

Vorlesung Anorganische Chemie

Prof. Ingo Krossing
WS 2007/08
B.Sc. Chemie

Login Prüfungsanmeldung Nur Bachelor...!

<https://www.verwaltung.uni-freiburg.de/qis>

E-Mail Frau Jones:

friederike.jones.pruefamt@cpg.uni-freiburg.de

Nur Bachelors müssen sich anmelden...!

Keine Lehramt-Studierenden...!

Vorlesungsunterlagen

Website AK Crossing:

<http://portal.uni-freiburg.de/molchem/downloads>

Username: **molchem**

Password: **uni-fr**

Oder über Campus-Online:

<https://campusonline.uni-freiburg.de/>

=> Einloggen => Lehrveranstaltungen => Biologie => 1.-4.
Semester => Vorlesung „Anorganische und Allgemeine
Chemie“ auswählen => zuordnen und auswählen => **Lehrplan.**

Lernziele Stunde 2

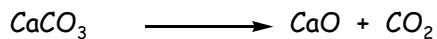
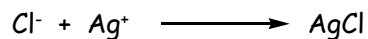
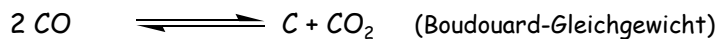
- Chemische Reaktionen
 - Stöchiometrie
 - Thermodynamik
 - Wärmekapazität
 - Kalorimetrie
 - Reaktionsenergie
 - Reaktionsenthalpie
 - Satz von Hess
 - Bildungsenthalpien
 - Bindungsenergien
- Atombau
 - Bohr'sches Modell
 - Wellenmechanik
 - Welle-Teilchen-Dualismus
 - Quantenzahlen
 - Orbitale
 - Pauli-Prinzip
 - Hund'sche Regel
 - Periodensystem

Symbolische Schreibweise / Reaktionsgleichungen

Die Formulierung einer Gleichung für eine chemische Reaktion beinhaltet mehrere Übereinkünfte ("Fachsprache").

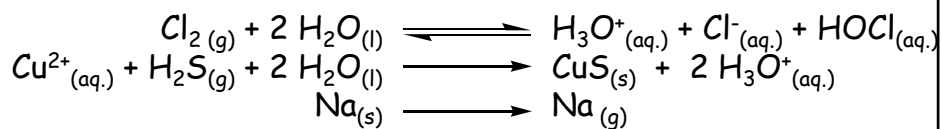
Auf der linken Seite des Reaktionspfeils stehen die **Ausgangsstoffe** (auch **Reaktionspartner** oder **Edukte** genannt), während auf der rechten Seite die **Produkte** stehen.

Beispiele:

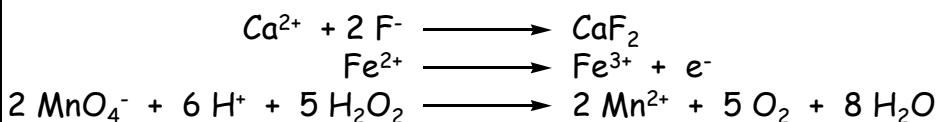


Der Reaktionspfeil hat auch die Bedeutung eines Gleichheitszeichens, d. h. die Summe der Atome auf der linken und rechten Seite muß gleich sein.

Der Zustand der Reaktanden kann symbolisiert werden:



Treten Ionen in einer Gleichung auf, so muß die Summe der Ladungen auf der linken und rechten Seite vom Reaktionspfeil gleich sein:

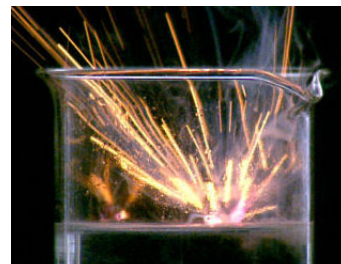
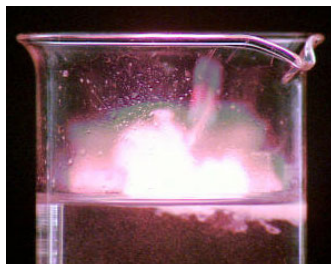
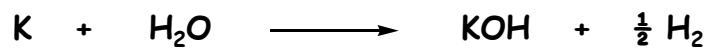


Die Gleichung symbolisiert auch einen entsprechenden Masseumsatz (Stoff- bzw. Mol-Menge):



Gesetz der Erhaltung der Masse...!

Energetik chemischer Reaktionen



=> Bei einer chemischen Reaktion kann Energie in Form von Licht, Wärme, ... abgegeben werden.

=> Diese Energie steckt chemisch gebunden in den Edukten.

Wie bestimmt man die bei einer
chemischen Reaktion
freiwerdende Energiemenge...?

Chemische Thermodynamik

Wärmekapazität C

- Die **Wärmekapazität C** eines Stoffes der Masse m ist die Wärmemenge, die benötigt wird, um die Temperatur des Stoffes um $1\text{ }^\circ\text{C}$ zu erhöhen.

=> Wasser hat eine **spezifische Wärme** von $4.18\text{ J K}^{-1}\text{ g}^{-1}$

=> 125 g Wasser haben **Wärmekapazität C** :

$$C_{(125\text{ g Wasser})} = 125\text{ g} \cdot 4.18\text{ J K}^{-1}\text{ g}^{-1} = 523\text{ J K}^{-1}$$

=> Um 125 g Wasser von 293 K ($20\text{ }^\circ\text{C}$) auf 298 K ($25\text{ }^\circ\text{C}$) zu erwärmen, benötigt man die **Wärmemenge Q** :

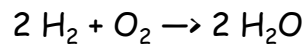
$$Q = C \cdot (T_2 - T_1)$$

$$Q = 523\text{ J K}^{-1} \cdot (298 - 293)\text{K} = 2610\text{ J} = 2,61\text{ kJ}$$

Kalorimetrie

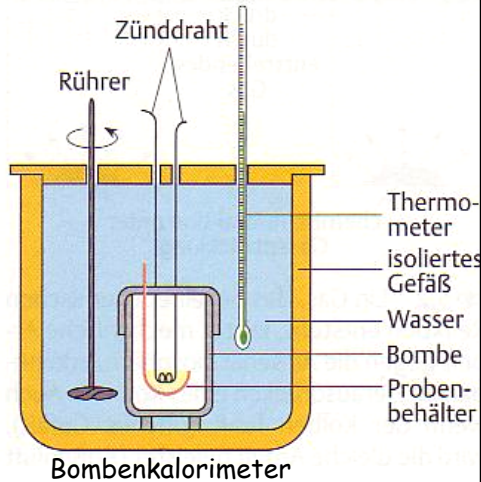
- Die bei einer chemischen Reaktion abgegebene oder aufgenommene Wärmemenge wird durch die Kalorimetrie bestimmt.

=> z.B. Verbrennung:



- => Definierte Stoffmengen H_2 und O_2 zusammengeben.
- => Zünden.
- => Messen von $\Delta T = T_2 - T_1$
- => Bekannte Wärmekapazität des Kalorimeters:

$$Q_{\text{chem. Reaktion}} = C_{\text{Kalorimeter}} \cdot \Delta T$$



Reaktionsenergie und Reaktionsenthalpie

- Chemische Reaktionen können im geschlossenen Gefäß oder im offenen System ablaufen.
- Bei Reaktionen mit Gasentwicklung wird der Druck im geschlossenen Gefäß ansteigen.
- Hingegen wird das gebildete Gas im offenen System in die Umgebung entweichen können.
- In letzterem Fall wird also noch **Volumenarbeit** geleistet.

Reaktionsenergie $\Delta_r U$

- Findet eine Reaktion im geschlossenen System (bei konstantem Volumen) statt, kann die gesamte bei der Reaktion freigesetzte Energie als Wärmeenergie abgegeben werden.
- Diese abgegebene **Wärmemenge Q_V** nennt man Reaktionsenergie $\Delta_r U$:

$$\Delta_r U = U_{\text{Produkte}} - U_{\text{Edukte}}$$

$\Delta_r U$ positiv: Energie wird aufgenommen.

$\Delta_r U$ negativ: Energie wird abgegeben.

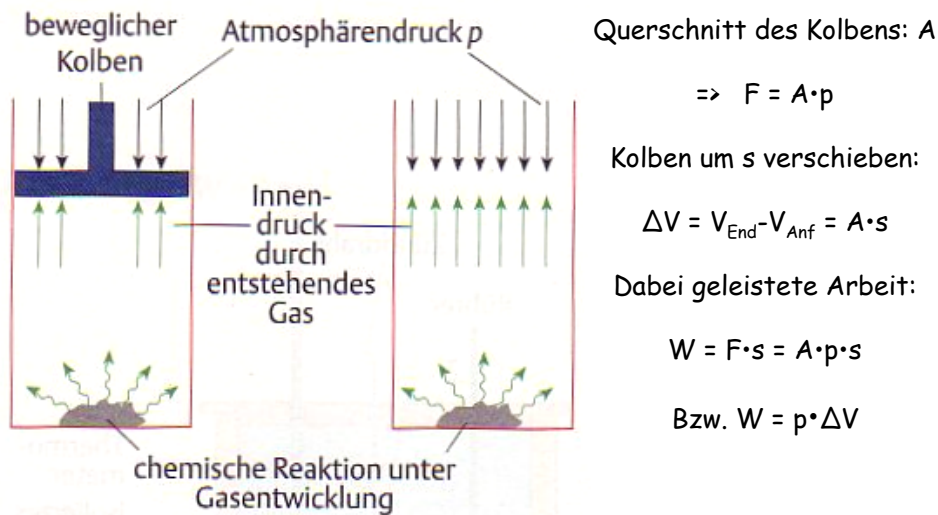
U steht für **Innere Energie**

Reaktionsenthalpie $\Delta_r H$

- Die meisten chemischen Reaktionen laufen im offenen Gefäß ab (\Rightarrow bei konstantem Druck).
- \Rightarrow Es wird daher noch **Volumenarbeit** ($p \cdot \Delta V$) geleistet.
- \Rightarrow Die bei der chemischen Reaktion bei konstantem Druck freigesetzte **Wärmemenge Q_p** besteht aus der **Volumenarbeit** und der **Reaktionsenergie**. Die **Wärmemenge Q_p** wird **Enthalpie H** genannt.

Es gilt:
$$\Delta_r H = \Delta_r U + p \cdot \Delta_r V$$

Volumenarbeit ($p \cdot \Delta V$)



Reaktionsenthalpie $\Delta_r H$

- Findet eine Reaktion bei konstantem Druck statt, entspricht die gesamte bei der Reaktion freigesetzte **Wärmemenge** Q_p der **Reaktionsenthalpie** $\Delta_r H$:

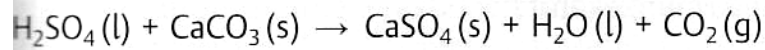
$$\Delta_r H = H_{\text{Produkte}} - H_{\text{Edukte}}$$

$\Delta_r H$ positiv: Wärmeenergie wird *aufgenommen*.
Reaktion ist **endotherm**...!

$\Delta_r H$ negativ: (Wärme-)Energie wird *abgegeben*.
Reaktion ist **exotherm**...!

H steht für **Enthalpie** (gr.: en = darin; thalpos = Wärme)

Beispiele



$$p = 1,013 \text{ bar} = 101,3 \cdot 10^3 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}, T = 25^\circ\text{C}$$

Standardbedingungen

=> 1 Mol Gas wird gebildet.

=> 1 Mol Gas beansprucht 24.5 l Volumen bei 25 °C.

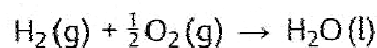
$$\Rightarrow \Delta V = 24.5 \text{ L mol}^{-1} = 24,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow p \cdot \Delta V &= 101,3 \cdot 10^3 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2} \cdot 24,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \\ &= 2,5 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1} = 2,5 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

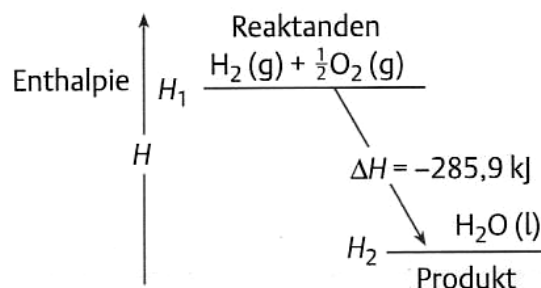
$$\Delta_r U = -96,1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H = \Delta_r U + p \cdot \Delta V = (-96,1 + 2,5) = -93,6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

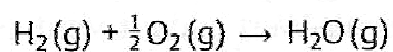
Beispiele



$$\Delta H = -286 \text{ kJ/mol}$$

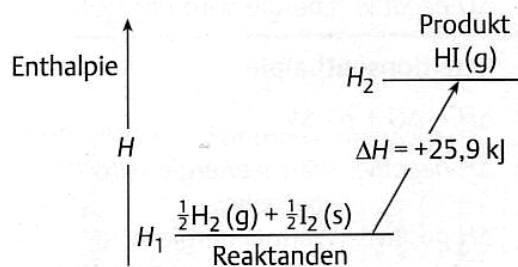
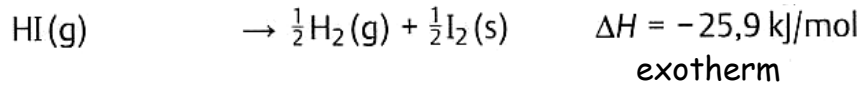


Achtung: Aggregatzustand...!



$$\Delta H = -242 \text{ kJ/mol}$$

Beispiele



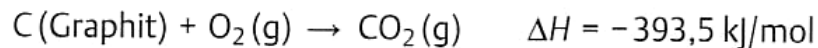
Je nach Formulierung
kann eine Reaktion
endo- oder exotherm
sein...!

👁 5.4 Enthalpie-Diagramm für eine endotherme Reaktion

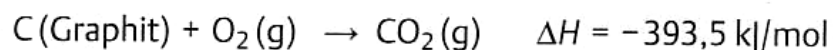
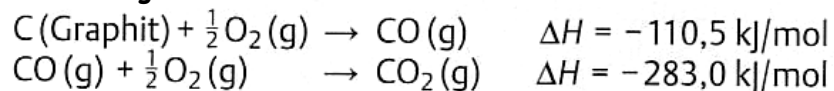
Satz von Hess

- Die Gesamtreaktionsenthalpie ist unabhängig vom Weg.
 - Unabhängig davon, ob die Reaktion über eine oder mehrere Stufen abläuft.

Einstufig:



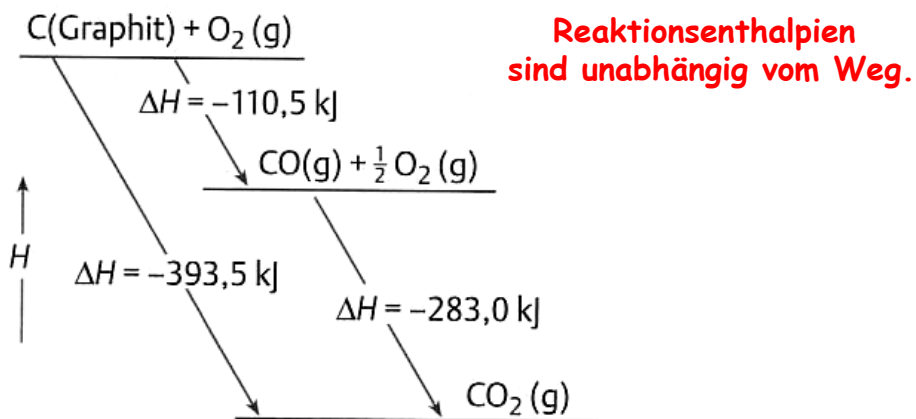
Zweistufig:



Achtung: Reaktionspfeil entspricht „=“ in der Mathematik.

Satz von Hess

- Enthalpiediagramm zur Veranschaulichung:



(Standard-)Bildungsenthalpien

- Reaktionsenthalpie, die bei Bildung der Verbindung aus den Elementen benötigt wird bzw. frei wird.

$$p = 1,013 \text{ bar} = 101,3 \cdot 10^3 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}, T = 25^\circ\text{C}$$

Standardbedingungen

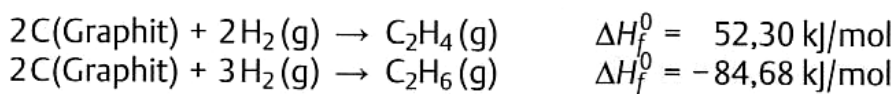
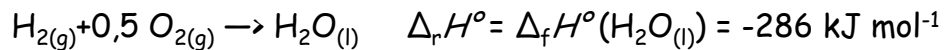
- Die Bildungsenthalpien $\Delta_f H^\circ$ der Elemente in Ihrem Standardzustand werden dabei willkürlich auf 0 gesetzt.
- => z.B. Kohlenstoff C: Graphit ist die bei Standardbedingungen stabilste Form; Diamant ist ungünstiger.
- => $\Delta_f H^\circ(C_{\text{Graphit}}) = 0$.



$$\Rightarrow \Delta_f H^\circ(C_{\text{Diamant}}) = 1,9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

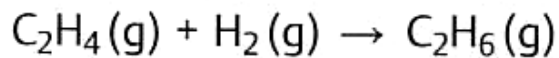
(Standard-)Bildungsenthalpien

- Die Bildungsenthalpien $\Delta_f H^\circ$ werden normalerweise für Verbindungen bestimmt, z.B.:



=> Die tabellierten Werte von $\Delta_f H^\circ$ kann man zusammen mit dem Hess'schen Satz zur Ermittlung von Standard-Reaktionsenthalpien verwenden.

Ermittlung von Reaktionsenthalpien aus Bildungsenthalpien



$$\Delta_f H^\circ = \quad 52 \quad \quad 0 \quad \quad -85 \quad \quad \text{kJ mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow \Delta_r H^\circ = \Sigma(\Delta_f H^\circ(\text{Produkte})) - \Sigma(\Delta_f H^\circ(\text{Edukte}))$$

$$\Rightarrow \Delta_r H^\circ = (-85) - (52 + 0) = \mathbf{-137 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

Dies gilt für beliebige Reaktionen...! Tabelliert sind die Werte meist für Standardbedingungen...!

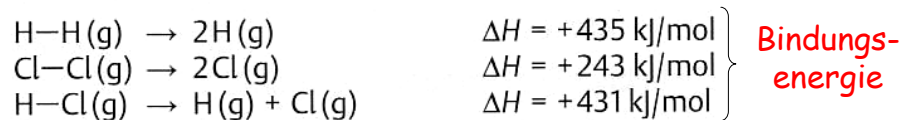
Tabellierte Bildungsenthalpien

Verbindung	$\Delta H_f^\circ / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	Verbindung	$\Delta H_f^\circ / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
AgCl(s)	-127,0	CS ₂ (l)	+87,86
Al ₂ O ₃ (s)	-1669,8	Fe ₂ O ₃ (s)	-822,2
BaCO ₃ (s)	-1218	HBr(g)	-36,2
BaO(s)	-588,1	HCl(g)	-92,30
CaCO ₃ (s)	-1206,9	HCN(g)	+130,5
CaO(s)	-635,5	HF(g)	-269
Ca(OH) ₂ (s)	-986,59	HgBr ₂ (s)	-169
Ca ₃ P ₂ (s)	-504,17	HI(g)	+25,9
CF ₄ (g)	-913,4	HNO ₃ (l)	-173,2
CH ₄ (g)	-74,85	H ₂ O(g)	-241,8
C ₂ H ₂ (g)	+226,7	H ₂ O(l)	-285,9
C ₂ H ₄ (g)	+52,30	H ₂ S(g)	-20,2
C ₂ H ₆ (g)	-84,68	MgO(s)	-601,83
C ₆ H ₆ (l)	+49,04	NaCl(s)	-411,0
CH ₃ Cl(l)	-132	NF ₃ (g)	-113
H ₃ CNH ₂ (g)	-28	NH ₃ (g)	-46,19
H ₃ COH(g)	-201,2	NH ₄ NO ₃ (s)	-365,1
H ₃ COH(l)	-238,6	NO(g)	+90,37
H ₅ C ₂ OH(l)	-277,6	NO ₂ (g)	+33,8
CO(g)	-110,5	PH ₃ (g)	+9,25
CO ₂ (g)	-393,5	SO ₂ (g)	-296,9
COCl ₂ (g)	-223	ZnO(s)	-348,0

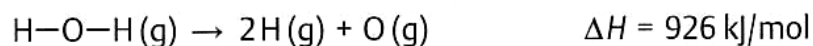
=> Auch im Internet: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>

Bindungsenergien

- Wenn keine Bildungsenthalpien zur Abschätzung der Reaktionsenthalpie tabelliert sind, kann man sich mit **Bindungsenergien** weiterhelfen:



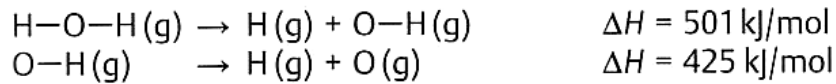
- Sind mehr als eine gleichartige Bindung vorhanden, werden die **mittleren Bindungsenergien** ermittelt:



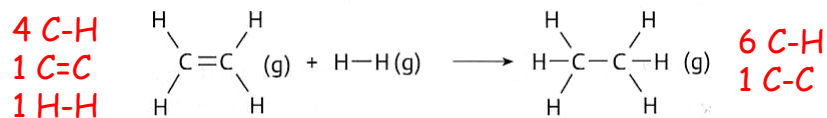
=> Die mittlere O-H Bindungsenergie beträgt also 463 kJ mol⁻¹.

Bindungsenergien

- Meist sind die individuellen Bindungsenergien unterschiedlich:



- Zur Betrachtung einer Gesamtreaktion, werden aber meist nur die mittleren Bindungsenergien herangezogen:



$$\Rightarrow \Delta_r H = \Sigma(\Delta_{\text{Bind}} H(\text{Produkte})) - \Sigma(\Delta_{\text{Bind}} H(\text{Edukte})) =$$

$$\Rightarrow \Delta_r H = (6 \cdot -414 + 1 \cdot -347) - (4 \cdot -414 + 1 \cdot -619 + 1 \cdot -435) =$$

$$\Rightarrow \Delta_r H = (-2831) - (-2710) = -121 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (Exp. } -137 \text{ kJ mol}^{-1}\text{)}$$

Mittlere Bindungsenergien in kJ mol⁻¹

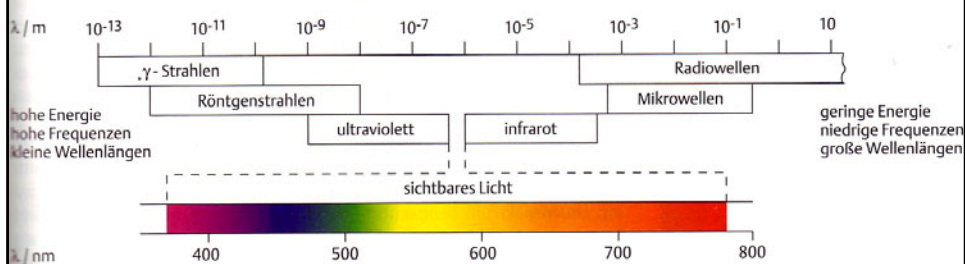
Br-Br	193	H-I	297
C-C	347	I-I	151
C=C	619	N-Cl	201
C≡C	812	N-H	389
C-Cl	326	N-N	159
C-F	485	N=N	418
C-H	414	N≡N	941
C-N	293	O-Cl	205
C=N	616	O-F	184
C≡N	879	O-H	463
C-O	335	O-O	138
C=O	707	O ₂	494
Cl-Cl	243	P-Cl	326
F-F	155	P-H	318
H-Br	364	S-Cl	276
H-Cl	431	S-H	339
H-F	565	S-S	213
H-H	435		

=> Per Konvention immer positiv...! => Richtung beachten...!

Atombau

Atombau

- Elektromagnetische Strahlung: $c = \lambda \cdot \nu$

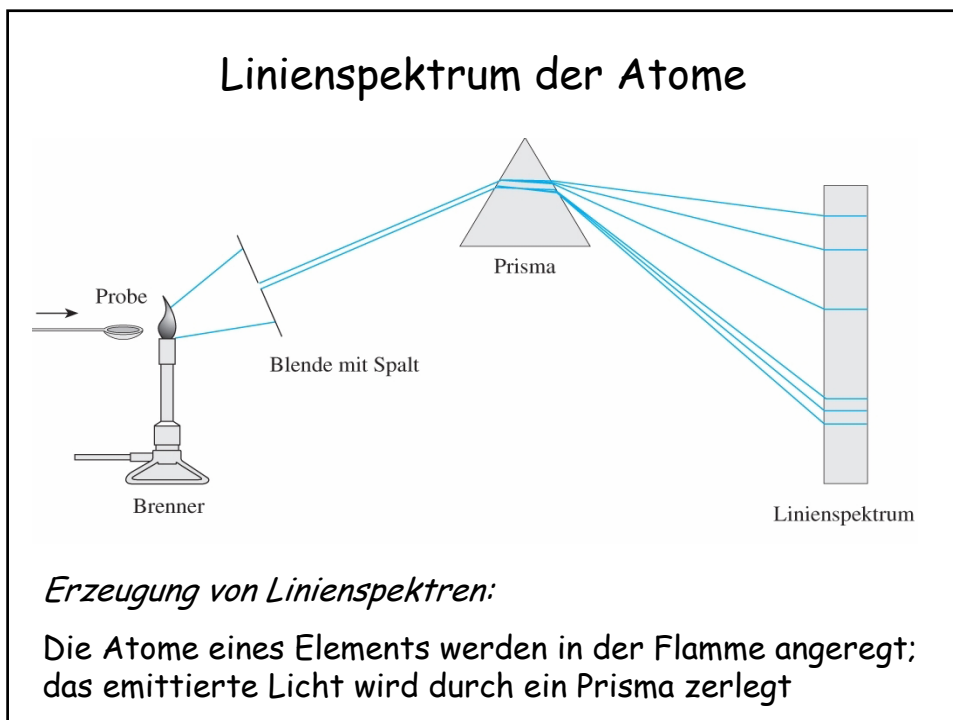
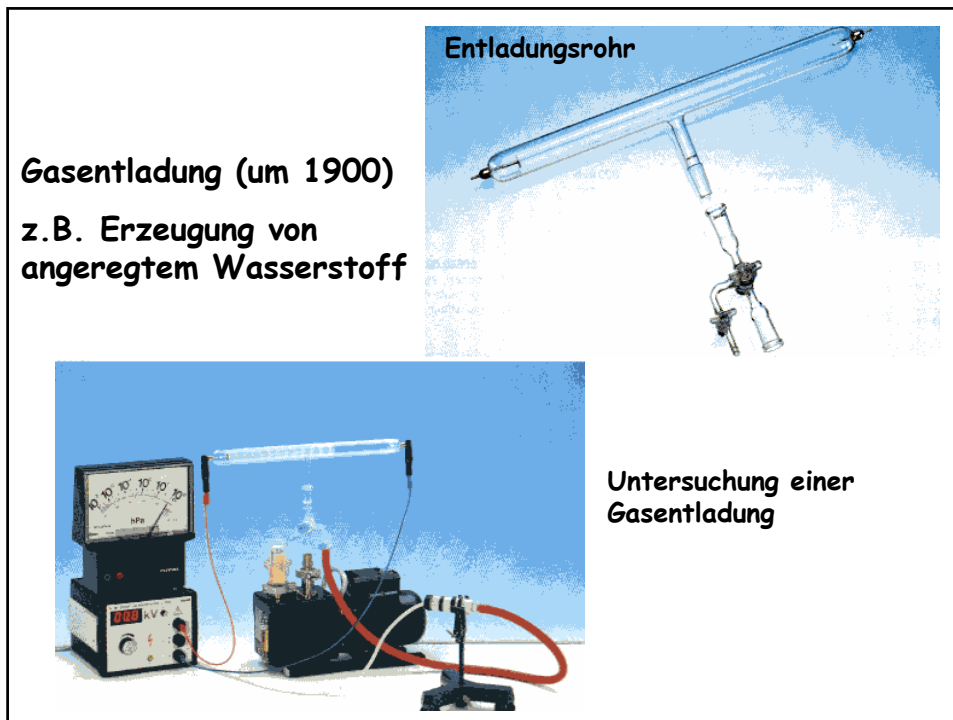


Welle-Teilchen Dualismus:

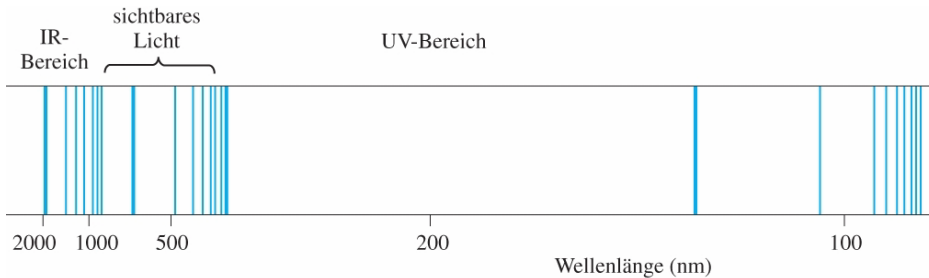
- Beschreibung als Wellenbewegung...
- Beschreibung als Teilchenstrom... \Rightarrow Photonen

\Rightarrow Jedes Photon bewegt sich mit Lichtgeschwindigkeit c und hat die Energie $E = h \cdot \nu$

(h = Planck-Konstante; $6,62 \cdot 10^{-34}$ Js)



Wasserstoff-Linienspektrum



Emissionsspektrum (Linienspektrum) des angeregten Wasserstoffatoms.

=> Das Emissionsspektrum wird von den Atomen bei Zufuhr von Energie abgestrahlt (Hitze, elektrische Energie).

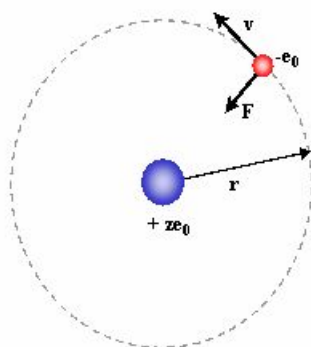
=> Es gibt kein Kontinuum der Energie, nur diskrete Energien werden abgestrahlt...!

=> Elektronen müssen diskrete „Energieniveaus“ besetzen...!

Bohrsches Atommodell



N. Bohr



- positiv geladener Atomkern ($+ze_0$) (Protonen und Neutronen)
- $d_{\text{Kern}} \approx 10^{-15} \text{ m}$
- $d_{\text{Atom}} \approx 0,8 \cdot 10^{-10} \dots 3 \cdot 10^{-10} \text{ m}$
- negativ geladenes Elektron ($-e_0$)

Elektron umkreist den Kern auf diskreten Bahnen

$$\Rightarrow |F| = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{ze_0^2}{r^2} = \frac{m_e v^2}{r}$$

Coulomb-Kraft Zentripetalkraft

Problem: Energieabstrahlung des rotierenden Elektrons in Form elektromagnetischer Wellen

Bohrsche Postulate

- 1.) In einem Atom bewegt sich ein Elektron nach den Gesetzen der klassischen Mechanik auf diskreten Kreisbahnen mit den Energien E_n ($n = 1, 2, 3, \dots$)
- 2.) Die Bewegung des Elektrons erfolgt strahlungslos, nur bei einem Übergang in einen stationären Zustand niedrigerer oder höherer Energie wird ein Photon ($\nu = (E_1 - E_2) / h$) emittiert bzw. absorbiert.
- 3.) Der Drehimpuls eines Elektrons in einem stationären Zustand nimmt nur diskrete Werte an:

$$m_e v r = \frac{nh}{2\pi} = n\hbar \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

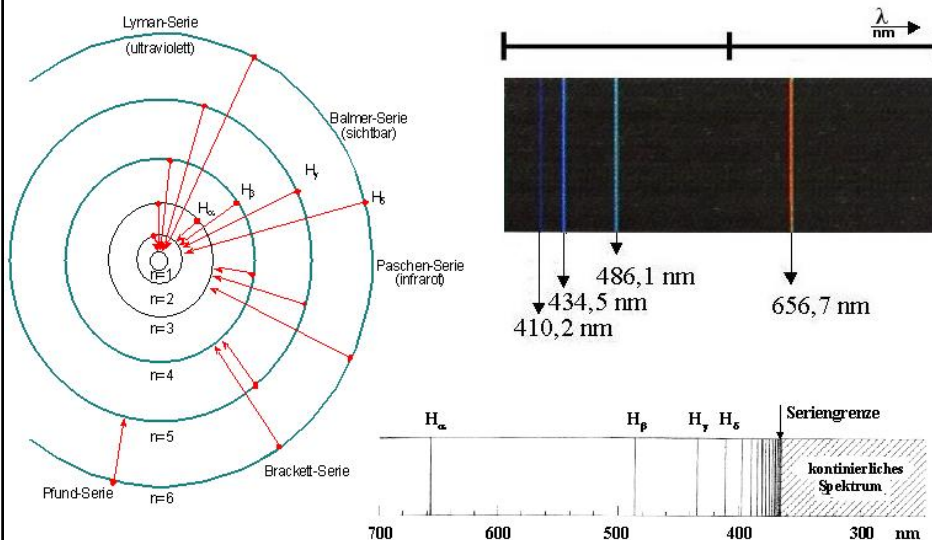


M. Planck



A. Einstein

Das Linienspektrum des Wasserstoffs



Im Prinzip gut, aber die strahlungslose Bewegung des Elektrons ist physikalisch nicht zu halten...!

Wellenmechanik

Wie beschreibt man die diskreten Energieniveaus der Elektronen nach dem Scheitern des Bohr'schen Modells...?

Wellenmechanik

- Elektronen und andere Teilchen als Welle:

Mit Einstein: $E = m \cdot c^2$ (m = Masse Photon)

Und Planck: $E = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda$ (c = $\lambda \cdot \nu$)

$$\Rightarrow \lambda = h / m \cdot c \quad \begin{array}{l} h = \text{Planck-Konstante;} \\ h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \end{array}$$

$\Rightarrow m \cdot c$ entspricht dem Impuls (= $m \cdot v$) eines mit Lichtgeschwindigkeit fliegenden Teilchens der Masse m.

\Rightarrow Erweitert auf alle Teilchen beliebiger Masse m bedeutet dies:

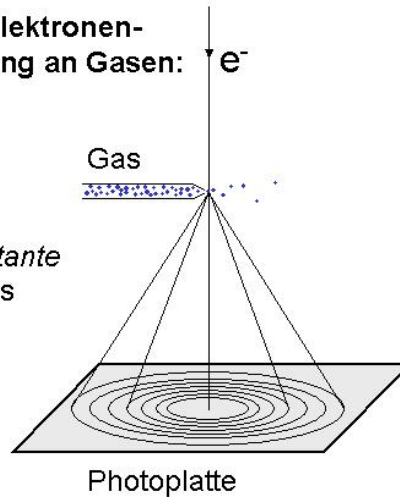
$$\Rightarrow \lambda = h / m \cdot v \quad (v = \text{Geschwindigkeit des Teilchens})$$

Wellennatur des Elektrons

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m \cdot v}$$

↑ ↑
 Wellen- Impuls
 länge

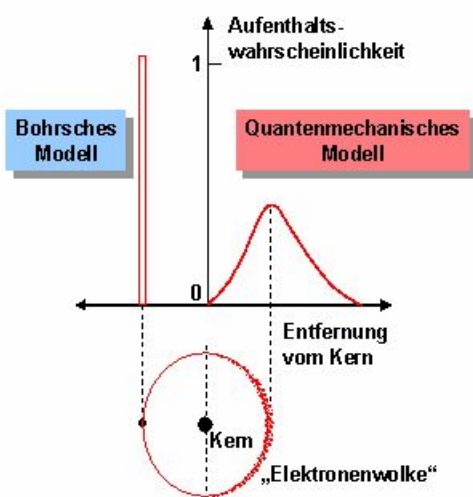
z. B. Elektronen-
beugung an Gasen: e^-

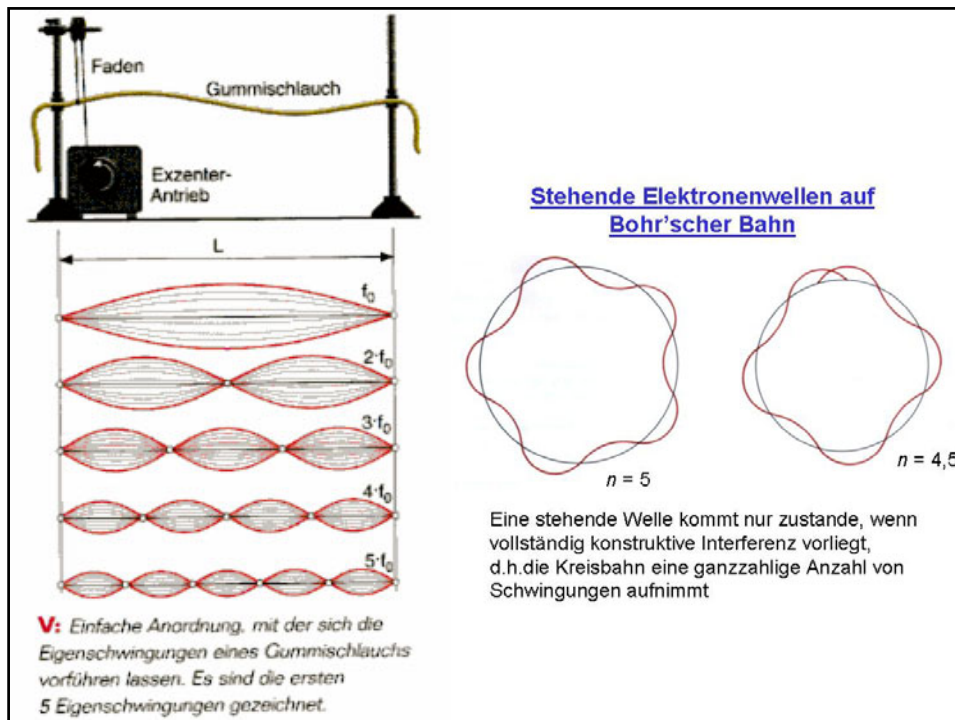


Louis de Broglie

Planck'sche Konstante
 $h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J/s}$

Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons im Wasserstoff-Atom





Quantenzahlen

- Die diskreten Energieniveaus der Elektronen im Atom entsprechen jeweils stehenden Elektronenwellen.
- Um die Elektronen in einem Atom zu beschreiben, werden **Quantenzahlen** verwendet, die Typ und Energie der jeweiligen stehenden Elektronenwelle beschreiben.
- Eine stehenden Elektronenwelle entspricht im Sprachgebrauch der Chemiker einem **Orbital**.
- Ein Orbital wird durch drei Quantenzahlen beschrieben:
 n, l, m

Quantenzahlen

Hauptquantenzahl n
($n = 1, 2, 3, \dots$)
 \Rightarrow entspricht in etwa der Bahn n im Bohr'schen Modell.
 $\Rightarrow n$ bezeichnet die Schale, zu der ein Elektron gehört.

Nebenquantenzahl l
($l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$)
 \Rightarrow Unterschale. Jede Unterschale wird mit einer Nebenquantenzahl l bezeichnet.
 \Rightarrow Statt $l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$ werden meist Buchstaben verwendet:

	$l = 0, 1, 2, 3, \dots$
(Orbital-)Symbol	s, p, d, f, ...

Quantenzahlen

Magnetquantenzahl m
($m = -l, -(l-1) \dots 0 \dots +(l-1), +l$)
 \Rightarrow entspricht der Zahl und Orientierung der Orbitale in jeder Unterschale.

	$l = 0, 1, 2, 3, \dots$
(Orbital-)Symbol	s, p, d, f, ...
Zahl der Orbitale	1, 3, 5, 7, ...

\Rightarrow Durch die drei Quantenzahlen werden Energie, Typ und Orientierung der verschiedenen Orbitale (**Aufenthaltsräume für Elektronen mit diskreter Energie**) unterschieden.