

EPA-Theorie: Elektronenpaarabstoßungstheorie

- räumliche Struktur von Molekülen (Was?)
- Abstoßungskräfte zwischen Außenelektronenpaare (AEP) eines zentralen Atoms des Moleküls (Wie?)

1) Methan CH4 HAEP

AEP

AEP

Im Raum muss das CH₄-Molekül einen symmetrischen Tetraeder bilden.

Wegen des kleineren Bindungswinkel in der Pyramide entsteht nicht diese (Pyramide, 4 H unter, 1 C oben) räumliche Struktur für CH4, sondern die tetraedrische Bindungsanordnung; dann haben die AEP'e den größten Abstand.

2) (180°)

lineare Struktur

(flach)

3) H C=0, L B asymetrisch

Flach tigorale

planar-tigorale

Wenn es am zentralen Atom auch noch freie Elektronenpaare gibt, werden diese wie Bindungen behandelt.



asymmetrisch tetraedrisch gebaut

$$H_2 O$$

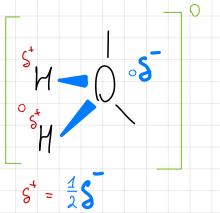
$$H - O - H$$

asymmetrisch tetraedrisch

1 < 3 < 8



$$HCN$$
 $H-C=NI$



:- Schwerpunkt der positiven Dipol-Ladungen au den H-Atomen

H₂O ist ein Dipolmolekül, weil es

- eine $\Delta EN \ge 0.2$ besitzt
- asymmetrisch gebaut ist

räumliche Struktur

$$SO \quad \overline{S} = \overline{Q}$$

$$\int S = 0$$

L < B

PCl₃

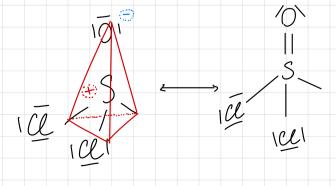
Tetraeder

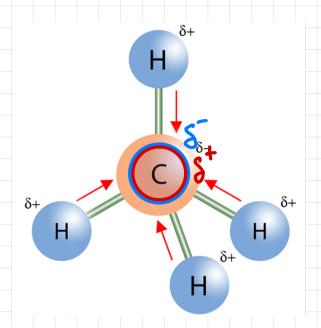


BH3

Cl250 ICEI 15=0, -

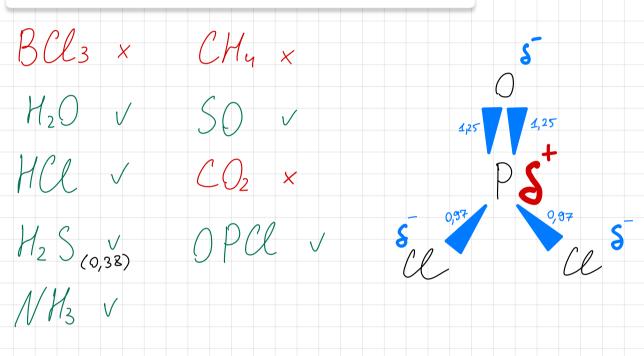
1<u>Cl</u>1





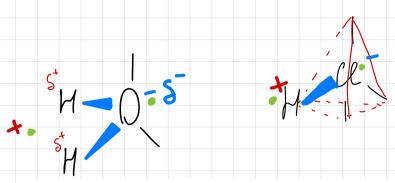
Der negative und der positive Ladungsschwerpunkt liegt an gleichen Ort, weil das Molekül **symmetrisch** gebaut ist. D.h. es kann **kein** Dipol entstehen.

Welche der folgenden Beispiele sind Dipolmoleküle?

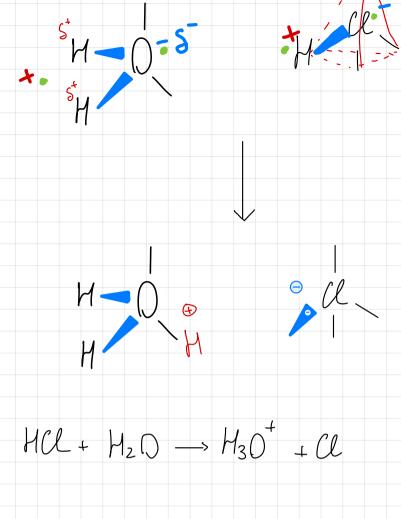


Die Reaktionen von polarisierten Molekülen:

Polarisierte Moleküle können miteinander reagieren, weil sie mit ihren Dipolladungen Kräfte aufeinander ausüben können. Z.B. ist das so bei der Molekülen HCl und H₂O.



Wo gibt es zwischen beiden Molekülen die stärksten Anziehungskräfte (für die Reaktion)?



Reaktionsmechanismus

Reaktionsgleichung

- 1) Der starke Minuspol von H2O übt eine Abstoßungskraft auf das v. EP von HCL aus.
- 2) Gleichzeitig übt der starke Minuspol von H2O eine Anziehungskraft auf das H-Proton von HCl aus.
- --> Durch diese beiden Kräfte wird das HCl-Molekül zerstört und es entstehen zwei Produkte.

Versuch

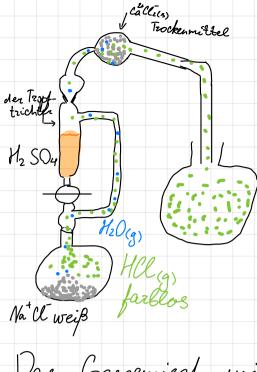
Aufbau

1.Teil: Herstellung von einem HCl (g)

 $Na^{\dagger}Cl_{(s)}^{-}+H_2SO_{4_{(s)}} \longrightarrow HCl_{(g)}^{+}+Na^{\dagger}HSO_{4_{(s)}}+Varme$ bleine Menge $+H_2O_{(g)}$

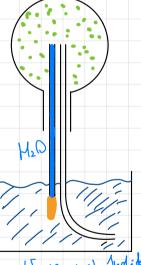
Es entsteht ein Gemisch von den beiden Gasen, weil der Reaktion soviel Wärme frei wird. --> Man

muss HCl von H2O trennen.



Das Gasgemisch wird vom Callz getzennt:

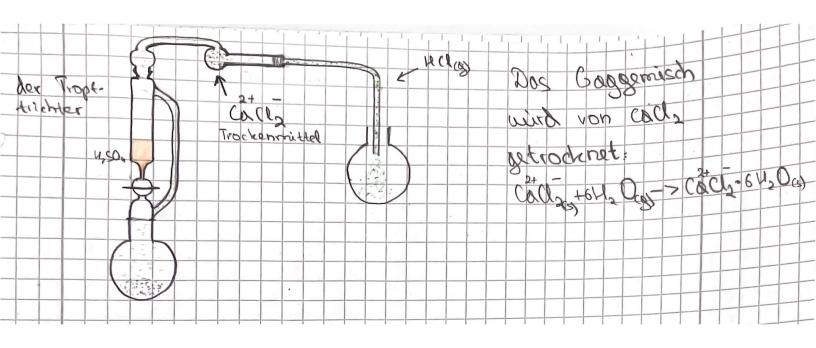
Callz(s) + 6 H2O(g) -> Callz · 6 H2O(s)



Im Wasser ist der Indikator grün gefärbt, dann zeigt er einen neutralen (nicht sauer, nicht basisch) Zustand an.

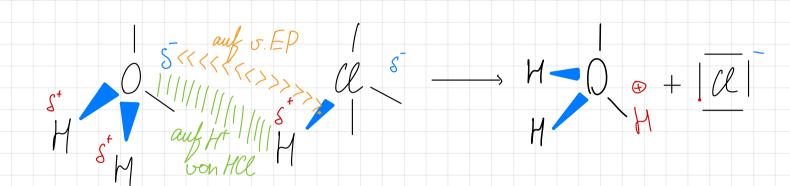
Wasser mit Indicator

Beobachtung: Wenn man eine kleine Menge H2O in den mit HCl-Gas gefüllten Rundkolben hineinspritzt, dann sieht man wie durch das zweite Rohr das Wasser mit dem grünen Indikator in den Rundkolben steigt und dabei seine Farbe von grün zu rot ändert, weil bei der Reaktion von HCl mit H2O H3+O entstehen.



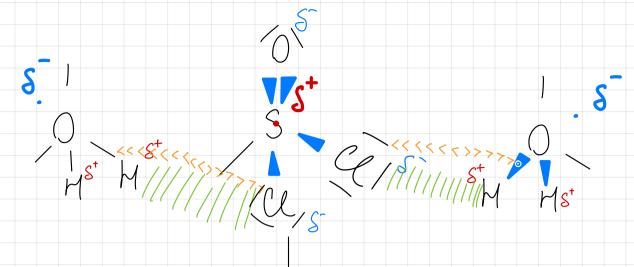
Reaktionsmechanismus

Wie die Teilchen miteinander reagieren; was bei der Reaktion geschieht.



Nur der H+-Atomkern (Proton) wird auf H₂O übertragen.

SOCl2 + 2H2O --> 2HCl + H2SO3



H+ wird von einem f. EP des Cl-Atom\$ gebunden / aufgenommen.

HCl ist ein Abgangsgruppe. Sie löst sich von dem Molekül ab.

 $HA: SCCl_2 + 2NH_3 \longrightarrow 2HCl + (NH_2)CS$

- Strukturformel --> 3D
- ΔEN --> Dipole

v Abstoßungs-/Anziehungskräfte | |

> v Reaktion

S II C C Auch unpolare Moleküle können reagieren. Am einfachsten ist das möglich, wenn sie mit einem Radikal reagieren, denn Radikale sind sehr instabil und besonders reaktiv, weil sie (mindestens) ein einzelnes Elektron haben (also k. EEK).

Es gibt Moleküle, die sind natürliche Radikale: NO Stickstoffmonoxid

Radikal können aus "normalen" Molekülen erzeugt werden, wenn diese Lichtenergie aufnehmen und in zwei Teile geteilt werden:

Für die Spaltung eines v. EP's benötigt man bei den verschiedenen Molekülen unterschiedliche Energien (=Lichtarten).

Ein Beispiel für eine Reaktion von unpolaren Molekül ist die Reaktion von H_2 -Gas mit Cl_2 -Gas unter Zuhilfenahme von sehr energiereichem ultraviolettem Licht (UV).

1. Mit dem UV-Licht wird zunächst ein Radikal erzeugt, das dann mit den anderen Molekülen reagieren kann. (H2 und Cl2 reagieren von allein nicht miteinander).

- Strukturformel --> 3D

Abstoßungs-/Anziehungskräfte | |

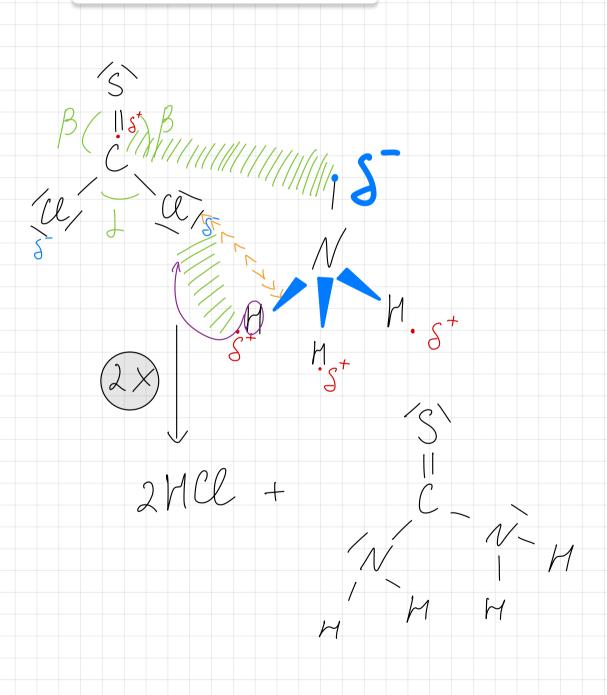
> v Reaktion

$$(V)EPA = < B$$

$$\triangle EN(S=C) = 0,03 \le 0,2$$

$$\triangle EN(C-Cl) = 9.64$$

$$\triangle EN(N-H) = 0,84$$

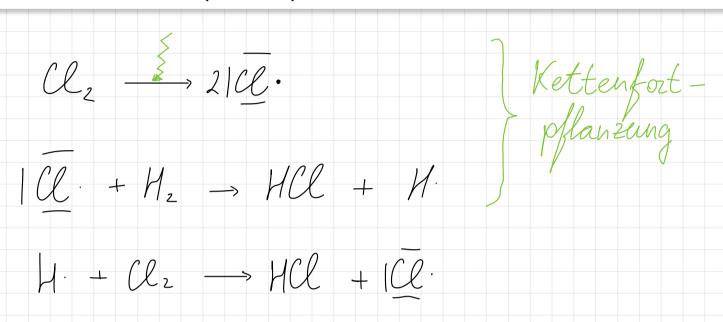


Versuch:

Gesamtreaktion: H2 (g) + Cl2 (g) --> 2Hcl (g)

Beobachtung: Die Reaktion verläuft explosiv. Man hört einen Knall; Stopfen und Reagenzglas bewegen sich im entgegengesetzte Richtungen; die Stoffe geben Lichtenergie ab.

Interpretation: Die Reaktion startet mit der Spaltung von einigen Cl₂-Molekülen, das nennt man Kettenstart(-reaktion):



Die Kettenfortpflanzung hört erst dann auf, wenn mindestens eines der Edukte vollständig verbraucht ist.

Für eine Kettenfortpflanzung kann man ein allgemeines Reaktionsschema angeben.

R1 + Edukt --> Produkt + R2

R2 + Edukt --> Produkt + R1

Edukte und Produkte können unterschiedlich sein

In dem reagierenden Stoffsystem finden gleichzeitig auch noch Nebenreaktionen statt. Welche das sind, ist abhängig von den Teilchen, die im Stoffsystem zufällig aufeinander treffen:

CI + H --> HCI

 $CI + CI --> CI_2$

 $H + H --> H_2$

Keine neuen Radikale --> Kettenabbruchreaktionen

2. Beispiel: Die Kettenreaktion von NO mit O3. NO. ist ein natürliches Radikal. Für dieses Stoffsystem benötigt man keine Kettenfortreaktion.

Kettenfortpflanzung: NO. + O3 --> O2 + NO2.

HA: Finden Sie den 2. Teil der Kettenreaktion, die Gesamtreaktionsgleichung und die Kettenabbruchreaktionen.

Versuch: Die Reaktion von Brom mit Hexan (C₆H₁₄)

Ein Gemisch von Hexan und Brom wird auf zwei Reagenzgläser verteilt. Eines daran wird mit Alufolie umhüllt. Beide werden in das Sonnenlicht gestellt.

Beobachtung: Nach ca. 15 Minuten hat sich nur in dem Reagenzglas ohne die Alufolie die Farbe von rot-braun (Brom) zu farblos, trüb geändert.

Interpretation des Versuchs:

C6 H14 + Bz2
$$\rightarrow$$
 C6 H13 Bz + HBz
Lettenstart - Bz2 $\stackrel{>}{\longrightarrow}$ 2Bz.
reaktion

Kettenstart-
$$: Bz_2 \xrightarrow{\S uv} 2Bz$$
 $: Bz_2 \xrightarrow{\S uv} 2Bz$
 $: R_1 \xrightarrow{R_2} R_2$
 $: R_2 \xrightarrow{R_2} C_6H_{13} \cdot + B_{22} \rightarrow C_6H_{13}Bz + Bz$

Nebenzeaktion:
$$Bz \cdot + Bz \cdot \rightarrow Bz_2$$

$$C_6 H_{13} \cdot + C_6 H_{13} \cdot \rightarrow C_{12} H_{26}$$

Beim Produkt des Versuchs kann man nach ca. 1 Stunde beobachten, dass die Trübung als festes Material auf den Boden des Reagenzglases sinkt

$$NO + 2O_3 + NO_2 \longrightarrow 3O_2 + NO_2 + NO$$

$$2O_3 \longrightarrow 3O_2$$

Nebenzeaktion:

$$NO \cdot + NO_2 \cdot \rightarrow N_2 O_3$$
 keine neuen $NO \cdot + NO \cdot \rightarrow N_2 O_2$ Radikalen $NO_2 \cdot + NO_2 \cdot \rightarrow N_2 O_4$

Kettenabbruchreaktion

Übung: Die Kettenreaktion von Chlor mit Methan (CH4) CH4+ Cl2 Shicht CH3Cl + HCl Kettenstart: Cl2 -> 2Cl. R₂ H· + CH₃ CL Kettenfortpflanzung: Cl. + CH4 -> $\mathcal{H}^2 + \mathcal{L}_2 \longrightarrow$ Cl. + MCl Gesamtreaktion: Cl. + CH4 + H· + Cl2 -> Hr + Ch+ HCl + CH3Cl CH4 + Cl2 -> HCl + CH3 Cl Neberrealtion: H. + M. -> H2 kleine zwätzliche Menge von Hz-Gas entsteht in diesem Beispiel Cl· + Cl· -> Cl2 H. + Cl. -> HCl

Reaktions mechanis mus II R_1 $Cl_1 + CM_4 \rightarrow MCl_1 + CM_3$ R_2 $CM_3 \cdot + Cl_2 \rightarrow CM_3Cl_1 + Cl_1$

Für dieses Stoffsystem gibt es zwei Möglichkeiten für einen Reaktionsmechanismus, der zur selben Gesamtreaktion führen kann. Wie kann man entscheiden, welcher Reaktionsmechanismus der richtige ist?

Nebenzeaktion:
$$Cl \cdot + Cl \cdot \rightarrow Cl_2$$

$$CM_3 \cdot + CM_3 \cdot \rightarrow C_2M_6 \text{ Gas mit Geruch}$$

Durch Untersuchung der Eigenschaften der Nebenprodukte des Versuchs kann man unterscheiden, welcher Reaktionsmechanismus der richtige ist. (Hier findet man, dass das Nebenprodukt C_2H_6 entsteht).

Metallische Stoffe:

- Metalle (Elemente)
- metallische Verbindungen (Legierung)

Metallische Stoffe sind kristalline Stoffe. (der Kristall)

Wenn sich Atome (Teilchen) in geometrischen Formen anordnen, dann entstehen Kristalle

Das Modell für solche Atome sind kugelförmige Teilchen. Wenn sie ohne Ordnung übereinander liegen, bilden sie einen Haufen, der keine Struktur hat. Das nennt man ein amorphen Körper.

Wenn die Atome (=Teilchen) eine geometrische Ordnung haben, dann entsteht eine Struktur und ein kristalliner Körper.

Die einfachste Möglichkeit dafür ist eine quadratische Anordnung der Teilchen:



quadratischer Kugelschicht

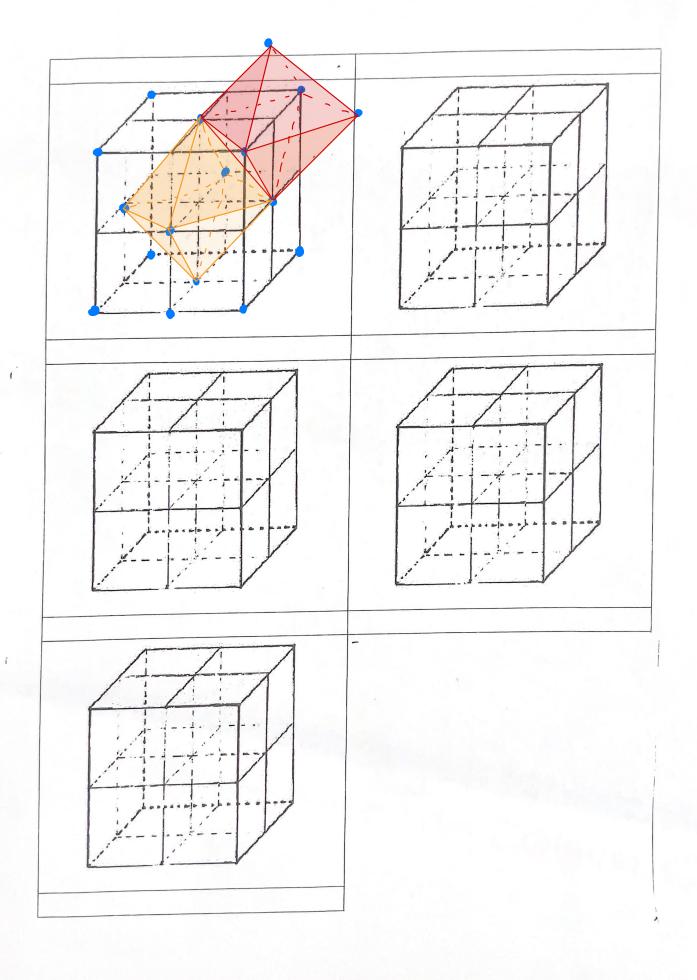
Eine andere Möglichkeit ist eine hexagonale Anordnung der Kugeln



Zwischen den Kugeln (im Modell) bzw. den Teilchen (im kristallinen Stoff) gibt es leere Plätze. Sie heißen **Lücken**. Lücken in einer quadratischen Schicht sind größer, als in einer hexagonalen Schicht. --> D.h. quadratische Schichten haben eine schlechtere Flächenausnutzung, als hexagonale Schichten.

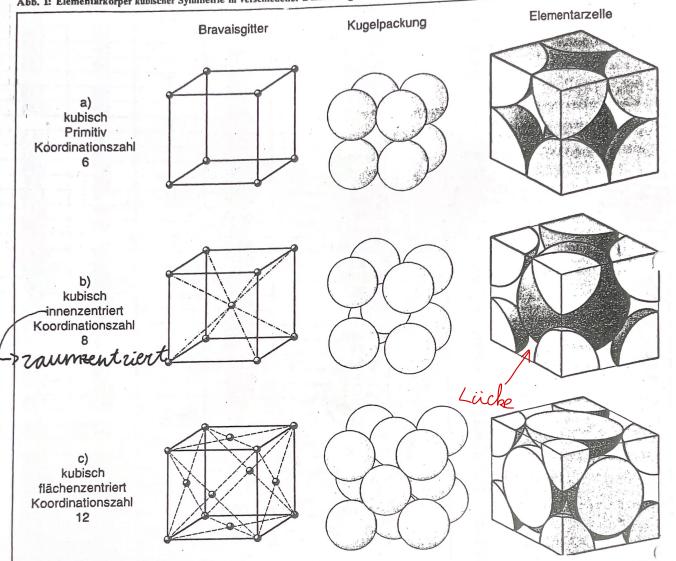
In einem Stoff gibt es viele übereinander angeordnete Kugelschichten: **Schichtfolge**. Bei quadratischen Schichtfolgen gibt es zwei Möglichkeiten:

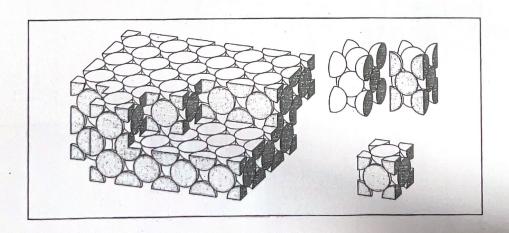
- 1. Die Kugeln von Schicht A liegen **genau** unter den Kugeln von Schicht B. Diese Anordnung ist mechanisch **nicht stabil**, denn schon durch klein Erschütterungen rutschen die Kugeln des Modells über die Lücken der darunter liegenden Schicht. Diese Anordnung nennt man kubisch-primitiv: Bei den Metallen gibt es sie nicht, aber bei Ionenverbindungen.
- 2. ... Kugeln von B über Lücken von A. Dieses Anordnung ist stabil. Man findet sie in Metallen wie z.B.: Fe, Na, K, Cr, ...



Verschiedene Modelle der Kubischen EZ

Abb. 1: Elementarkörper kubischer Symmetrie in verschiedener Darstellung



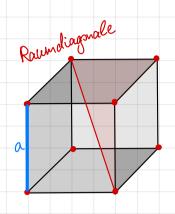


Das Modell zeigt nicht die vollständigen Kugelschichten, sondern den kleinsten räumlichen Teil des Modells von der Schichtfolge A,B; A,B... den man zeichen kann.

Wenn man mit diesen kleinsten Ausschnitten der Schichtfolgen AB den gesamten Kristall erzeugen will, muss man sie wiederholen (=nebeneinander stellen)

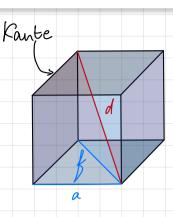
Problem: An der Stelle X im mittleren Würfel fehlte ein raumzentriertes Teilchen. --> Wenn man aus den Ausschnitten ein Modell für den ganzen Kristall erzeugen will, dann muss man diesen Ausschnitt aus den Kugelschichten ausschneiden. --> D.h. die Kugeln an den Ecken sind nicht vollständig.

Theoretische Berechnung der Dichte eines Metalls mit kubisch innenzentrierte Struktur



Die krw. EZ. wird von 9 Teilchen gebildet. Das rz. Teilchen befindet sich vollständig in der EZ. Die Acht Teilchen an den Ecken befinden sich zu je einem Achtel in der EZ.

Sie berühren sich nur auf der Raumdiagonalen, nicht auf den Kanten.



$$p(x) := \frac{m(x)}{V(x)}$$

Der Stoff x ist aus vielen Elementarzellen (EZ'n) aufgebaut, die genau diese Eigenschaft haben; denn die EZ ist das kleinste Stück von diesen Stoff, das es gibt.

Wie groß ist die Masse eines Atoms von Natrium (Na)? Wie viele Na-Atome gibt es in einer EZ?

$$\mathcal{N}(\mathcal{N}a) = 1 + \frac{8}{8} = 2$$

$$m_{Atom}(Na) = \frac{22,93}{6,022 \cdot 10^{23}} \frac{1}{mol} = 3,818 \cdot 10^{-23} g$$

$$V_{EZ}(Na) = \left(\frac{4}{\sqrt{3'}} - 186 \cdot 10^{-12}\right)^3 = 7,926 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$$

$$V_{EZ}(Na) - \frac{186 \text{ pm}}{Alsim} = 186 \text{ pm} \qquad 0 = 4R = a \cdot \sqrt{3}$$

$$V_{EZ}(Na) = \frac{4}{\sqrt{3}} \cdot 186 \cdot 10^{-12} = 7,926 \cdot 10^{-29} \text{ m}^{3}$$

$$V_{EZ}(Na) = \frac{4}{\sqrt{3}} \cdot 186 \cdot 10^{-12} = 7,635 \cdot 10^{-13} \text{ g} \cdot (100)^{-3} = 0,9633 \text{ g/cm}^{3}$$

$$V_{EZ}(Na) = \frac{7,635 \cdot 10^{-13} \text{ g}}{7,926 \cdot 10^{-29} \text{ m}^{3}} \cdot (100)^{-3} = 0,9633 \text{ g/cm}^{3}$$

$$\alpha^{2} + \alpha^{2} = k^{2}$$

$$\alpha^{2} + k^{2} = \alpha^{2}$$

$$3\alpha^{2} = \alpha^{2}$$

$$d = \sqrt{3}\alpha = 4R$$

$$\alpha = \frac{4}{\sqrt{3}}R$$

$$\sqrt{= (\frac{4}{\sqrt{3}}R)}$$

Um zu beurteilen, wie gut der theoretisch berechnete Wert (d.h. das Modell) ist, berechnet man die prozentuale Abweichung:

Zum Vergleich: Die Dichte eines Natriumatoms

$$P_{Atom}(Na) = \frac{m_{Atom}(Na)}{V_{Atom}(Na)} = \frac{M(Na) : Na}{\frac{4}{3} \cdot 7 \cdot R^3} = 1,416 \frac{g}{cm^3}$$

Fe ist eine Element mit einer krz. Struktur. Die molare Masse ist M(Fe) = 55.845 g/molDer Radius eines Fe-Atoms ist R(Fe) = 124pm

$$= \frac{2 \cdot 55,845}{6,022 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}} \cdot \left(\frac{4}{\sqrt{3}}, \left(124.10^{-12}\right) \text{ m}\right)^{3}} = 7,898 \frac{g}{\text{cm}^{3}} + 0.483\%$$

Wenn Schichten mit hexagonaler Geometrie übereinander gestapelt werden, dann entstehen Strukturen, die andere EZ besitzen.

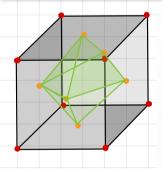
Bei hexagonalen Schichten kann man drei Schichtfolgen unterscheiden.

- 1. **Schichtfolge A, A, A,** ... die Kugeln / Teilchen liegen genau übereinander. Das ist mechanisch sehr instabil; In der Realität bei Metallen kommt **selten** vor.
- 2. **Schichtfolge AB, AB, AB**, ... die Kugeln von B liegen über einigen Lücken von Schicht A.

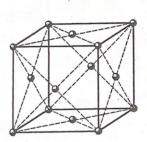


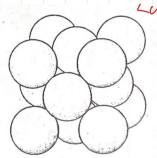
- 3. Die Schichtfolge ABC, ABC, ABC, ... die Kugeln von Schicht C liegen über den offenen Lücken von den Schichten AB. Dadurch sind alle Lücken bedeckt. In dem Material gibt es dann keine "Kanäle".
- --> Im Folgenden wird nur noch über die Schichtfolge ABC gesprochen: Welche Struktur hat eine EZ von einem Metall, das aus hexagonalen Schichtfolgen ABC gebaut ist?

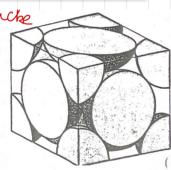
Die EZ ist kubisch-flächenzentriert und besteht aus insgesamt 14 Atomen, die sich aber nur teilweise in der EZ befinden



c) kubisch flächenzentriert Koordinationszahl 12







14 Teilchen bilden die kfz. EZ. **In** der EZ sind aber nur: $N_{EZ} = 8 * (1/8) + 6 * (1/2) = 4$

$$a = \frac{4K}{\sqrt{2}}$$

$$a=rac{4R}{\sqrt{2}}$$

$$P(Au) = \frac{M_{E2}(Au)}{V_{E2}(Au)} = \frac{P_{E2}(Au) \cdot M_{E2}(Au)}{V_{Z}(Au)} = \frac{N_{E2}(Au) \cdot M_{E2}(Au)}{V_{Z}(Au)} = \frac{N_{E2}(Au)}{V_{Z}(Au)} = \frac{N_{E2}(A$$

$$R(Cu) = 127,5 pm$$
 $M(Cu) = 63,5469/mol$
 $P(Cu) = 8,969/cm^3$

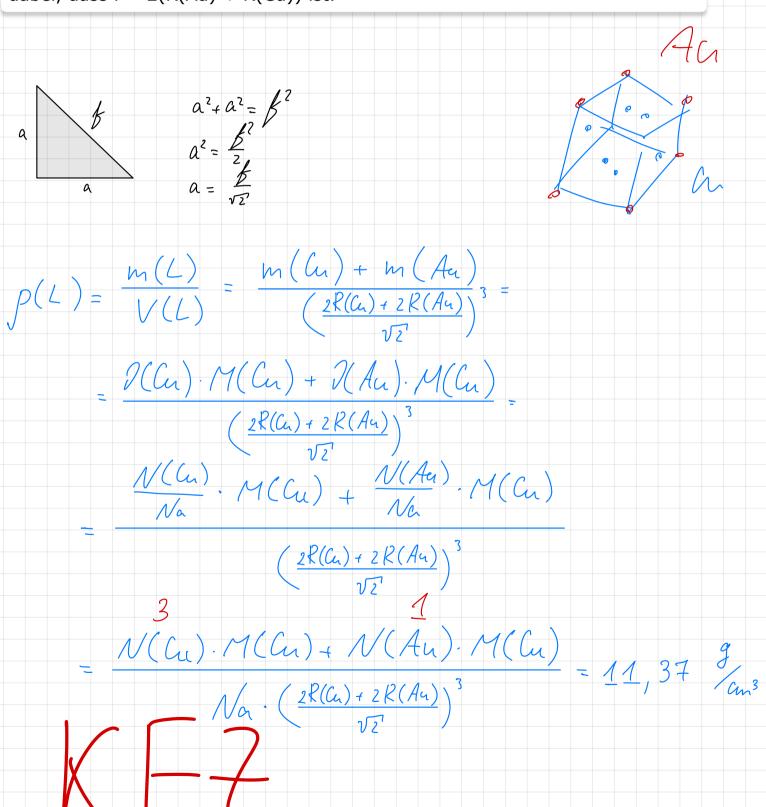
8,999...

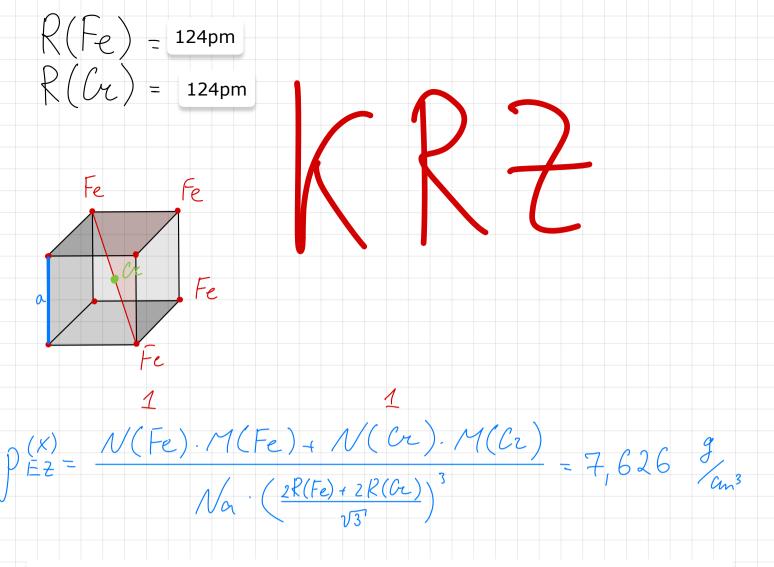
Metallische Verbindungen: Legierungen

Bei einem reinem Metall befinden sich die Atome auf den so genannten "Gitterplätzen" der EZ. Bei einer kubischen EZ sind das 1. die acht (8) Ecken und entweder das Raumzentrum oder sechs (6) Flächenmitten.

Bei einer Legierung werden diese verschiedenen Gitteplätze von Atomen unterschiedlicher Elementen besetzt.

Berechnen Sie die Dichte der gezeigten Au-Cu-Legierung, berücksichtigen Sie dabei, dass f = 2(R(Au) + R(Cu)) ist.

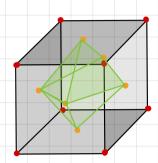




Bei Legierungen aus Metallen mit gleicher EZ befinden sich die Atome auf den Gitterplätzen.

Raumausnutzung in einer kfz. EZ.

$$\eta_\% = rac{{V}_{Teil\operatorname{ch}en}}{{V}_{EZ}} \cdot 100\%$$



$${V}_{Teil\, {
m ch}\, en} = 4 \cdot {V}_{Kugel} = 4 \cdot rac{4}{3} \, \pi R^3$$

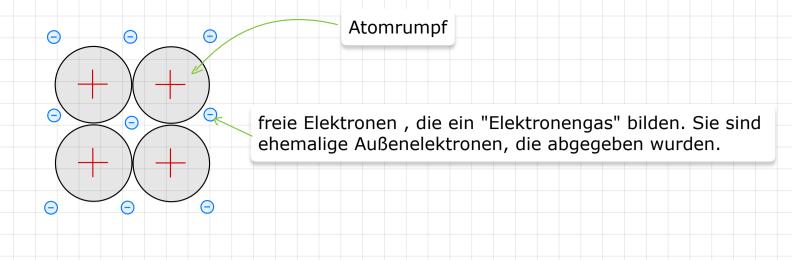
$$\eta_\% = rac{4 \cdot rac{4}{3} \cdot \pi}{\left(2 \, \sqrt{2}
ight)^3} \cdot rac{R^3}{R^3} \cdot 100\% = rac{\pi}{3 \, \sqrt{2}} \cdot 100\% = 74\%$$

Wie funktioniert eine metallische Bindung, z.B. in einem Metall wie Gold, aber auch in den Legierungen?

 Das Modell der metallischen Bindung beruht auf Vorstellung zur Erklärung der elektrischen Leitfähigkeit, weil das die wichtigste Eigenschaft von Metallen ist.

Grundfrage: Was muss es **in** einem Metall geben, damit es den elektrischen Strom leiten kann? Es muss Ladungsträger geben, die in dem Metall beweglich sind. (Hypothese)

- Es hat sich dann gezeigt, dass diese beweglichen Ladungsträger in dem Metall **einige** der Elektronen der Metallatome sind.
- Mit dieser Information wurde dann das Modell des "Elektronengases" in dem metallischen Festkörper entwickelt.



Wie erklärt man mit diesem Modell die Bindung zwischen den Teilchen eines Metalls?

"Bindung" bedeutet, dass es zwischen den Teilchen eine starke Anziehungskraft gibt (, die mit den gleichzeitig vorhandenen Abstoßungskräften ein Gleichgewicht bildet).

--> kann man erklären, wieso diese Elektronen von den Metallatomen freigegeben werden, aber von den Nichtmetallatomen nicht?

Die Antwort findet man mithilfe des Bohr-Sommerfeld-Atommodells (=Orbitalmodell) und mithilfe des PSE.

 Die Metalle sind Elementen der IV, V, VI und VII Periode (5 Ausnahmen: Li, Be, Na, Mg, Al). D.h. ihre Außenelektronen befinden sich auf sehr hohen Energieniveaus (mit geringe Energieunterschieden), fast "an der Grenze" des Atoms.

Das bedeutet, dass die Elektronen nur kleine Mengen von Wärmeenergie, die sie von Außen aufnehmen können, benötigen, um die Grenze der maximalen Energie eines gebundenen Elektrons zu überschreiten. Dann sind sie "frei" und können sich zwischen den Atomen des Metalls bewegen. (--> Festkörperphysik: "Leitungsband" und "Valenzband")

Vergleich der Verformbarkeit von metallischen und ionischen Stoffen

Bei den metallischen und ionischen Stoffen gibt es einen großen Strukturunterschied: Während die Metalle aus positiven, ortsfesten Atomrümpfen bestehen, zwischen denen sich freie Elektronen ähnlich wie ein Gas bewegen, sind die ionischen Verbindungen aus ortsfesten Anionen und Kationen gebaut, die abwechselnd angeordnet sind und ein Ionengitter bilden.

Wenn auf die Kristallgitter jeweils eine Kraft ausgeübt wird, dann entstehen aufgrund dieses Strukturunterschieds unterschiedliche Wirkungen:

- Bei dem Metall werden Atomrümpfe, die das Gitter bilden, verschoben. Dabei bewegen sich die Elektronen des Elektronengases mit den Atomrümpfen, sodass die Anziehungskraft zwischen dem Elektronengas und den Atomrümpfen erhalten bliebt.
- Bei der ionischen Verbindung werden sowohl die Anionen wie auch die Kationen gegeneinander verschoben, dadurch liegen gleich geladene Ionen nebeneinander. Zwischen ihnen entsteht eine große (elektrische) Abstoßungskraft und der Ionenkristall zerfällt in viele kleine Stücke.

Man sagt: Metalle sind verformbar; Ionenverbindungen sind spröde.

Kristallstrukturen von Ionenverbindungen

Größenvergleichcvon Atomen und Ionen der Hauptgruppen

Die Größe der Atome der Hauptgruppenelement ändert sich kontuierlich: Sie nimmt von unten nach oben und von lichks nach rechts ab. Deshalb ist z.B. eun Fluoratom sehr viel kleiner als eine NAtirumatom.

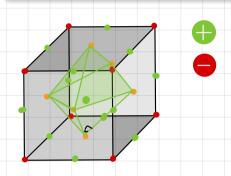
Bei den Ionen muss man zwischen den ANionen und den Kationen unterscheiden: normalerweise sind die Anionen um ein Vielfaches größer als Kationen.

Die Struktur einer kristallinen Ionenverbindung mit einem kfz. Basisgitter

Basisgitter:

- wird von den großen Ionen gebildet
- besteht aus den Gitterplätzen: 8 Eckpositionen, 6 Flächenmitten

Lückenpositionen werden von den kleinen Ionen besetzt. Sie befinden sich auf den Kantenmitten:



auf den Kantenmitten: 12 und im Raumzentrum: 1

Insgesamt 27 Teilchen, die nur teilweise in der EZ sind.

$$P(Nacc) = \frac{1+12 \cdot 4}{1+12 \cdot 4} = \frac{8 \cdot 8 + 6 \cdot 2}{8 \cdot 8 + 6 \cdot 2} = \frac{4}{1+12 \cdot 4} = \frac{1+12 \cdot 4}{1+12 \cdot 4} = \frac{1+12 \cdot 4}{1+1$$

Die beiden Werte stimmen nur ungefähr überein. Offensichtlich funktioniert das Modell, das der Berechnung zugrunde liegt, für diese Verbindung nicht perfekt. Es muss noch weiter entwickelt werden.

Adie Diehre von Mg D

Struktur:
$$kf^2$$
. EZ .

 $R(O^2) = 140 pm$
 $R(f_g^2) = 55 pm$
 $P(f_g^4) = 36$
 $P(f_g^4) = 36$

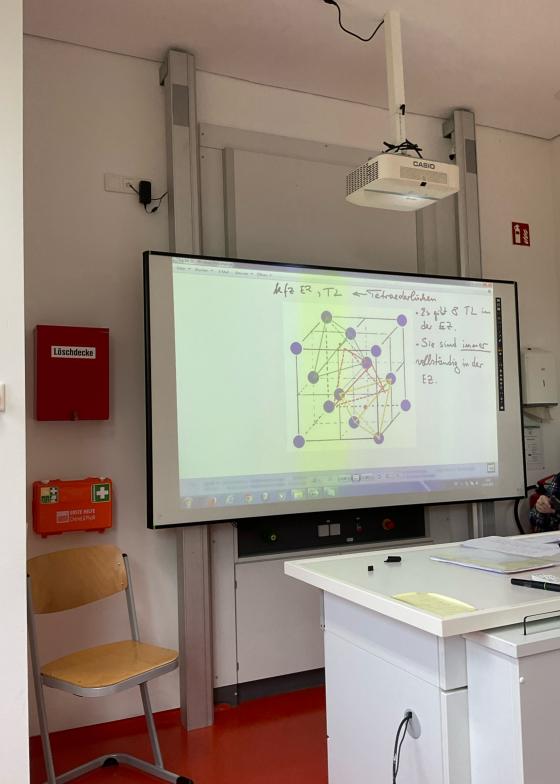
Sowohl der Wert für die Dichte der EZ von NaCl und auch von MgO ist viel zu groß. D.h. (p=m/V) es gibt drei Erklärungsmöglichkeiten:

- m ist zu groß
- 2. V ist zu klein
- beiden gleichzeitig

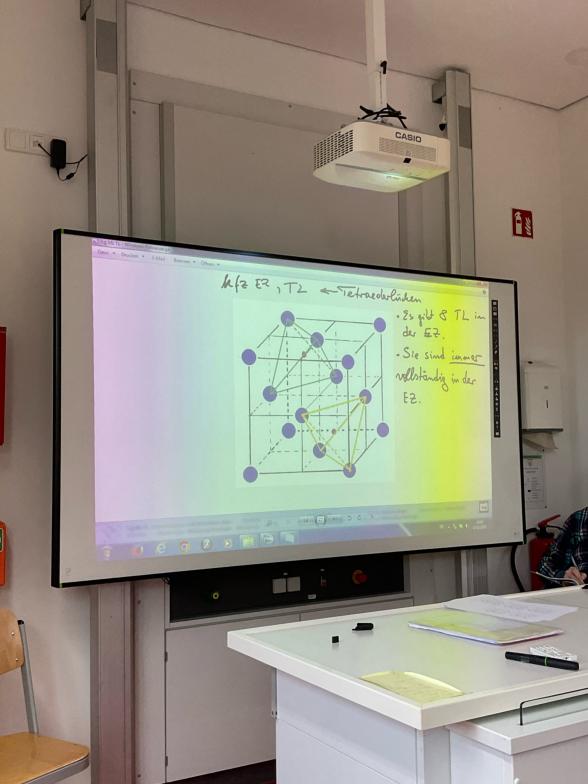
Der Volumenberechnung liegt eine Hypothese zugrunde: Nämlich, dass sich die Anionen auf der Flächendiagonale berührten. Die Begründung für diese Hypothese war: Die Kationen in den Lücken seien maximal so groß, wie die Lücken selbst sind. (Muss das so sein? Könnten die Kationen eventuell auch ein wenig größer sein, als die Lücke?) Wenn das so ist, dann berühren sich die Teilchen der EZ nicht auf Flächendiagonalen, sondern auf der Kante: a =

p(NaCl) = \frac{4}{NE2(M(Na) + M(Cl))}{Na(2(R(Na^{\dagger}) + RCCl))^3} = 2,14 \frac{9}{cm^3}

Das Phänomen, dass die Kationen etwas größer sein können, als die Lücke im Basisgitter der Anionen wird "Gitteraufweitung" gennant.







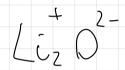
In einer **Ionen**verbindung mit kfz. Basisgitter gibt es zwei Arten von Lückenplätzen: Oktaederlücken (OL) und Tetraederlücken (TL):

- Die großen Ionen (meistens Anionen) bilden das Basisgitter
- Die kleinen Ionen besetzen die Lückenplätze
- 13 OL (12 OL auf den Kantenmitten, 1 OL im Raumzentrum)
- 8 TL hinter den 8 Ecken

Ob ein kleines Ion eine Tetraederlücke oder eine Oktaederlücke besetzt, hängt **auch**, aber nicht nur, von seiner Größe ab; es muss klein genug sein.

Z.B. der Stoff Lithiumoxid: Li₂O --> In der EZ dieser Ionenverbidnung muss es ein bestimmtes Verhältnis der Teilchenzahlen dieser Ionen geben: $N_{EZ}(O2-)/N_{EZ}(Li1+) = 1/2$; N(Li) = 2N(O)

Wo müssen im Basisgitter diese Teilchen sein, damit



Wenn die O-Ionen des Basisgitter bilden und die Li in den TLL sind, dann ist das Teilchenzahlenverhältnis N(Li)/N(O) = 2/1. (stimmt)

Wenn die O-Ionen das Basisgitter bilden, gibt es N(O) = 4 und wenn die Li-Ionen die TL besetzten, gibt es N(Li) = 8. Damit ist die Bedingung, die die Formel an die Struktur stellt, erfüllt: N(O)/N(Li) = 1/2

Anderes Beispiel: Calciumfluorid: $CaF_2 N(F) = 2N(Ca)$

Struktur: kfz. Basisgitter:

- Ca auf den Gitterplätzen
- F in den TL

Wie muss die Struktur einer Ionenverbindung mit kfz. Basisgitter sein, wenn das Verhältnis Teilchenzahlen 1:1 ist?

Dann ist es am einfachsten, wenn die kleineren Teilchen in den OL sind, z.b. ist das so beim NaCl.

Es gibt aber auch dazu eine sehr bekannte Ausnahme: Beim Stoff ZnS befinden sich die sehr viel kleineren Zinkionen in den TL. Was ist hier die Besonderheit? In diesem Fall wird nur die Hälfte der TL besetzt, dann ist das Verhältnis auch 1:1.

Was ist die "Koordinationszahl" (KZ) eines Ions in einer EZ?

Die KZ eines Ions gibt an, wie viele **direkte** (entgegengesetzt geladene) Nachbarn ein Ion hat.

- In einer kfz. EZ. haben die Ionen in den OL'n immer 6 direkte Nachbarn, deswegen sagt man: KZ(OL) = 6
- In einer kfz. EZ., in der die OL mit kleinen Ionen besetzt sind, haben die großen Ionen (auf den Gitterplätzen) ebenfalls 6 direkte Nachbarn KZ(GP) = 6
- In einer kfz. EZ, in der die Tetraederlücken besetzt sind, ist die KZ der Teilchen in den TL: KZ(TL) = 4. Die Teilchen, die in dieser Struktur auf den Gitterplätzen sind, haben die KZ(GP) = 8, wenn alle Tetraederlücken (TL) besetzt sind. Beispiel: K₂O
- Falls aber nur die Hälfte der TL besetzt ist, dann ist die KZ der Teilchen auf den Gitterplätzen nicht 8, sondern 4. KZ(GP) = 4. Beispiel: ZnS
- In einer kpr. EZ ist das Teilchen in der zentralen HL von 8 großen Ionen umgeben: KZ(HL) = 8. Wenn man ein Teilchen an einer Ecke einer kpr. EZ betrachtet, so sieht man, dass es zu 8 EZ gehört, die jeweils ein kleines Ion im Raumzentrum (=HL) haben. Deshalb ist auch seine KZ = 8.

Wofür ist die KZ wichtig? Die direkten Nachbarn besitzen einen entgegengesetzte Ladung, deshalb üben sie auch aufeinander eine Anziehungskraft aus.

Wenn jetzt ein Ion vom selben Element

- in Verbindung 1 in einer OL ist, hat es 6 direkte entgegensetztgeladene Nachbarn;
- in Verbindung 2 in einer TL, hat es 4 direkte ...;
- in Verbindung 3 in einer HL, hat es 8 direkte ...

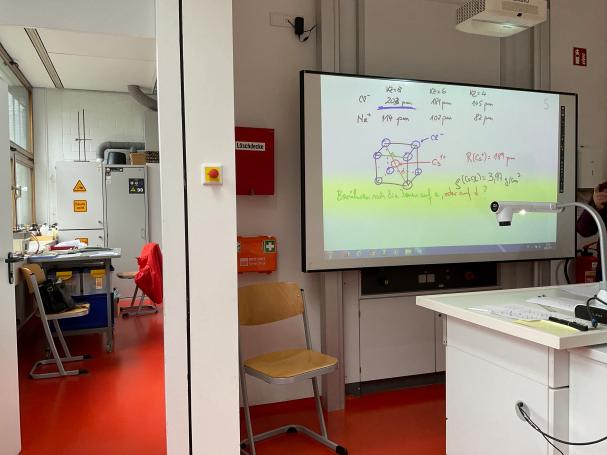
Diese Anziehungskräfte bewirken eine Vergrößerung des Atomhülle, sodass der Radius des selben Ions umso größer ist, je mehr direkte Nachbarn es hat:

CI-:

- KZ = 8, 202pm
- KZ = 6, 181pm
- KZ = 4, 145pm

Na+:

- KZ = 8, 114pm
- KZ = 6, 102pm
- KZ = 4,82pm



Hypothese 1: Gitteraufweitung: Teilchen berühren sich auf d.

Hypothese 2: keine Gitteraufweitung: große Ionen berühren sich auf a.

Bei Ionenverbindungen spricht man nicht von einer Summenformel (sowie bei den Molekülen) sondern von einer Verhältnisformel: Unterschied?

Moleküle:

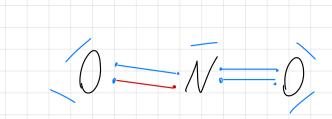
Wasser:

(Summe der Anzahl aller Atome in dem Modell) (Summenformel)

Ionen:

Ionen:
in der EZ:
$$\frac{NE_{Z}(Na^{+})}{NE_{Z}(Cl^{-})} = \frac{12 \cdot \frac{1}{4} + 1}{8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2}} = \frac{4}{4} = \frac{1}{1}$$





Beschreibung "Oxidationszahl":

Die Oxidationszahl ist ein Hilfsmittel / ein Modell, das man benutzt, um die Koeffizienten von einem komplizierten Redox-Stoffsystem zu finden.

Erklärung "Oxidationszahl":

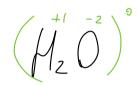
Eine Oxidationszahl gibt an, welche Ladung ein Atom in einer Molekül oder in einem Molekülion hätte, wenn dieses Teilchen aus Ionen aufgebaut wäre.

Definition "Oxidationszahl":

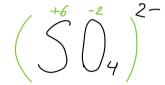
Eine Oxidationszahl ist eine Ladung eines Atoms (die es in Wirklichkeit nicht gibt), die es innerhalb einer Verbindung haben könnte.

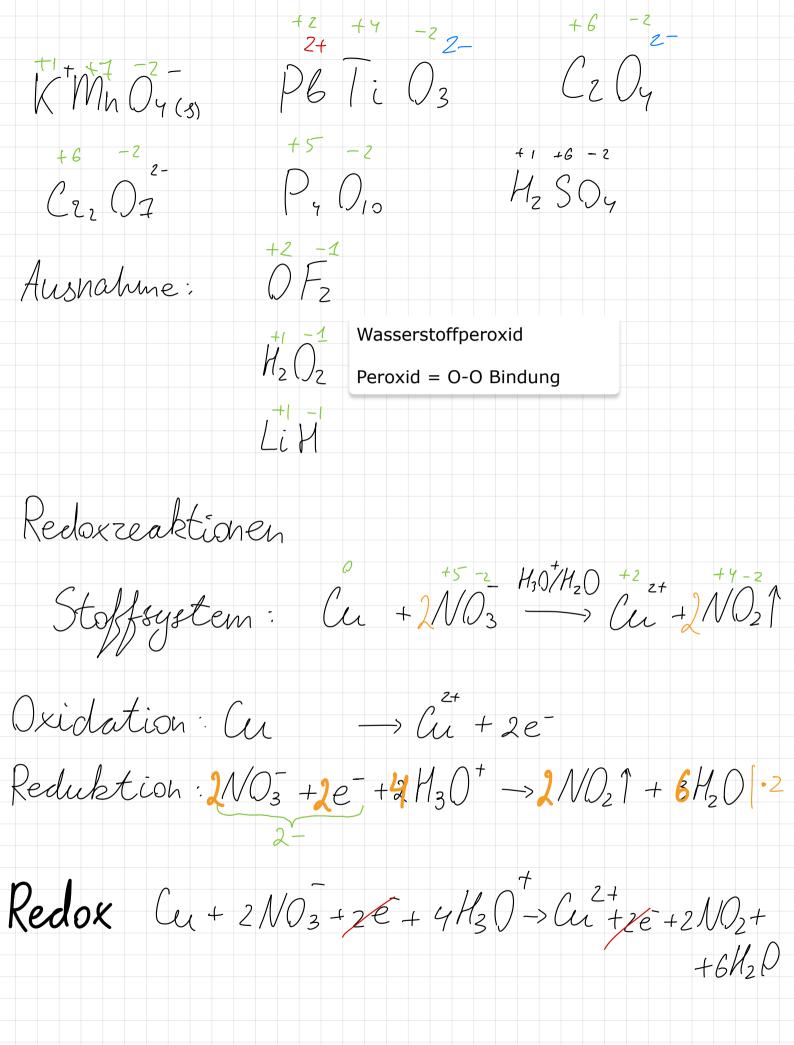
Erläuterung: 1. Für H₂O, 2. Für SO₄2-

1) H₂O Die Summe der OXz.'n muss Null sein. Sauerstoff bildet immer O^{2-}-Ionen

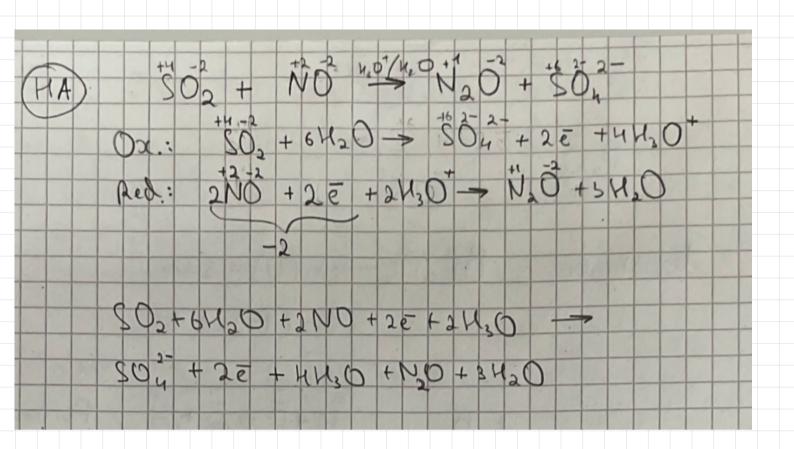


2) SO₄2-Die Summe der OXz.'n ist gleich mit der Ladungszahl.





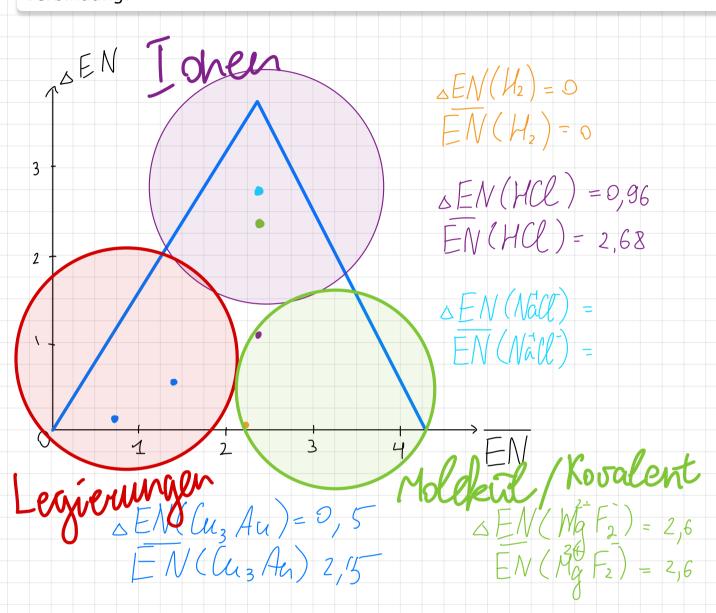
 $\frac{+4}{NO_2} + \frac{+7}{MnO_4} - \frac{H_3O^{\dagger}/H_2O}{MnO_3} + \frac{+2}{Mn} = \frac{+2}{NO_3} + \frac{+2}{Mn} = \frac{+2}{NO_3} + \frac{+2}{NO_3} = \frac{+2}{NO_3} + \frac{+2}{NO_3} = \frac{+2}$ 0x 5/102 +15H20 -> 5/103 + 5e- 19H30+ 1.5 Red MnO4 + 5e- + 8 M30 + -> Mn + 12 M20 5/102+15 H2O+MnO4+5E+8H3O -> 5NO3 + SE+ 12H2O+ Mn+10H3O+



$$0x: 6 Fe \longrightarrow 6 Fe + 6e$$

$$3Ni + 50_3 + 3H_2O \rightarrow 5 + 60H + 3Ni^{2+}$$
 $14 + 872 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892 + 892$

Um diese Frage zu beantworten braucht man Informationen über die Differenz der Elektronegativitäten der verbundenen Atome, den Mittelwert der EN'n der verbundenen Atome und der Symmetrie/Asymmetrie der Struktur der Verbindung.



Zwar ist AlCl3 eine Verbindung aus einem Metall und einem Nichtmetall, deshalb sollte man erwarten können, dass es eine Ionenverbindung ist. Jedoch muss man beachten, dass ΔEN von Al und Cl nicht sehr groß ist:

 Δ EN(Al-Cl) = 1.55, vgl. Δ EN(Mg-F) = 2.67

--> Richtig gute Ionenverbindungen haben eine hohe ΔEN:

MgF2: Superstarke Bindungspolarisierung ($\Delta EN > 1.7$) --> Elektronenübertragung --> Anionen + Kationen

NCI3: Zu klein für eine Polarisierung (Δ EN = 0.12) --> Super Molekülerbindung

H2O - Molekül

AlCl3 - Molekül. Symmetrischer Bau (kann nicht polar sein) und $0.2 < \Delta EN$ (Al-Cl) < 1.7 (könnte polar sein)

Es ist ein Stoff, der sich wie ein unpolarisiertes Molekül verhält, obwohl er von einem Metall und einem Nichtmetall gebildet wird.

Man Muss die Strukur untersuchen (symmetrisch/asymmetrisch) und die Δ EN sowie EN(Bar, Mittelwert) analysieren

Reaktionsgeschwindigkeit (RG)

Symbol: Vr keine Vektoreigenschaft

Bezug: Mengenänderung in einer bestimmten Zeit

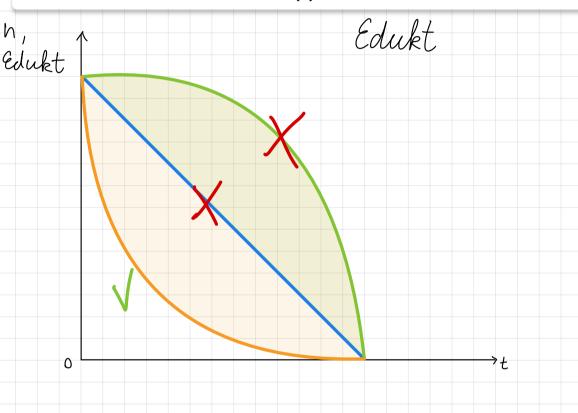
(vgl. Physik: Positionsänderung in einer bestimmten Zeit)

Mengenänderung:

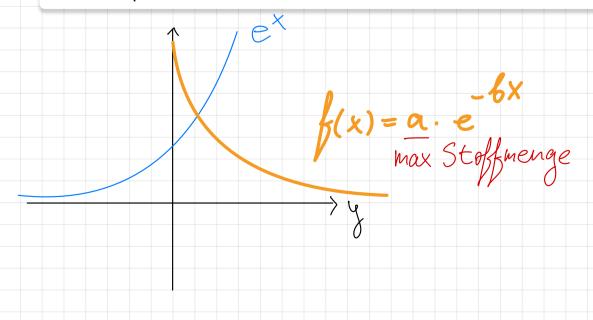
Stoffmenge eines Stoffes x - n_x --> Edukte: die Menge nimmt ab;

Produkte nimmt zu

nx ist eine Funktion der Zeit: nx(t)



Wenn sich die Edukte schon gemischt haben, ist die RG am größten, weil es viele Edukte gibt, die unmittelbar nebeneinander reagieren können. Je mehr Produkte entstehen, umso schwieriger ist es für ein Edukt den Reaktionspartner zu finden.



Reaktion: $aA + bB \rightarrow dD$ Geschwindigkeitskonstante

$$\alpha A + \beta B \rightarrow dD$$

Geschwindigkeitskonstante

$$n_A(t) = n_{max} \cdot e^{-kt}$$

Funktion für die Stoffmenge eines Edukts in Abhängigkeit von der Zeit. Damit kann man berechnen, wie sich die Menge eines Edukts im Verlauf einer Reaktion verändert.

Mit welcher Geschwindigkeit reagiert (Reaktionsgeschwindigkeit, RG) dieses Edukt?

$$U_{R,A}(t) \sim h_A(t)$$

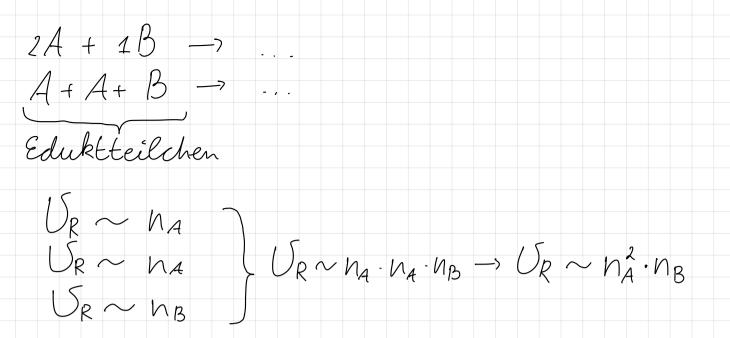
Die RG eines Edukts ist proportional zu dessen jeweiliger Konzentration.

$$U_{R,B}(t) \sim n_B(t)$$

$$U_{R} \sim n_A \cdot n_B$$

$$U_{R} = K \cdot n_A \cdot n_B$$

Diese RG beschreibt jetzt die Geschwindigkeit der Reaktion (nicht mehr nur die RG von einzelnen Stoffen).



Damit haben wir einen allgemeinen Zusammenhang zwischen der RG eines Stoffsystems und einer Reaktionsgleichung gefunden:

$$\int_{R} \left(\text{Staffsystem} \right) = R \cdot N_{A}^{a} \cdot n_{B}^{b}$$
Geschwindigkeitskonstante des Stoffsystems

Geschwindigektisgesetz des Stoffsystems

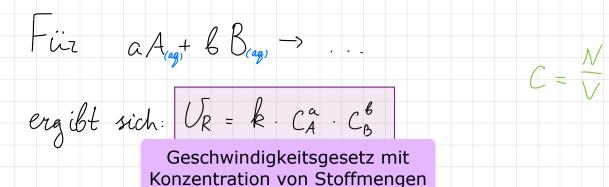
Wenn es ein einem Stoffsystem aus mehreren Stoffen eine Reaktion gibt, dann besitzt dieses Stoffsystem oftmals eine konstantes Volumen.

Zwei Gründe:

- 1. entweder gibt ein von den Umständen vorgegebenes Volumen
- 2. Zwei miteinander reagierende Stoffe sind im Wasser gelöst, d.h. $V = V_{L\ddot{o}sung}$

In einem solchen Fall beeinfluss das konstante Volumen die Geschwindigkeit der Reaktion, z.B. 0.1 mol HCl können in einem Volumen von 1L Wasser schneller mit 0.1 mol NaOH reagieren, als in einem Volumen von 3L Wasser --> Je größer das Lösungsvolumen ist, umso kleiner ist die Reaktionsgeschwindigkeit.

In dem Geschwindigkeitsgesetz muss dann die Stoffmenge eines Stoffes n_A durch seine Konzentration C_A ersetzt werden:



Diese Geschwindigkeitsgesetze kann man für jede Reaktion, die es in einem Stoffsystem gibt, formulieren.

Der Zusammenhang des Themas RG mit dem Thema chemisches Gleichgewicht

Versuch: Kupfersulfatlösung ist blau. Gibt man konz. Salzsäure dazu, dann änder sich die Farbe von blau nach grün. Gibt man zu dieser Lösung Wasser, dann ändert sich die Farbe von grün zu blau, wobei es einen Verdünnungseffekt gibt, d.h. die blaue Farbe ist heller, weil das Volumen der Lösung vergrößert wurde.

Eine weitere Zugabe von konz. Salzsäure führt wieder zu einer grünen Färbung.

Im Stoffsystem gibt es zwei entgegengesetzte Reaktionen, d.h. Das Stoffsystem ist **reversibel**.

Bei der ersten Reaktion (=Hinreaktion) entstehen aus Edukten bestimmte Produkte. Bei der zweiten Reaktion (=Rückreaktion) entstehen aus den Produkten der ersten Reaktion wieder deren Edukte.

Jede dieser beiden Reaktionen in dem reversiblen Stoffsystem hat eine eigene RG:

$$aA + 6B \xrightarrow{Hin} dD + eE$$

Man kann die selben Stoffe in verschiedenen Reagenzgläsern miteinander mischen, z.B. die grüne und die blaue Kupferverbindung aus dem Versuch, dann beobachtet man, dass es in jedem Reagenzglas einen anderen blau-grünen Farbton gibt, je nachdem welche Konzentration die einzelnen Stoffe im Stoffsystem haben.

In diesen Reagenzgläsern stoßen die verschiedenen Moleküle **ständig** zusammen, d.h. es gibt **fortwährend** Hin- und Rückreaktionen.

Weil sich die Farbe in einem Reagenzglas nicht verändert, bedeutet das, dass die Konzentrationen der farbigen Stoffe trotz der Hin- und der Rückreaktion gleich bleiben.

D.h., die RG'n von der Hin- und der Rückreaktion müssen gleich sein:

Wenn diese Bedingung erfüllt ist, dann bleiben die Konzentrationen der Stoffe des Systems konstant, d.h. sie bilden ein Gleichgewicht:

$$U_R(Hin) = U_R(Rick)$$

$$k_H[A]^a \cdot [B]^e = k_R[D]^d [E]^e$$

 $[\]$ --- ist das Symbol für eine konstante Gleichgewichtskonzentration C(x) ist irgendeine Konzentration.

Beispiel für ein reversibles Stoffsystem, in dem es ein chemisches Gleichgewicht gibt: H_2 , I_2 , HI

$$H_2 + J_z \xrightarrow{\text{Hin.}} 2H\overline{L}$$
 $V_R(\text{Hin}) = k_H \cdot C(H_z) \cdot C(J_z)$
 $V_R(\text{Riick}) = k_R \cdot C(HS)$
 $V_R(\text{Hin}) = V_R(\text{Riick})$
 $V_R(\text{Hin}) = V_R(\text{Riick})$

Anfangskonzentration			Gleichgewichtskonzentration			Gleichgewichtskonstante	
c ₀ (H ₂) in mol / L	$c_0(I_2)$ in mol / L	c ₀ (HI) in mol / L	c(H ₂) in mol / L	$c(I_2)$ in mol / L	c(HI) in mol / L	K= c (HI) / c (H ₂) c (I ₂)	$K = c (HI)^2 / c (H_2) c (I_2)$
0	0	0,015	0,0016	0,0016	0,0118	4609	54,39
0,00932	0,00805	. 0	0,00257	0,00130	0,0135	4040	54,549
0,00104	0	0,0145	0,00224	0,00120	0,0121	4501	54,468
0,00375	0,00375	0,00375	0,0012	0,0012	0,00886	6152	54,513

Es gibt ein chemisches Gleichgewicht

eines kann auch sein

eines Produkts

£6

$$\mathcal{H}_2 + \mathcal{J}_2 \Longrightarrow 2\mathcal{H}\mathcal{J}$$

$$\frac{[HJ]^2}{[H_2][I_2]} = K_C$$

konzentrationsbezogene Gleichgewichtskonstante

Übungsaufgabe:

- 1. In dem Stoffsystem N2O4 = 2NO2 (bei der Temperatur 25°C) gibt es die folgenden Gleichgewichtskonzentrationen:
 - $N2O4 = 4.27 * 10^{-2} mol/l$
 - $-NO2 = 1.41 * 10^-2 mol/l$

$$K_{c} = \frac{[NO_{2}]^{2}}{[N_{2}O_{4}]} = \frac{(1,41\cdot10^{-2})^{2}}{4,27\cdot10^{-2}} = \frac{mol}{e} = 4,656\cdot10^{-3} \frac{mol}{e}$$

$$= 4,656 \frac{mol}{me}$$

<u>Übungsaufgaben: erste Anwendungen des MWG auf homogene, gasförmige Stoffsysteme</u> Quelle: Mortimer 2003, S.272 ff, (Aufgaben bearbeitet!)

- 1. Bei 25°C gibt es im Stoffsystem $N_2O_{4(g)} \stackrel{?}{\to} 2NO_{2(g)}$ die folgenden Gleichgewichtskonzentrationen $[N_2O_4] = 4,27\cdot 10^{-2} mol/L$ und $[NO_2] = 1,41\cdot 10^{-2} mol/L$. Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante.
- 2.1 In der folgenden Aufgabe geht es um das schon bekannte Stoffsystem aus $H_2 / I_2 / HI$ mit der Gleichgewichtskonstanten $K_c = 54,5$. In einem Gefäß mit dem Volumen 1L wurde am Anfang des Versuchs nur $HI_{(g)}$ hineingegeben. Wenn das Gleichgewicht erreicht ist, stellt man fest, dass sich 0,50 mol $HI_{(g)}$ in dem Stoffsystem befinden. Die Temperatur beträgt dabei 425°C. Berechnen Sie die Gleichgewichtskonzentrationen der anderen Stoffe.
- 2.2 In der folgenden Aufgabe geht es um das schon bekannte Stoffsystem aus H_2 / I_2 / HI mit der Gleichgewichtskonstanten $K_c = 54,5$. In einem Gefäß mit dem Volumen 1L wurden am Anfang des Versuchs 0,50 mol $HI_{(g)}$ hineingegeben. Die Temperatur beträgt dabei 425°C. Berechnen Sie die Gleichgewichtskonzentrationen von allen Stoffen.
- 3. 1,00 mol $ONCl_{(g)}$ wird bei 500K in einem 1L-Gefäß eingeschlossen. Es bildet sich ein chemisches Gleichgewicht: $2ONCl_{(g)} \stackrel{?}{=} 2NO + Cl_{2(g)}$. Im Gleichgewicht sind 9% des $ONCl_{(g)}$ dissoziiert. Berechnen Sie K_c.
- 4. Bei 250°C gibt es in einem Reaktionsgemisch 0,100mol $PCl_{5(g)}$, 0,0500 mol $PCl_{3(g)}$ und 0,030mol $Cl_{2(g)}$. Das Gemisch befindet sich in einem Einlitergefäß. Die Gleichgewichtskonstante hat den Wert $K_c = 0,0415 \, mol/L$. Das Edukt ist $PCl_{5(g)}$. Welche Reaktionsrichtung (Hin- oder Rückreaktion) führt vom Anfangszustand zu einem chemischen Gleichgewicht?
- 5. Für das Stoffsystem $2 SO_{2(g)} + O_{2(g)} \stackrel{?}{=} 2 SO_{3(g)}$ hat die Gleichgewichtskonstante den Wert $K_c = 36.9 L/mol$. Die Temperatur im Stoffsystem beträgt 827°C. Zu Beginn des Versuchs werden $0.050 \, mol \, SO_2$, $0.030 \, mol \, O_2 \, und \, 0.125 \, mol \, SO_3$ in einem Gefäß mit dem Volumen 1L gemischt. In welche Richtung verläuft die Reaktion bei der Einstellung des Gleichgewichts?

Vertiefungsaufgabe

6. Für das Stoffsystem $CO_{2(g)} + H_{2(g)} \stackrel{?}{=} CO_{(g)} + H_2O_{(g)}$ ist $K_c = 0,771$ bei 750°C. In diesem Gefäß werden je 0,010 mol/L $CO_{2(g)}$ und $H_{2(g)}$ miteinander gemischt. Berechnen Sie V = AL die Gleichgewichtskonzentrationen von allen vier Stoffen.

$$K_{c} = \frac{[HI]^{2}}{[H_{2}] \cdot [J_{2}]} = \left(\frac{[HI]}{[H_{2}]}\right)^{2}$$

$$[H_2] = \frac{[HI]}{\sqrt{K_c}} = \frac{0.5 \text{ mol}}{\sqrt{54.5}} = 0.0677 \text{ mol}$$

$$[H_2] \cdot [J_2] = \frac{[HI]^2}{K_C} = \frac{(0,5)^2}{54,5} = \frac{4,5871.10^3}{C^2}$$

$$[H_2] = [J_2] = \sqrt{[H_2] \cdot [J_1]} = 0,0677 \frac{\text{mol}}{C}$$

$$(2.2)$$
 $H_2 + J_2 \rightleftharpoons 2HI$

$$C_0(HI) = 0,5 \text{ mol}$$

$$[H_2] = ?$$

$$C_0\left(\overline{L_2}\right) = 0$$
 $\frac{mnl}{c}$

$$\begin{bmatrix} I_2 \end{bmatrix} = ? \times$$

$$(0,5-1x)^2 = 54,5$$

$$X = 0,0532$$
 mol

 $^{3)}$ 2 ONCl \Rightarrow 2NO + Cl₂

9% dissoziiert

Co(ONCl) = 1 mol

[ONCl] = Co(ONCl) · 91/1 = 0,91 mol

 $\begin{bmatrix} NO \end{bmatrix} = 2 \begin{bmatrix} CC \end{bmatrix} = \frac{\triangle C(ONCC)}{C_0(ONCC) \cdot 9/C}$ 0,09 \frac{mol}{e} \quad 0,045 \frac{mol}{e}

Wenn man alle Anfangskonzentrationen eines Stoffsystems kennt, dann kann man mit diesen Konzentrationen auch ein Massenwirkungsgesetz berechnen:

Anfangskonzentration			Gleichgewichtskonzentration			Gleichgewichtskonstante	
c ₀ (H ₂) in mol / L	$c_0(I_2)$ in mol / L	c ₀ (HI) in mol / L	c(H ₂) in mol / L	$c(I_2)$ in mol / L	c(HI) in mol/L	$K = c(HI) / c(H_2) c(I_2)$	$K=c(HI)^2/c(H_2)c(I_2)$
0	0	0,015	0,0016	0,0016	0,0118	4609	5439
0,00932	0,00805	. 0	0,00257	0,00130	0,0135	4040	54,549
0,00104	0	0,0145	0,00224	0,00120	0,0121	4501	54,468
0,00375	0,00375	0,00375	0,0012	0,0012	0,00886	6152	54,513

$$=Q_R=1$$

Reaktionsquotient

Dieser Wert kann man mit der Gleichgewichtskonstanten des Stoffsystems vergleichen:

$$C = 54,5$$
 ; $Q_R = 1$

Information über den Anfangszustand << Information über das Ziel (=Gleichgewicht)

Q R muss größer werden

$$\frac{C_{0}(H_{\overline{1}})^{2}}{C_{0}(H_{z})C_{0}(J_{z})} = Q_{R} \Longrightarrow$$

C(HI) muss zunehmen

 $C(H_2)$, $C(I_2)$ muss abnehmen

4)
$$K_{c} = 0,0415 \xrightarrow{\text{mol}} 0,03 \text{ mol}$$
 $PCl_{5} \Longrightarrow PCl_{3} + Cl_{2}$
 $C_{0}(PCl_{5}) = 0,1 \xrightarrow{\text{mol}} 0$
 $C_{0}(PCl_{3}) = 0,05 \xrightarrow{\text{mol}} 0$
 $C_{0}(Cl_{2}) = 0,03 \xrightarrow{\text{mol}} 0$

$$Q_{R} = \frac{9,55 \cdot 0,03}{91} = 0,015 \frac{\text{mal}}{e}$$

Q_R muss während der Reaktion größer werden. Dazu muss am Anfang die Hinreaktion schneller sein.

5)
$$2 SO_2 + O_2 = 2SO_3$$

$$C_0 = 36,9 \text{ mol}$$

$$C_0 (SO_2) = 0,05 \text{ mol}$$

$$C_0 (O_2) = 0,03 \text{ mol}$$

$$C_0 (SO_3) = 0,125 \text{ mol}$$

Zuerst Rickreaktion

$$C_o(CO_2) = C_o(H_2) = 0,01$$
 mol

$$V_{c} = \frac{[CO][H_{2}O]}{[CO_{2}][H_{2}]} = 0,771$$

$$[H_2] = [CO_2] = (0,01 - x) \frac{mol}{e} = 5,32 \cdot 10^3 \frac{mol}{e}$$

$$[CO] = [H_2O] = x = 4,67.10^{-3} \frac{mol}{e}$$

$$\frac{x^2}{(0.01-x)^2} = 0.771$$

$$X = 4,67 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{e}$$

$$N_2 + O_2 \implies 2NO$$
Luft

$$T_1 = 2000 K$$
 $K(T_1) = 4,08.10^4$
 $T_2 = 2500 K$ $K(T_2) = 3,03.10^3$

Das Stoffsystem wurde erwärmt. (Ursache, passiv) Der Wert der Konstanten hat sich vergrößert. (Folge, reflexiv, aktiv)

Beim Erwärmen wird Hinreaktion schneller. --> Die Hinreaktion muss ein endothermer Prozess sein.

Übungsaufgaben zu: Wärmeänderung und Reaktionsrichtung

Noch einmal das Unterrichtsbeispiel:

$$N_{2(g)} + O_{2(g)} \stackrel{?}{\sim} 2NO_{(g)}$$
 $T_1 = 2000 K$ $K_c(T_1) = 4{,}08 \cdot 10^{-4}$ $T_2 = 2500 K$ $K_c(T_2) = 3{,}03 \cdot 10^{-3}$

Das Stoffsystem wird erwärmt. → Durch diese Störung wird dem Stoffsystem Wärme zugeführt. → Es muss eine endotherme Reaktion stattfinden, denn dabei wird die zugeführte Wärme in eine potenzielle chemische Energie umgewandelt.

Der Wert von K_c bei der höheren Temperatur ist größer als der Wert von K_c bei der kleineren Temperatur. → Weil K_c größer wird, muss im MWG (im Verlauf der Reaktion) die Konzentration der Produkte steigen und die Konzentration der Edukte abnehmen. In diesem Stoffsystem gibt es also eine Hinreaktion.

Das bedeutet: In diesem Stoffsystem ist die Hinreaktion eine endotherme Reaktion.

Übung:

1.
$$N_2O_{4(g)} \stackrel{?}{=} 2NO_{2(g)}$$
 $T_1=400\,K$ $K_c(T_1)=0.856\frac{mol}{L}$
$$T_2=500\,K \qquad K_c(T_2)=26.4\frac{mol}{L}$$
 Welche Reaktionsrichtung ist endotherm? Begründen Sie Ihre Meinung.

2. Im Stoffsystem aus den Edukten Iod und Wasserstoff, und dem Produkt Iodwasserstoff hat die

Gleichgewichtskonstante bei $T_1 = 395$ K den Wert 61 und bei $T_2 = 425$ K den Wert 54,5. a) Geben Sie die Reaktionsgleichung an.

b) Welche Reaktionsrichtung ist endotherm? Begründen Sie Ihre Meinung.

beben Sie die Reaktionsgleichung an.

Gelche Reaktionsrichtung ist endotherm? Begründen Sie Ihre Meinung.

$$H_2 + I_2 \implies 2HI$$
 $I_2 = 425K$
 $I_3 = 425K$
 $I_4 = 395K$
 $I_5 = 425K$
 $I_7 = 395K$
 $I_8 = 425K$
 $I_8 = 425K$

Zusatzaufgabe: endotherm

$$2SO_{2(g)} + O_{2(g)} \stackrel{?}{=} 2SO_{3(g)}$$
 $T_1 = 600 K$ $K_c(T_1) = 357 \frac{L}{mol}$ $T_2 = 500 K$ $K_c(T_2) = 1,04 \cdot 10^{12} \frac{L}{mol}$

- a) Wodurch unterscheidet sich diese Aufgabe von den beiden anderen Übungen?
- b) Welche Reaktionsrichtung ist endotherm? Begründen Sie Ihre Meinung.

Chemisches Gleichgewicht: Säuren und Basen

ph-Wert - eine Stoffeigenschaft:

- sauer 0 <= pH < 7 Zitronensaft
 neutral pH = 7 Wasser
 basisch 7 < pH <= 14 Seife

Der pH-Wert gibt eine Information darüber, ob ein Stoff sauer, basisch oder neutral reagiert.

Definitionsgleichung pH :=
$$-\log_{10} C(H^+)$$

Problem: H+ ist nur ein Proton:

- subatomares Teilchen
- nur innerhalb eines Atoms stabil

Bsp. faz Saure

$$HCl(g) \xrightarrow{Agua} HCl(ag)$$
 $HCl + H_2O \longrightarrow H_3O + Cl$
 $H_2S(ag) + H_2O \longrightarrow H_3O + HS$

Der Stoff Hcl ist eine Säure. Bei der Reaktion von HCl mit H2O wird H+ nicht frei, sondern von HCl auf H2O übertragen --> Protonenübertragungsreaktion (=**Protolyse**)

$$--> pH := -log_{10} \left(\frac{C(H_3O^t)}{mol/\ell} \right)$$

An diesen Beispielen kann man sehen, dass alle Säuren H+ abgeben: Eine Säure ist ein **PROTONENDONATOR**.

Wenn es einen DONATOR gibt, dann muss es auch einen AKZEPTOR geben. Ein Stoff, der ein PROTONENAKZEPTOR ist, wird als Base bezeichnet.

In dem Beispiel: HCl + H₂O --> H₃O + Cl

HCl - Säure H₂O - Base

Neues Beispiel: NH₃ + H₂O --> NH₄ + OH-

NH₄ - Base H₂O - Säure

H₂O ist ein Stoff, der sowohl als Säure, wie auch als Base reagieren: Man nennt so einen Stoff: AMPHOLYT (amphoter). Wasser ist amphoter.

Diese Reaktionen von Säuren mit Basen sind reversible Vorgänge.

Es gibt Hin- und Rückreaktionen --> Es entsteht ein chemisches Gleichgewicht.

Revision der Beispiele:

2.
$$H_2S + H_2O \Rightarrow H_3O + HS$$
3. $NH_3 + H_2O \Rightarrow NH_4 + OH$

3.
$$NH_3 + H_2O = NH_4 + OH$$

S1/B1 <-- konjugiertes Säure-Base-Paar

Base / Lauge basisch / alkanisch Eine Base ist ein Stoff, der ein Proton aufnehmen kann.

Eine Lauge ist eine Flüssigkeit, die entsteht, wenn eine Base im Wasser aufgelöst wird bzw. mit Wasser reagiert. Diese Flüssigkeit enthält immer OH-(=Hydroxidionen).

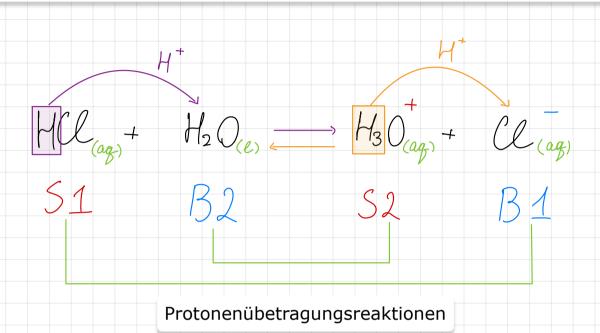
NaOH (Natriumgydroxid) --> Na+ + OH- (im Wasser gelöst, Natronlauge)

Chemisches Gleichgewicht <--> Säuren und Basen

Säure: Protonendonator Base: Protonakzeptor

HCl (g) --> HCl (aq) (Auflösung)

 $HCI + H_2O --> CI - + H_3O +$



Weshalb kann ein Stoff wie HCl ein Proton auf einen Stoff wie H2O übertragen?

Beim H2O-Molekül gibt es im Bereich der f. EP'e eine starke negative Ladung, während die H-Atome positiv polarisiert sind.

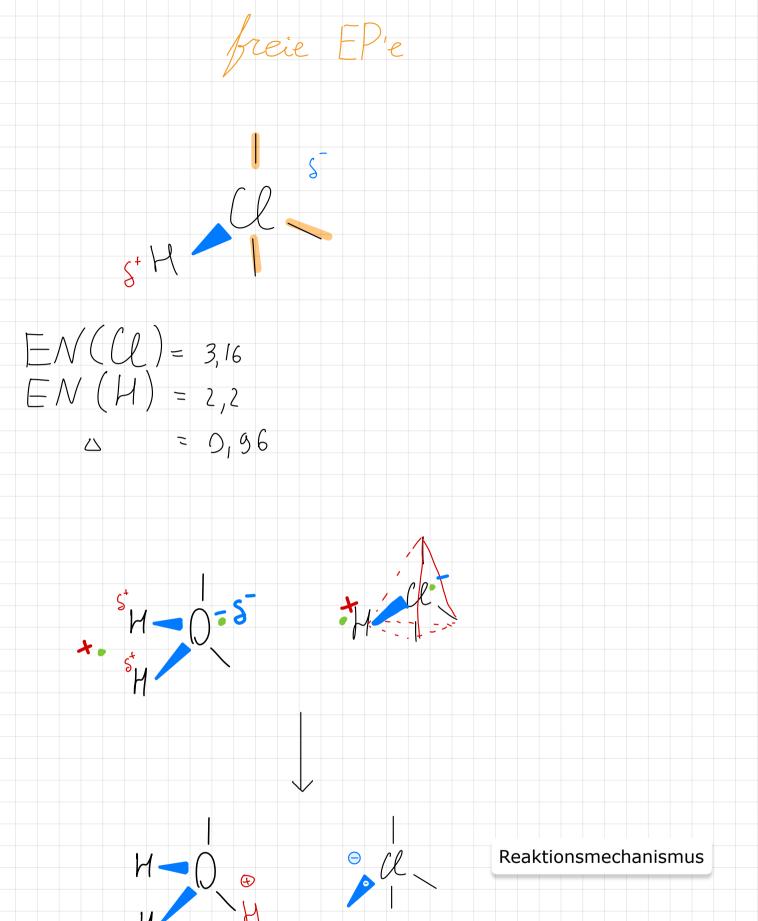
H

Bindungspolarinierung

asymmetrisch

EN(0)=344

EN(H)=2,2



Zwischen dem positiv polarisierten H-Atom on HCl und dem starken Minuspol von H_2O gibt es eine starke Anziehungskraft, sodass das Proton von HCl auf ein f.EP von H_2O übetragen wird.

Analysieren Sie die Struktur von NM3 und erläuteur Sie wie NH3 normaleuweise zeagieren sollte. E(N) = 3,04 F(H) = 2,2o = 0,84 $NH_3 + H_2O \Longrightarrow NH_4 + OM$

Bei einer vollständigen Protolyse einer Säure wird das Proton von allen Säurenmolekülen auf die Base übertragen.

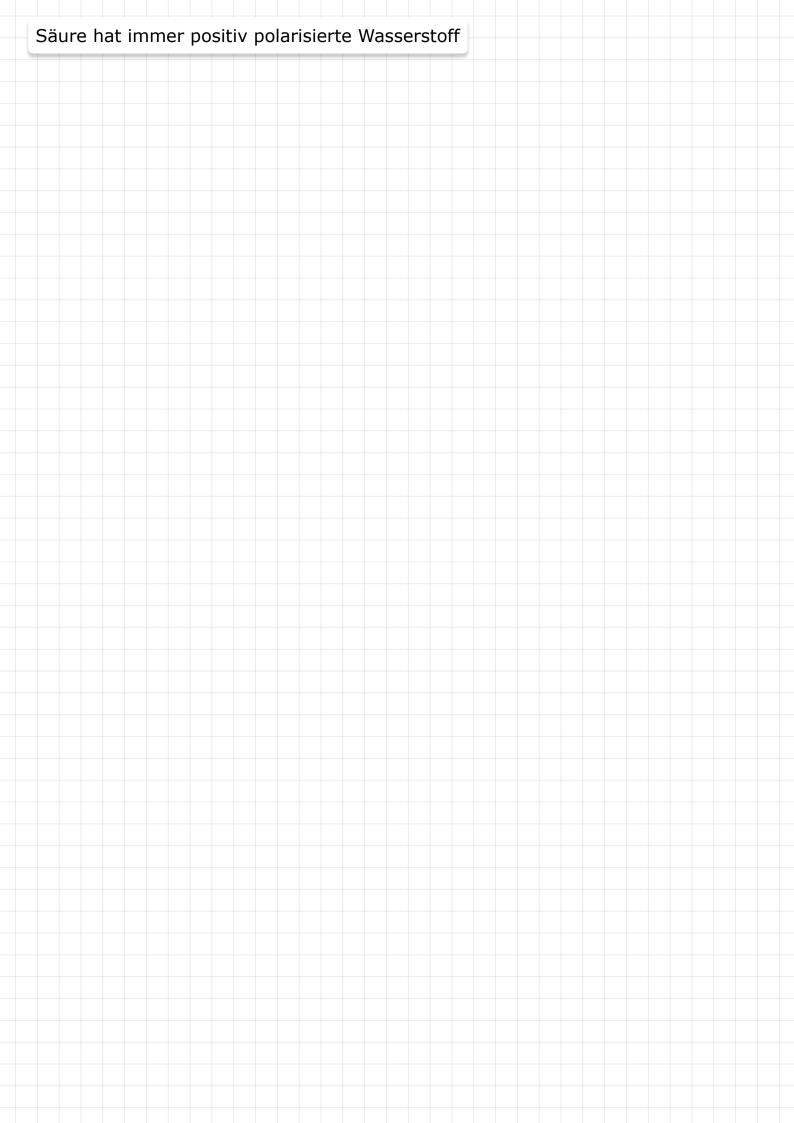
Bei einer unvollständigen Protolyse gibt es auch eine Rückreaktion, sodass ein chemisches Gleichgewicht entsteht.

Die zugehörige Gleichgewichtskonstante ist der pKs-Wert der Säure

$$DK_{5} = -l_{G}K_{5}; K_{5} = \frac{[H_{3}O^{\dagger}][A]}{[MA]}$$

$$HA + H_{2}O \rightleftharpoons H_{3}O^{\dagger} + A$$

$$HCl + H_{2}O \rightleftharpoons H_{3}O^{\dagger} + Cl$$



Bei der Berechnung von Ks gibt es eine Besonderheit:

$$HA + H_2O < --> H_3O + A$$

In diesem Stoffsystem ist der Stoff Wasser nicht nur ein Reaktionspartner, sondern gleichzeitig **das Lösungsmittel**.

Dabei hat man von dem gelösten Stoff normalerweise eine sehr viel kleinere Menge, als von dem Lösungsmittel.

Der pH-Wert eines Säure eist 2

Der pH-Wert einer Saure ist 2

L>
$$C(H_3O^{\dagger}) = 10^{-2} \frac{mol}{e}$$

D.h.: In 1L Wasser gibt es 0.01 mol H₃O-Ionen.

$$V(H_2O) = 12$$

 $J(H_2O) = \frac{m(H_2O)}{M(H_2O)} = \frac{p(H_2O) \cdot V(H_2O)}{M(H_2O)} = 55,5 \text{ mol}$

Die Stoffmenge des gelösten Stoffs n(x) ist sehr viel kleiner, als die Stoffmenge das Lösungmittels $n(H_2O)$.

In einem Liter Wasser (V(H2O) = 1L) werden 0.01 mol HCl-Gas gelöst. Dieses Gas reagiert sofort fast vollständig mit dem Wasser.

1 (Wasser
$$\triangleq$$
 55,5 mol θ = 0,01 mol

Wenn HCl ohne Rest mit H2O reagieren würde, wie groß wäre die Stoffmenge von H2O nach der Reaktion? $n_e(H2O) = 55.49$ mol

Sogar wenn der gelöste Stoff fast vollständig mit H2O reagiert, ändert sich die Stoffmenge (und auch die Konzentration) von H2O fast nicht; sie ist konstant.

$$HA + H_2O_e \Longrightarrow H_3O_{ay} + Cl_{ay}$$

$$K_c = \frac{[H_3O][Ce]}{[HA][H_2O]}$$

$$konst$$

$$K_c : [H_2O] - konst = K_3 = \frac{[H_3O][A]}{[HA]}$$

Das Gleiche gilt für die Reaktion einer Base mit Wasser:

 $C_0(H2O) \rightarrow (H2O)$, weil Wasser das Lösungsmittel ist, also eine sehr große menge hat.

$$K_{B} = \frac{[HA][OH^{-}]}{[A^{-}]}$$

Wenn ein Stoff sehr stak als Säure reagiert, dann ist der Wert von Ks groß, weil dann viele H₃O-Ionen gebildet werden.

$$\mathcal{N}_{s} = rac{ ext{[H_{3}O^{+}][A]}}{ ext{[MA]}} rac{ ext{Sauceanionen}}{ ext{sauce}} \ lpha_{\%} = rac{ ext{[H_{3}O]^{+}}}{ ext{$C_{0}\,(HA)}} \cdot 100\%$$

 $K_s \longrightarrow pK_s$ inslem mon $-leg_{10} \frac{K_s}{m \times l/L} = pK_s$ $\frac{3sp: K_s = 0,0001 \frac{ms}{L}}{pK_s = 3} \approx pK_s$ Shirts $K_s = 0,00001 \frac{ms}{L} \Rightarrow pK_s = 5$ Solvaille

Solvaille

Solvaille

my Bonen?

Wenn eine Säure gut mit Wasser reagiert und deshalb viel H3O-Ionen bildet, dann ist das eine starke Säure.

Diese Eigenschaft "Säurestärke" erkennt man an pKs- bzw. Ks-Wert der Säure.

pKs -- Säurestärke

Ks -- Dissoziationskonstante (der Säure)

Je kleiner die Säurestärke (=pKs-Wert) ist, umso stärker ist die Säure.

Wie stark eine Säure oder Base ist, kann man **nur** mithilfe eines pKs bzw. eines pKB-Wertes beurteilen, denn nur diese geben eine Information über die **Dissoziation der** betreffenden Säure bzw. Base.

Um das genauer zu beschreiben, definiert man einen Dissoziationsgrad (in Prozent) des dissozierenden Stoffes:

$$\alpha_{\%} = \frac{[H_3O]^+}{C_0(HA)} \cdot 100\%$$

$$\frac{[MA] = C_0(HA) - [M_3O^{\dagger}]}{[HA]} = \frac{[H_3O^{\dagger}]^2}{[HA]} = \frac{[H_3O^{\dagger}]^2}{C_0(HA) - [H_3O^{\dagger}]} = \frac{[H_3O^{\dagger}]^2}{C_0(HA) - [H_3O^{\dagger}]} = \frac{L^2 C_0(HA)}{C_0(HA)} = \frac{L^2 C_0(HA)}{1 - L}$$

$$PK_{S}(NH_{4}^{+}) = 9,25$$
 $C_{O}(NH_{4}^{+}) = 0,1$ E
 $K_{S} = 10^{-9,25} \frac{mol}{e}$
 $K_{S} = \frac{C_{O} \cdot L^{2}}{1 - L}$ $\rightarrow L \approx 7,5 \cdot 10^{-5}$
 $L' = 7,5 \cdot 10^{-3} / 1$

