s^2 4f^{14} 5d^{10}$ .

#### Ausnahmen

Einige Elemente besitzen eine Elektronenkonfiguration die nicht der im obigen PSE entspricht. Für Chrom ist z. Bsp. die Elektronenkonfiguration  $[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$  und nicht  $[\text{Ar}] 3d^4 4s^2$ . In diesem Fall ist eine halb besetzte d-Schale energetisch günstiger als eine voll besetzte s-Schale. Gleiches gilt für das darunterliegende Molybdän Mo. Für Kupfer ist die Elektronenkonfiguration  $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$  und nicht  $[\text{Ar}] 3d^9 4s^2$ . In diesem Fall ist eine voll besetzte d-Schale energetisch günstiger als eine voll besetzte s-Schale. Gleiches gilt für die darunterliegenden Elemente Silber und Gold.

#### Aufgabe


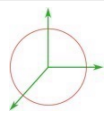
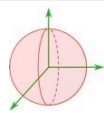

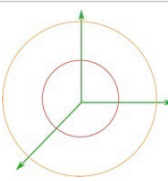
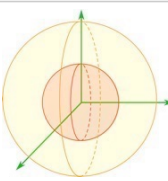
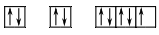
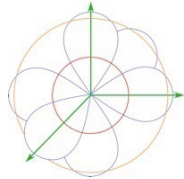
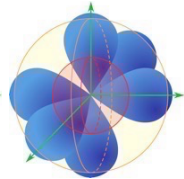
Geben Sie jeweils die Elektronenkonfiguration und die verkürzte Elektronenkonfiguration an:

- |          |           |             |
|----------|-----------|-------------|
| a. Titan | c. Silber | e. Samarium |
| b. Zink  | d. Osmium | f. Uran     |



## 3.5. Darstellung der Orbitale

## a. Im Grundzustand

Schreibweise	Darstellung der Orbitale vereinfacht
He $2 e^- 1s^2$ 	 
Li $3 e^- 1s^2 2s^1$ 	 
F $9 e^- 1s^2 2s^2 2p^5$ 	 

**Aufgabe**

Geben Sie jeweils die Elektronenkonfiguration an (vollständige Schreibweise) und zeichnen Sie dann die Orbitale im Grundzustand:

- a. Wasserstoff      b. Sauerstoff      c. Kohlenstoff

## b. Im angeregten Zustand

Durch äußere Einflüsse werden die Atome in einen angeregten Zustand versetzt: die Orbitale "vermischen" sich zu Hybridorbitalen welche sich maximal abstoßen.

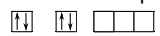
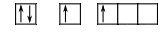
**Beispiele**

## – Beryllium

Experimentell stellt man fest, dass Beryllium zweiwertig ist und lineare Moleküle bildet, in denen die zwei Einfachbindungen gleichwertig sind.

Im Grundzustand ist die Wertigkeit von Beryllium gleich null, da keine Einzelektronen vorhanden sind.

Im angeregten Zustand besitzt Beryllium zwar die experimentell festgestellte Zweiwertigkeit, eine der Bindungen würde aber mit einem s-Orbital und die andere mit einem p-Orbital gebildet werden, sie wären also nicht gleichwertig. Durch Bildung von Hybridorbitalen erhält man zwei gleichwertige Orbitale.

K-Schale	L-Schale	
Be $1s^2$	$2s^2$	$2p$
		
		Grundzustand
		
		Angeregter Zustand
	$1s$	$1p$
	2 $sp$ -Orbitale	

Bildung der Hybridorbitale aus s- und p-Orbitalen

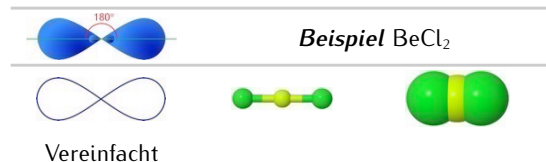


1 s-Orbital + 1 p-Orbital → 2  $sp$ -Orbitale

Vereinfacht:



Die 2  $sp$ -Orbitale stoßen sich maximal ab, man erhält eine lineare Anordnung, zwischen den beiden  $sp$ -Hybridorbitalen besteht ein Winkel von  $180^\circ$



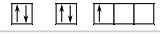
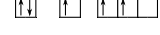
## – Bor

Experimentell stellt man fest, dass Bor dreiwertig ist und ebene Moleküle bildet, in denen die drei Einfachbindungen gleichwertig sind.

Im Grundzustand ist die Wertigkeit von Bor gleich eins, da nur ein Einzelektron vorhanden ist.

Im angeregten Zustand besitzt Bor zwar die experimentell festgestellte Dreiwertigkeit, eine der Bindungen würde aber mit einem s-Orbital und die zwei anderen mit jeweils einem p-Orbital gebildet werden, sie wären also nicht gleichwertig.

Durch Bildung von Hybridorbitalen erhält man drei gleichwertige Orbitale.

K-Schale	L-Schale	
B $1s^2$	$2s^2$	$2p^1$
		
		Grundzustand
		
		Angeregter Zustand
	$1s$	$2p$
	3 $sp^2$ -Orbitale	

Bildung der Hybridorbitale aus s- und p-Orbitalen



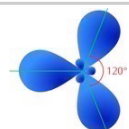
1 s-Orbital + 2 p-Orbitale → 3  $sp^2$ -Orbitale

Vereinfacht:





Die 3  $sp^2$ -Orbitale stoßen sich maximal ab, man erhält eine trigonale plane Anordnung, zwischen den drei Orbitalen besteht ein Winkel von  $120^\circ$

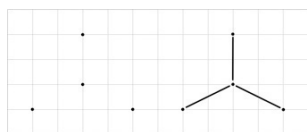


**Beispiel**  
 $BeF_3$



Vereinfacht

Hilfe zum Zeichnen der Struktur:



– Kohlenstoff

Experimentell stellt man fest, dass Kohlenstoff vierwertig ist und tetraedrische Moleküle bildet, in denen die vier Einfachbindungen gleichwertig sind.

Im Grundzustand ist die Wertigkeit von Kohlenstoff gleich zwei, da nur zwei Einzelektronen vorhanden sind.

Im angeregten Zustand besitzt Kohlenstoff zwar die experimentell festgestellte Vierwertigkeit, eine der Bindungen würde aber mit einem s-Orbital und die drei anderen mit jeweils einem p-Orbital gebildet werden, sie wären also nicht gleichwertig.

Durch Bildung von Hybridorbitalen erhält man 4 gleichwertige Orbitale.

	K- L-Schale				
C	$1s^2$	$2s^2$	$2p^2$		
	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	Grundzustand
	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	Angeregter Zustand
	$1s$		$3p$		
	$4 sp^3$ -Orbitale				

Bildung der Hybridorbitale aus s- und p-Orbitalen

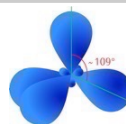


1 s-Orbital + 3 p-Orbitale  $\rightarrow$  4  $sp^3$ -Orbitale

Vereinfacht:



Die 4  $sp^3$ -Orbitale stoßen sich maximal ab, man erhält eine tetraedrische Anordnung, zwischen den vier Orbitalen besteht jeweils ein Winkel von  $\approx 109^\circ$

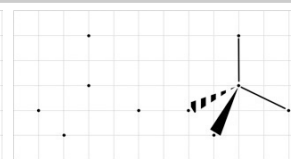


**Beispiel**  
 $CH_4$



Vereinfacht

Hilfe zum Zeichnen der Struktur:



### c. Orbitale in Molekülen, das Valenzbindungsmodell (VB-Modell)

Um die Struktur von Molekülen vorherzusagen benutzt man das ElektronenPaar-Abstoßungs-Modell (EPA) und kombiniert es mit der Überlappung der Orbitale der Valenzelektronen der verschiedenen Atome des Moleküls. Die resultierenden Aufenthaltsräume beziehen sich also einzig und allein auf die Bindung welche von den Valenzelektronen (Außenelektronen) stammt.

Praktisch geht man in drei Schritten vor:

- die Struktur des Moleküls wird mit Hilfe des EPA-Modells bestimmt
- für jedes Atom des Moleküls bestimmt man die Orbitale (in der erfordernten Hybridisierung) der jeweiligen Valenzelektronen
- durch frontales Überlappen erhält man  $\sigma$ -Bindungen, durch seitliches Überlappen erhält man  $\pi$ -Bindungen.

### Beispiele

#### Wasserstoffgas $H_2$

	K-Schale	
H	$1s^1$	
	$\uparrow$	1 s-Orbital



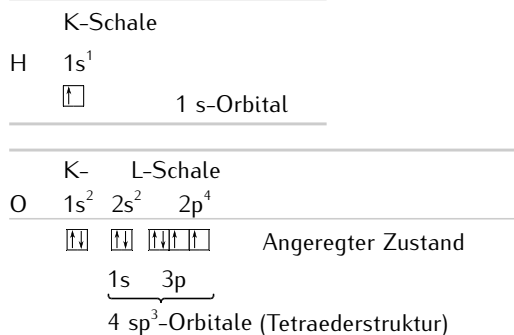
1s + 1s  $\rightarrow$  Orbital im Molekül  
Atomorbital Atomorbital  $\sigma$ -Bindung (Einfachbindung)

Axensymmetrische Überlappung der Atomorbitale

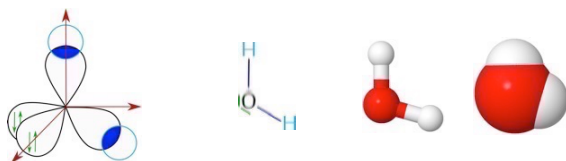
Raumstruktur:



### Wasser H<sub>2</sub>O

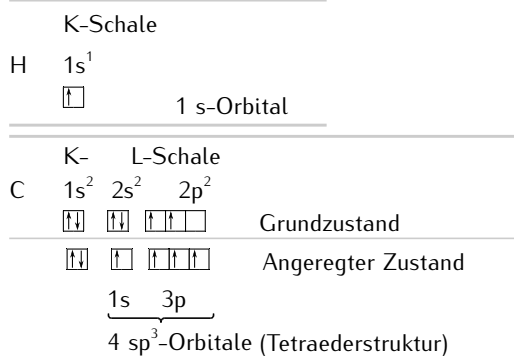


Orbitale im Molekül      Bindungen      Raumstruktur

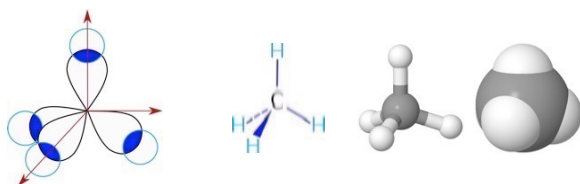


frontale Überlappung, σ-Bindungen  
Bildung von zwei σ-Bindungen  
Elektronen-paare

### Methan CH<sub>4</sub>

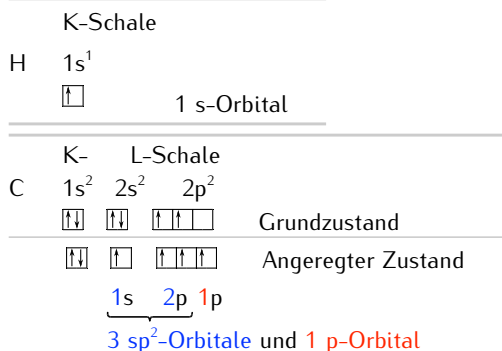


Orbitale im Molekül      Bindungen      Raumstruktur

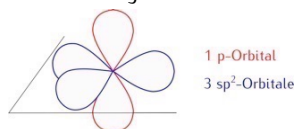


frontale Überlappung, σ-Bindungen  
Bildung von vier σ-Bindungen

### Ethen CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>

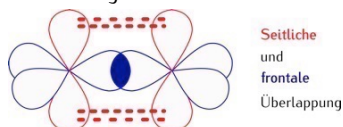


Orientierung der Orbitale des C-Atoms:

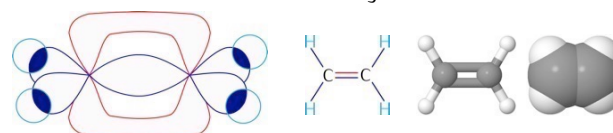


Sigma- (σ) und Pi-Bindungen (π)

Frontale Überlappungen von Orbitalen ergeben σ-Bindungen, seitliches Überlappen von Orbitalen ergeben π-Bindungen:

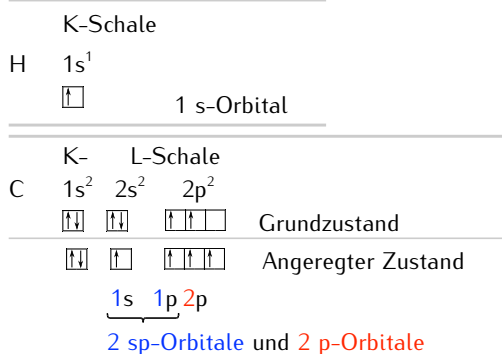


Orbitale im Molekül      Bindungen      Raumstruktur

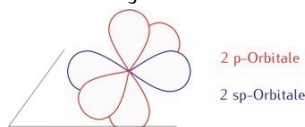


Das Ethenmolekül enthält 5 σ- und 1 π-Bindung.  
Die Doppelbindung besteht aus 1 σ- und 1 π-Bindung.

### Ethin CH≡CH

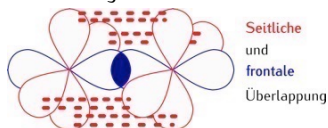


Orientierung der Orbitale des C-Atoms:

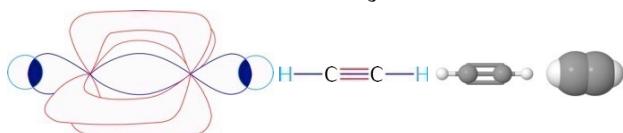


## Sigma- ( $\sigma$ ) und Pi-Bindungen ( $\pi$ )

Frontale Überlappungen von Orbitalen ergeben  $\sigma$ -Bindungen, seitliches Überlappen von Orbitalen ergeben  $\pi$ -Bindungen:



Orbitale im Molekül      Bindungen      Raumstruktur



Das Ethinmolekül enthält 3  $\sigma$ - und 2  $\pi$ -Bindung.

Die Dreifachbindung besteht aus 1  $\sigma$ - und 2  $\pi$ -Bindung.

## Aufgabe

Geben Sie jeweils die Orbitale (oder Hybridorbitale) der äußeren Schale in den Atomen an. Zeichnen Sie dann das Molekül mit den entsprechenden Überlappungen und geben Sie an, um welche Art von Bindungen es sich jeweils handelt.

- |                    |                           |                             |
|--------------------|---------------------------|-----------------------------|
| a. $\text{CHCl}_3$ | c. $\text{C}_2\text{H}_6$ | e. $\text{N}_2\text{H}_4$   |
| b. $\text{NH}_3$   | d. $\text{CH}_2\text{O}$  | f. $\text{C}_2\text{HBr}_3$ |

## d. Exkurs: Das Molekülorbitalmodell (MO-Modell)

Das Molekülorbitalmodell berücksichtigt die Wechselwirkungen aller Teilchen des Atoms, die Berechnungen werden dadurch sehr kompliziert. Trotzdem bietet dieses Modell einige Vorteile gegenüber dem VB-Modell, weil es einige Eigenschaften von Molekülen erklären kann, welche das VB-Modell nicht vermag.

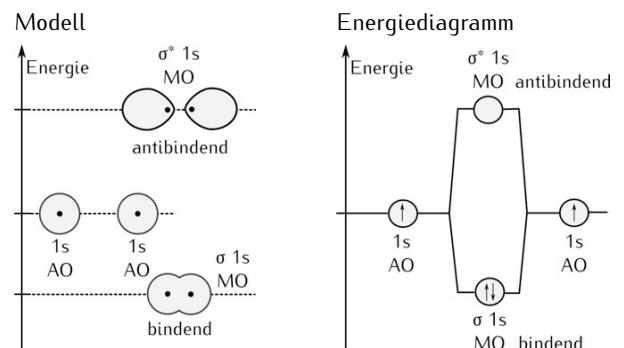
## Beispiele

### Das Wasserstoffatom

Um die Form und die Energie des Molekülorbitals zu berechnen werden die mathematischen Funktionen von zwei 1s-Orbitalen linear miteinander kombiniert: dabei erhält man zwei Molekülorbitale welche sich energetisch und in der Form grundlegend unterscheiden. Man erhält jeweils ein bindendes und energetisch tiefer liegendes Molekülorbital (durch frontale Überlappung, also ein  $\sigma$ -Orbital) und ein antibindendes und energetisch höher liegendes Molekülorbital (keine Überlappung, ein sogenanntes  $\sigma^*$ -Orbital).

Im Energiediagramm werden die wechselwirkenden Atomorbitale links und rechts und die resultierenden Molekülorbitale in der Mitte nach ihrem Energiegehalt

eingezeichnet. Da ein Orbital maximal 2 Elektronen mit entgegengesetztem Spin aufnehmen kann, besetzen die beiden Elektronen das energetisch tief liegende  $\sigma$ -1s-Molekülorbital.



AO = Atomorbital, MO = Molekülorbital

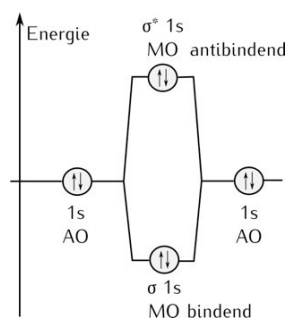
Das  $\sigma$ -1s Molekülorbital besitzt eine große Elektronendichte zwischen den beiden Atomkernen, in diesem MO wird ein Bindungselektron von den beiden Kernen stark angezogen. Das MO besitzt eine geringere Energie als die beiden 1s-Orbitale aus denen es aufgebaut wurde.

Das  $\sigma^*$ -1s Molekülorbital besitzt fast keine Elektronendichte zwischen den beiden Atomkernen, dieses MO wirkt einer Bindung entgegen. Das MO besitzt eine viel höhere Energie als die beiden 1s-Orbitale aus denen es aufgebaut wurde.

Das Energiediagramm zeigt warum das  $\text{H}_2$ -Molekül energetisch stabiler als zwei einzelne H-Atome ist: die zwei Elektronen besetzen das bindende MO vollständig und sind energetisch tiefer angesiedelt als die 2 Einzelelektronen in den Atomorbitalen der H-Atome.

## Helium

Helium besitzt die Wertigkeit null, es ist ein Edelgas und deshalb ist es nicht erstaunlich, dass sich keine  $\text{He}_2$ -Moleküle bilden. Das Molekülorbitalmodell gibt aber eine energetische Begründung warum dies so ist:



Im hypothetischen  $\text{He}_2$ -Molekül wären zwei Elektronen im energetisch sehr hoch liegendem  $\sigma^*$ -1s MO-Orbital enthalten. Der energieabsenkende Beitrag des  $\sigma$ -1s-MOs ist unzureichend, das hypothetische  $\text{He}_2$ -Molekül wäre energetisch nicht so stabil

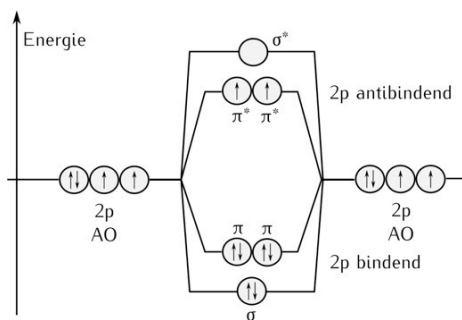
wie zwei ungebundene Heliumatome.

### Sauerstoff

Reinstoffe welche nur Elektronenpaare besitzen werden in einem magnetischen Feld leicht abgestoßen, solche Reinstoffe sind diamagnetisch.

Reinstoffe mit einem oder mehreren ungepaarten (freien) Elektronen werden in ein magnetisches Feld hineingezogen, solche Reinstoffe sind paramagnetisch. Der paramagnetische Effekt ist viel stärker als der diamagnetische Effekt.

Obwohl das Sauerstoffmolekül traditionell immer mit einer Doppelbindung gezeichnet wird, zeigt das experimentelle Verhalten einen typischen paramagnetischen Effekt: Das Sauerstoffmolekül enthält ungepaarte Elektronen.



Das Molekülorbitalmodell gibt dieses Verhalten richtig an: Im dem vereinfachtem Energiediagramm wurden nur die 2p-Atomorbitale eingezeichnet. Jeweils ein Elektron befindet sich in den  $\pi^*$ -Orbitalen. Diese energetisch ungünstige Verteilung wird durch die insgesamt sechs Elektronen in den  $\sigma$ - und  $\pi$ -2p-Molekülorbitalen problemlos aufgehoben.

## V. Organische Chemie

### 1. Alkane, Alkene und Alkine

#### 1.1. Alkane (gesättigte Kohlenwasserstoffe)

##### a. Gasförmige Alkane (1 - 4 C-Atome)

Name	Konstitutionsformel Vereinfacht	Skelettformel	Chemische Formel
Methan	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{H} \\ \text{CH}_4 \end{array}$	-	CH <sub>4</sub>
Ethan	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \\ \text{CH}_3-\text{CH}_3 \end{array}$		C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
Propan	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \quad   \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\   \quad   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$		C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
n-Butan	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \quad   \quad   \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\   \quad   \quad   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$		C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>

Name: Alkan - Endsilbe an: gesättigte Kohlenwasserstoffe  
 - Falls mehrere Isomere möglich sind dann  
 Vorsilbe "n-" für das unverzweigte Isomer

##### b. Flüssige Alkane (5 - 16 C-Atome)

Name	Konstitutionsformel Vereinfacht	Skelettformel	Chemische Formel
n-Pentan	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \quad   \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\   \quad   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3 \end{array}$		C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>
n-Hexan	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \quad   \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\   \quad   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3 \end{array}$		C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>
n-Heptan	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -CH <sub>3</sub>	...	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>
n-Octan	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -CH <sub>3</sub>	...	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>
n-Nonan	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> -CH <sub>3</sub>	...	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>
n-Decan	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> -CH <sub>3</sub>	...	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>

##### c. Feste Alkane (> 16 C-Atome)

Name	Konstitutionsformel Vereinfacht	Skelettformel	Chemische Formel
n-"Alkan60"	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \quad   \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\   \quad   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{58}-\text{CH}_3 \end{array}$		C <sub>60</sub> H <sub>122</sub>
...	...	...	...

Allgemeine Summenformel der Alkane: C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>, denn man kann sie unter der Form H-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-H anschreiben.

##### d. Homologe Reihe der Alkane

Zwei aufeinander folgende Alkane unterscheiden sich nur durch eine -CH<sub>2</sub>- Einheit

Beispiel: Hexan ist der höhere Homolog von Pentan

Hexan ist der niedere Homolog von Heptan

##### e. Cycloalkane

Cycloalkane besitzen eine kreisförmige Struktur, das letzte C-Atom der Kette ist mit dem ersten C-Atom verbunden.

Name	Vereinfachte Konstitutionsformel	Skelettformel	Chemische Formel
Cyclopropan	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \end{array}$		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>
Cyclobutan	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \end{array}$		C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>
Cyclopentan	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \end{array}$		C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>
Cyclohexan	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \end{array}$		C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>
Cyclooctan	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \end{array}$		C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>

Allgemeine Summenformel der Cycloalkane: C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>, denn man kann sie unter der Form (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> anschreiben.

##### Aufgaben

1. Geben Sie die Summenformel für den höheren Homolog von Heptan an. Geben Sie dann die Strukturformeln (vereinfachte Konstitutionsformeln) und Skelettformeln von zwei Isomeren dieses höheren Homologs an, die wenigstens 2 Verzweigungen besitzen.

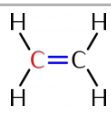
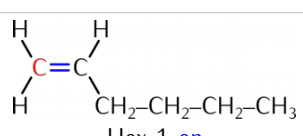
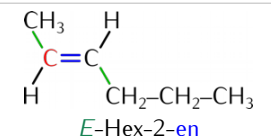
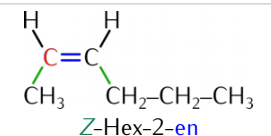
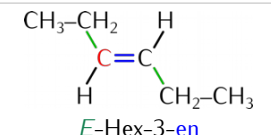
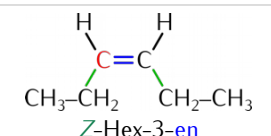
2. Geben Sie die Summenformel, die vereinfachte Konstitutionsformel und die Skelettformel für den niederen Homolog von Cyclopentan an.

3. 5,0 Liter eines gesättigten gasförmigen Kohlenwasserstoffs haben eine Masse von 12,08 g ( $V_M = 24,0 \text{ L/mol}$ ). Stellen Sie die chemische Formel des Kohlenwasserstoffs auf!

## 1.2. Alkene (ungesättigte Kohlenwasserstoffe)

Alkene sind Kohlenwasserstoffe, welche wenigstens eine Doppelbindung besitzen, deshalb nennt man sie ungesättigte Kohlenwasserstoffe (pro Doppelbindung enthält das Molekül 2 H-Atome weniger).

### Beispiele

	Strukturformel Bezeichnung	Summen- formel
2 C-Atome	 Ethen	$C_2H_4$
6 C-Atome	 Hex-1-en	$C_6H_{12}$
	 E-Hex-2-en (trans-Hex-2-en)	$C_6H_{12}$
	 Z-Hex-2-en (cis-Hex-2-en)	$C_6H_{12}$
	 E-Hex-3-en (trans-Hex-3-en)	$C_6H_{12}$
	 Z-Hex-3-en (cis-Hex-3-en)	$C_6H_{12}$

Wenn an beiden C-Atomen einer Doppelbindung jeweils 1 H-Atom und 1 Alkylkette gebunden sind, dann muss man die Orientierung im Namen angeben:

Entgegen oder *trans* wenn beide Alkylketten entgegengesetzt sind und

Zusammen oder *cis* wenn beide Alkylketten zusammen sind.  
Allgemeine Summenformel:  $C_nH_{2n+2-2m}$  (m: Anzahl Doppelbindungen, pro Doppelbindung enthält das Molekül 2 H-Atome weniger)

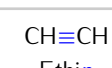
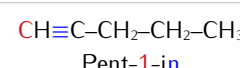
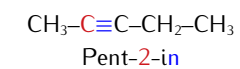
### Aufgabe

Geben Sie die vereinfachten Konstitutionsformeln sowie die Skelettformeln aller Buten-Isomere. Benennen Sie alle Isomere eindeutig.

## 1.3. Alkine (ungesättigte Kohlenwasserstoffe)

Alkine sind Kohlenwasserstoffe, welche wenigstens eine Dreifachbindung besitzen, deshalb nennt man sie ungesättigte Kohlenwasserstoffe (pro Dreifachbindung enthält das Molekül 4 H-Atome weniger).

### Beispiele

	Strukturformel Bezeichnung	Summenformel
2 C-Atome	 Ethin	$C_2H_2$
5 C-Atome	 Pent-1-in	$C_5H_8$
	 Pent-2-in	$C_5H_8$

Allgemeine Summenformel:  $C_nH_{2n+2-4m}$  (m: Anzahl Dreifachbindungen, pro Dreifachbindung enthält das Molekül 4 H-Atome weniger)

## 1.4. Alkyl-Gruppen

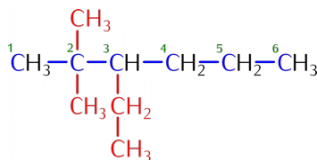
Wenn man von einem Alkan-Molekül ein Atom abspaltet, dann erhält man eine Alkyl-Gruppe.

### Beispiele

$CH_3-$	Methyl-Gruppe
$CH_3-CH_2-$	Ethyl-Gruppe
$CH_3-CH_2-CH_2-$	n-Propyl-Gruppe

**Aufgaben**

- Ein Alken mit zwei Doppelbindungen besitzt eine molare Masse von 82 g/mol. Geben Sie die chemische Formel an und geben Sie dann die vereinfachten Konstitutionsformeln und Skelettformeln von zwei Isomeren an.
- Ein Alkin mit einer Dreifachbindung besitzt eine molare Masse von 96 g/mol. Geben Sie die chemische Formel an (genaue Berechnung angeben) und geben Sie dann die vereinfachten Konstitutionsformeln und Skelettformeln von zwei verzweigten Isomeren an.
- Quantitative Analyse eines Kohlenwasserstoffs.
  - Zersetzung des Kohlenwasserstoffs: Aus 600 mL des gasförmigen Kohlenwasserstoffs erhält man 3,6 L Wasserstoffgas und Kohlenstoff ( $V_M = 24 \text{ L/mol}$ ). Wie viel H-Atome enthält ein Molekül des Kohlenwasserstoffs?
  - Bei 20°C haben 750 mL des Kohlenwasserstoffs eine Masse von  $m = 2,25 \text{ g}$ . Berechnen Sie die chemische Formel des Kohlenwasserstoffs.
- Ein ungesättigter Kohlenwasserstoff ( $M = 108 \text{ g/mol}$ ) besitzt eine Doppel- sowie eine Dreifachbindung. Stelle die allgemeine Summenformel für solche Kohlenwasserstoffe auf und benutze diese Formel um die Summenformel zu berechnen.
- Ein ungesättigter Kohlenwasserstoff ( $M = 124 \text{ g/mol}$ ) besitzt zwei Doppelbindungen. Stellen Sie die allgemeine Summenformel für solche Kohlenwasserstoffe auf und benutzen Sie diese Formel, um die chemische Formel zu berechnen.
- Ein Alkan wird vollständig zu Kohlenstoffdioxid und Wasser verbrannt. Aus 180 mg Alkan erhält man 324 mg Wasser und 528 mg Kohlenstoffdioxid.
  - Geben Sie die globale Gleichung für die vollständige Verbrennung eines Alkans (allgemeine Summenformel benutzen) an.
  - Berechnen Sie die Verhältnisformel des Alkans.
- Überprüfen Sie, welche der Kohlenwasserstoffe mit den folgenden molaren Massen Alkane sind:
  - 142 g/mol
  - 100 g/mol
  - 210 g/mol

**2. Nomenklatur: Benennung der Alkane und Halogenalkane****Beispiel einer Halbstrukturformel**

- Längste Kohlenstoffkette so ermitteln, dass:
  - von allen möglichen Numerierungen (Listen) der **Seitenkettenzahlen**, die Liste mit der ersten kleinsten Nummer benutzt wird
  - die Seitenketten am einfachsten werden (Halogene werden wie Alkylketten behandelt)
 ⇒ **hexan**
- Seitenketten benennen und alphabetisch ordnen:
 ⇒ **Ethyl** und **Methyl**
- Anzahl der Seitenketten ermitteln, Vorsilben benutzen:
 

Anzahl:	2	3	4	5	6	7	8	9
Vorsilbe:	di	tri	tetra	penta	hexa	hepta	octa	nona

 ⇒ **Ethyl** und **dimethyl**
- Namen aufstellen:
 ⇒ und **3-Ethyl-2,2-dimethylhexan**

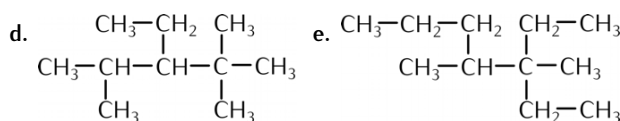
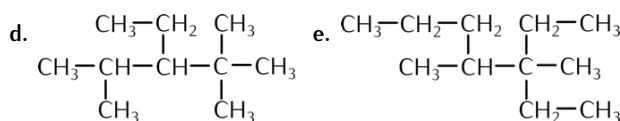
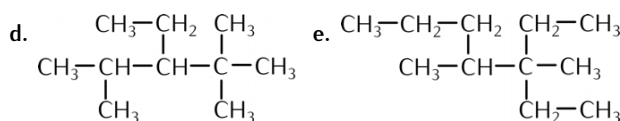
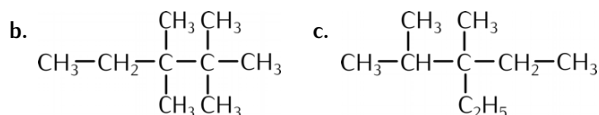
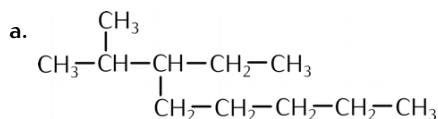
**Aufgaben**

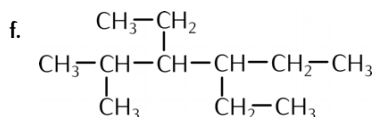
Isomere besitzen dieselbe Summenformel aber verschiedenartige Strukturformeln.

- Geben Sie jeweils die vereinfachte Konstitutionsformel, die Skelettformel und die Bezeichnung an.

- Isomere von Pentan
- Isomere von Hexan
- Isomere von Heptan

- Geben Sie jeweils den Namen an:





5. Geben Sie jeweils die vereinfachte Konstitutionsformel und die Skelettformel an:

- a. 2,2,3,3-Tetramethylpentan
- b. 2,2,3,3,4,5-Hexamethylnonan
- c. 3-Ethyl-2-methylpentan
- d. 3,3-Diethyl-2-methylpentan
- e. 2-Brom-2,3,4-trichlor-4-methylhexan
- f. 3-Chlor-3-ethyl-2-methylpentan
- g. 1,1-Diethyl-2,3-dimethylcyclohexan
- h. 1,3-Diethyl-2-methylcyclobutan
- i. 1-Brom-3-chlor-3-ethyl-2,4-dimethylcyclooctan

6. a. Geben Sie die Konstitutionsformel (Halbstrukturformel) von 2,2,3,3-Tetramethylbutan an. Geben Sie dann die Halbstrukturformeln und Namen von zwei weiteren verzweigten Isomeren an.

b. Geben Sie die Konstitutionsformel (Halbstrukturformel) und die Skelettformel von 2-Ethyl-2,3-dimethyl-3-propylpentan an. Geben Sie dann den richtigen Namen an.

c. Geben Sie die Konstitutionsformeln (Halbstrukturformeln) und die Namen von drei Isomeren des Octans an, die wenigstens drei Verzweigungen besitzen.

7. a. Geben Sie die Konstitutionsformeln (Halbstrukturformeln), Skelettformeln und Bezeichnungen von allen Isomeren von  $\text{C}_4\text{H}_8$  an.

b. Geben Sie die Konstitutionsformeln (Halbstrukturformeln), Skelettformeln und Bezeichnungen von allen Isomeren von  $\text{C}_5\text{H}_{10}$  an.