

Grundlagen der Chemie

Allgemeine Chemie - Chemie der Nichtmetalle

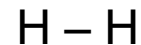
Prof. Annie Powell

Institut für Anorganische Chemie – Grundlagen der Chemie



Wasserstoff

- Wasserstoff ist das leichteste Element. Normalerweise kommt er als H_2 – Moleküle vor:

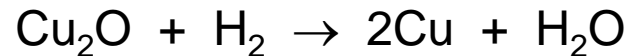


- Der Aufbau aus Molekülen der relativen Masse 2 bedingt einige Besonderheiten im Vergleich mit anderen Gasen. H_2 –Moleküle bewegen sich bei einer gegebenen Temperatur schneller als Stickstoff- oder Sauerstoff-Moleküle, wodurch sich ungewöhnlich hohe Werte für die Diffusionsgeschwindigkeit und die Wärmeleitfähigkeit ergeben.
- *Versuch: Diffusion von Wasserstoff und Luft durch poröse Keramik.*
- *Versuch: Wärmeableitung von glühendem Pt durch Luft und Wasserstoff.*

Wasserstoff

- Wasserstoff wird als **Reduktionsmittel** verwendet.

Beispiel: Kupfer(I)-Oxid wird zum Metall reduziert:



- Wasserstoff wird zu Wasser oxidiert.
- Die stark exotherme Verbrennung von H_2 mit Sauerstoff braucht erst eine Aktivierung:



- Versuch: Zünden von H_2 in einem Ballon.

Wasserstoff

- Wird H_2 vor dem Anzünden mit Sauerstoff vermischt, so entsteht Knallgas, das sich in heftiger Reaktion zu Wasser umsetzt.
- Versuch: Zünden von H_2/O_2 –Mischung in einem Ballon.

Wasserstoff - Herstellung

- Technisch wird Wasserstoff neben der nur im geringen Umfang betriebenen **Elektrolyse von Wasser** durch Reaktion von **Wasser** mit **Erdgas**, **Erdölfraktionen** oder **Kohle** erzeugt:

1. Elektrolyse vom angesäuerten Wasser



- ## 2. Die Umsetzung von Wasser mit Kohlenwasserstoffen ist das heute wichtigste Verfahren. z.B. mit Methan als Kohlenwasserstoff:

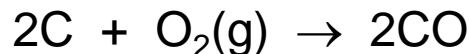


Wasserstoff - Herstellung

3. Die Reduktion von Wasserdampf mit heißem Koks führt zu einem CO-reicheren Gasgemisch (**Wassergas**):



- Da sowohl Kohlenmonoxid wie Wasserstoff brennbar sind, kann Wassergas als Brennstoff dienen.
- Die Energie für die endotherme Reaktion wird durch die Verbrennung eines Teils der Kohle gewonnen:



Wasserstoff - Herstellung

- Das Verfahren ist autotherm. Dazu wird abwechselnd Luft und Wasserdampf über den Koks geleitet; im ersten Fall verbrennt der Koks und heizt sich auf (Heißblasen), im zweiten Fall tritt die Bildung des Wassergases ein, wobei sich der Koks abkühlt (Kaltblasen).
- Das entstehende Kohlenmonoxid wird mit Wasserdampf weiter umgesetzt:



Wassergasgleichgewicht

- Bei 500 °C liegt das Gleichgewicht praktisch vollständig auf der rechten Seite.
- Das entstehende Kohlendioxid wird mit Wasser unter Druck ausgewaschen.
- Die Hauptmenge des hergestellten Wasserstoffs wird für die **Ammoniak-Synthese**, für **Crack-Prozesse** und für **Hydrierungen** eingesetzt.

Sauerstoff

- Sauerstoff ist das häufigste aller Elemente auf der Erde.

Rang	Element	Symbol	Massenanteil/ %
1	Sauerstoff	O	49,2
2	Silicium	Si	25,7
3	Aluminium	Al	7,5
4	Eisen	Fe	4,7
5	Calcium	Ca	3,4
6	Natrium	Na	2,6
7	Kalium	K	2,4
8	Magnesium	Mg	1,9
9	Wasserstoff	H	0,9
10	Titan	Ti	0,6
11	Chlor	Cl	0,2
12	Phosphor	P	0,1
13	Mangan	Mn	0,1
14	Kohlenstoff	C	0,09
15	Schwefel	S	0,05
	alle anderen		0,56

Sauerstoff

- In der Luft ist elementarer Sauerstoff zu etwa 21,0 Volumen-% oder 23,2 Massen-% enthalten. Die meisten Minerale enthalten gebundenen Sauerstoff. Beispiele sind Silicate, Oxide, Sulfate und Carbonate und auch SiO_2 , der Hauptbestandteil im Sand. Der menschliche Körper besteht zu über 60 % aus gebundenem Sauerstoff.
- Luft ist ein Gasgemisch. Seine genaue Zusammensetzung hängt von der Höhenlage ab. Auf Höhe des Meeresspiegels ist der Hauptbestandteil Stickstoff mit einem Volumenanteil von etwa 78 %. Neben Sauerstoff mit 21% sind Ar (0,933 %), CO_2 (0,036 %) und Ne (0,0018 %) auch wichtige Bestandteile.
- Über 99 % des technisch produzierten Sauerstoffs werden durch fraktionierte Destillation von flüssiger Luft gewonnen.

Verflüssigung von Gasen

- Wegen der intermolekularen Anziehungskräfte verhalten sich Moleküle so ähnlich, als hätten sie eine klebrige Oberfläche. Wegen der hohen Geschwindigkeiten der Moleküle und wegen der großen Zahl von Stößen können die Moleküle in einem Gas jedoch nicht aneinander haften bleiben.
- Bei Absenkung der Temperatur nehmen die Molekülgeschwindigkeiten ab und die Stöße werden weniger heftig. Jetzt können die Moleküle aneinander haften bleiben.
- Bei einer Erhöhung des Drucks sind die Moleküle weniger voneinander entfernt und die Anziehungskräfte werden deshalb wirksamer.
- Bei Druckerhöhung und/oder Temperaturerniedrigung weicht das Gas immer mehr vom idealen Verhalten ab und wird schließlich flüssig.

Verflüssigung von Gasen

- Je höher die Temperatur, desto höher ist der benötigte Druck, um ein Gas zu verflüssigen. Für jedes Gas gibt es eine Temperatur, oberhalb der es sich nicht mehr verflüssigen lässt, gleichgültig wie hoch der angewandte Druck ist. Diese Temperatur heißt kritische Temperatur. Der kritische Druck ist der Mindestdruck, der zur Verflüssigung des Gases bei seiner kritischen Temperatur benötigt wird.
- Die kritische Temperatur zeigt die Stärke der intermolekularen Anziehungskräfte eines Stoffes. Bei geringen Anziehungskräften liegt die kritische Temperatur tief; bei Temperaturen darüber ist die Molekularbewegung zu heftig, um die Moleküle im flüssigen Zustand aneinander haften zu lassen.

Verflüssigung von Gasen

- Kritische Daten einiger Substanzen:

Substanz	kritische Temperatur (K)	kritischer Druck (Mpa)
He	5,3	0,229
H ₂	33,3	1,3
N ₂	126,1	3,39
CO	134	3,55
O ₂	154,4	5,04
CH ₄	190,2	4,62
CO ₂	304,2	7,38
NH ₃	405,6	11,3
H ₂ O	647,2	22,05

Verflüssigung von Gasen

- Die Substanzen in der Tabelle sind nach steigender kritischer Temperatur geordnet. Beim Helium sind die Anziehungskräfte besonders schwach, es kann nur unterhalb von 5,3 K als Flüssigkeit vorkommen. Die starken Anziehungskräfte zwischen Wasser-Molekülen lassen den flüssigen Zustand beim Wasser bis 647,2 zu. Es ist klar, daß etliche Gase nur verflüssigt werden können, wenn sie auf Temperaturen unterhalb von Raumtemperatur abgekühlt werden. Um Gase abzukühlen, benutzt man den **Joule-Thomson-Effekt** (1852 – 1862 von James Joule und William Thomson (Lord Kelvin) untersucht).

Joule-Thomson-Effekt

- Wenn man den Druck in einem komprimierten Gas verringert, expandiert es und kühlt sich dabei ab. Bei der Expansion wird Arbeit gegen die intermolekularen Anziehungskräfte geleistet. Die Energie zu dieser Arbeitsleistung wird der kinetischen Energie der Moleküle entnommen, weshalb das Gas sich abkühlt.

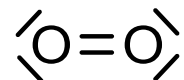
Luftverflüssigung nach Linde

- Flüssige Luft wird aus trockener Luft, aus der das Kohlendioxid entfernt wurde, erhalten.
- Bei der Luftverflüssigung nach dem **Linde-Verfahren** wird Luft komprimiert, wobei sie sich erwärmt. Nach dem Abkühlen der komprimierten Luft mit Kühlwasser lässt man sie auf Normaldruck expandieren, wobei sie sich weiter abkühlt. Diese Kaltluft dient nun zum Vorkühlen der komprimierten Luft, die dann nach der Expansion noch kälter wird, bis sie schließlich flüssig wird.
- Stickstoff hat einen niedrigeren Siedepunkt, -196 C, als Sauerstoff, -183 C und die Abtrennung des Sauerstoffs von dem Stickstoff erfolgt durch fraktionierte Destillation.

Sauerstoff

- **Disauerstoff O₂**

- Unter Normalbedingungen ist elementarer Sauerstoff ein farbloses, geruch- und geschmackloses Gas, das aus O₂-Molekülen besteht.

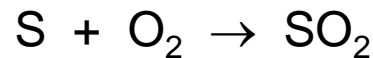


- **Verflüssigt sieht Sauerstoff hellblau aus.** Die Dichte von Sauerstoff ist höher als die Dichte des Wassers. In Wasser ist Sauerstoff etwas besser löslich als Stickstoff.
- Das O₂-Molekül ist ziemlich stabil und es dissoziiert erst bei hohen Temperaturen. Bei 3000 °C beträgt der Dissoziationsgrad 6 %.



Sauerstoff

- Die Umsetzung mit Sauerstoff (Oxidation) erfolgt meist erst bei hohen Temperaturen. Mit vielen Stoffen erfolgen langsame Oxidationen („stille Verbrennung“), z.B. das Rosten und das Anlaufen von Metallen.
- In reinem Sauerstoff laufen Oxidationen viel schneller ab. Ein glimmender Holzspan brennt in Sauerstoff mit heller Flamme, Schwefel verbrennt mit intensiv blauem Licht zu SO_2 :



- Noch stärker wird die Verbrennung durch flüssigen Sauerstoff gefördert. Trotz der tiefen Temperatur von -183 °C verbrennt ein glimmender Holzspan in flüssigem Sauerstoff heftig mit heller Flamme.
- Die Lewis-Formel beschreibt das Molekül unzureichend, da Sauerstoff paramagnetisch ist und zwei ungepaarten Elektronen besitzt. Mit der MO-Theorie ist sowohl die Bindungsordnung als auch der Paramagnetismus zu verstehen.

MO-Theorie

- Mit der Theorie von Lewis konnte formal das Auftreten bestimmter Moleküle erklärt werden. z.B. Sauerstoff und Wasserstoff können das Molekül H_2O bilden aber nicht ein Molekül der Zusammensetzung H_4O . Wieso aber ein gemeinsames Elektronenpaar zur Energieabgabe und damit zur Bindung führt blieb unverständlich.
- Im Gegensatz zur Ionenbindung ist die Atombindung mit klassischen Gesetzen nicht zu erklären. Erst **die Wellenmechanik** führte zum Verständnis der Atombindung.
- Es gibt zwei Näherungsverfahren, die zwar von verschiedenen Ansätzen ausgehen, aber in wesentlichen zu den gleichen Ergebnissen führen:
 - die **Valenzbindungstheorie (VB-Theorie)**
 - und die **Molekülorbitaltheorie (MO-Theorie)**

MO-Theorie

- Man kann für einzelne **Atome** ein **Energieniveauschema von Atomorbitalen** aufstellen (Atomorbitaltheorie, **AO-Theorie**).
- Ähnlich stellt man in der **MO-Theorie** für das **Molekül als Ganzes** ein **Energieniveauschema von Molekülorbitalen** auf.
- Zunächst müssen wir die AO-Theorie verstehen.

MO-Theorie

- Die Teilchen heißen Lichtquanten oder Photonen und haben eine definierte Energie, die proportional zur Frequenz ist:

$$E = h * \nu$$

- wobei h die Planck-Konstante ist.
- Wenn Gase oder Dämpfe von chemischen Substanzen hoch erhitzt oder einer elektrischen Entladung ausgesetzt werden leuchten sie. Das emittierte Licht lässt sich in ein Linienspektrum zerlegen, das Licht jeder Linie hat eine definierte Wellenlänge. Jedes Element weist ein charakteristisches Linienspektrum auf.
- Mit dem Bohr-Atommodell (von Niels Bohr in 1913 entwickelt) können wir das Spektrum für das Wasserstoff-Atom genau erklären. Das Wasserstoff-Atom besteht aus einem Elektron und einem Atomkern, der nur ein Proton enthält. Nach der Bohr-Theorie gilt folgendes:

AO-Theorie – die Wellenmechanik

- Die Elektronenstruktur der Atome beherrscht die chemischen Eigenschaften des Atoms. Hier fassen wir die wichtigsten Ergebnisse der AO-Theorie zusammen.
- Elektromagnetische Strahlen breiten sich mit Lichtgeschwindigkeit, c , aus und können je nach Experiment als Welle oder als Teilchenstrahl aufgefaßt werden. Die Wellen werden ihre Wellenlänge λ und Frequenz ν charakterisiert, die miteinander in Beziehung stehen:

$$c = \lambda * \nu$$

- Mit der Beschreibung der elektromagnetischen Strahlung als Wellenbewegung werden viele ihrer Eigenschaften erfolgreich erfaßt. Es gibt jedoch andere Eigenschaften (z.B. ? Effekt), die sich nur verstehen lassen, wenn man die Strahlung als Teilchenstrom beschreibt. Max Planck stellte 1900 die Quantentheorie vor.

Das Bohr-Atommodell

1. Das Elektron kann sich nur auf bestimmten Kreisbahnen aufhalten. Die Bahnen werden auch **Energieniveaus**, **Energiezustände**, **Energieeterme** oder **Schalen** genannt. Die Bahnen sind konzentrisch um den Atomkern angeordnet. Jede Bahn wird mit einem Buchstaben (K, L, M, N,...) oder einer Zahl $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ bezeichnet.
2. Für jede Bahn, auf der das Elektron den Kern umkreist, hat das Elektron eine bestimmte Energie. Diese Energie ist für die innerste Bahn (K-Schale, $n = 1$) am niedrigsten. Wenn das Elektron von einer äußeren auf eine weiter innen liegende Bahn springt, wird die Energiedifferenz der Bahnen als ein Lichtquant abgestrahlt.
3. Wenn sich das Elektron auf der innersten Bahn befindet und die geringste Energie hat, befindet sich das Atom im **Grundzustand**. Durch Zufuhr von Energie kann das Elektron auf eine größere Bahn springen und einen höheren Energiezustand annehmen; diesen nennt man **angeregten Zustand**.

Das Bohr-Atommodell

1. Wenn das Elektron von einem angeregten Zustand auf eine weiter innen liegende Bahn springt, wird ein definierter Energiebetrag freigesetzt und in Form eines Lichtquants emittiert. Der Energiebetrag entspricht der Differenz der Energien des höheren und des niedrigeren Energiezustands. Dem Lichtquant entspricht eine bestimmte Frequenz und Wellenlänge gemäß

$$E = h * \nu$$

- Es trägt zu einer charakteristischen Spektrallinie bei. Andere Spektrallinien gehören zu Elektronensprüngen zwischen anderen Energieniveaus.
- Durch gleichsetzen der elektrostatischen Anziehungskraft zwischen Atomkern und Elektron mit der Zentrifugalkraft des kreisenden Elektrons konnte Bohr die Energie E_n berechnen, die das Elektron in der n-ten Bahn hat.

Elektrostatische Anziehungskraft (r = Radius der Kreisbahn)

$$F_{el} = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

Das Bohr-Atommodell

- Zentrifugalkraft

$$F_Z = \frac{mV^2}{r}$$

m = Masse des Elektrons

- Für eine stabile Umlaufbahn gilt: $-F_{el} = F_Z$

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{mV^2}{r}$$

- Die Gesamtenergie des Elektrons ist die Summe von kinetischer Energie und potentieller Energie:

$$E = E_{kin} + E_{pot}$$

Das Bohr-Atommodell

- E_{kin} ist die Energie, die von der Bewegung des Elektrons stammt.

$$E_{kin} = \frac{mV^2}{2}$$

- E_{pot} ist die Energie, die durch die elektrostatische Anziehung zustande kommt (s.o).

$$E_{pot} = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

- Dann ist die Gesamtenergie:

$$E = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} + \frac{mV^2}{2}$$

- aber

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = mV^2$$

$$E = \frac{-e^2}{8\pi\epsilon_0 r}$$

Das Bohr-Atommodell

- Nach den Gesetzen der klassischen Elektrodynamik sollte das umlaufende Elektron Energie in Form von Licht abstrahlen und aufgrund des ständigen Geschwindigkeitsverlustes auf einer Spiralbahn in den Kern stürzen. Bohr machte die Annahme, daß das Elektron nicht auf beliebigen Bahnen den Kern umkreisen kann, sondern daß es nur ganz bestimmte Kreisbahnen gibt, auf denen es sich strahlungsfrei bewegen kann. Die erlaubten Bahnen sind solche, bei denen der Bahndrehimpuls des Elektrons (mvr) ein ganzzahliges Vielfaches der Grundeinheit $h/2\pi$ ist.

$$mvr = \frac{nh}{2\pi} \qquad v = \frac{nh}{2\pi mr}$$

- n ist eine ganze Zahl (1,2,3,.....,∞), sie wird Quantenzahl genannt.

Das Bohr-Atommodell

- Jetzt mit:

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = mV^2$$

- und auflösen nach r, erhält man:

$$r = \frac{h^2 \epsilon_0 n^2}{\pi m e^2}$$

- Wenn wir die Werte für die Konstante h, m, e und ϵ_0 einsetzen, erhalten wir daraus:

$$r = n^2 * 0,53 * 10^{-10} \text{ m}$$

- Das Elektron darf sich nicht in beliebigen Abständen vom Kern aufhalten, sondern nur auf Bahnen mit den Abständen $0,53 \text{ \AA}$, $4 \cdot 0,53 \text{ \AA}$, $9 \cdot 0,53 \text{ \AA}$, usw.

Das Bohr-Atommodell

- Für die Geschwindigkeit der Elektronen erhält man durch einsetzen von

$$r = \frac{h^2 \epsilon_0 n^2}{\pi m e^2}$$

- In

$$V = \frac{nh}{2\pi mr}$$

$$V = \frac{1}{n} \frac{e^2}{2h\epsilon_0}$$

- und unter Berücksichtigung der Konstanten

$$V = \frac{1}{n} * 2,18 * 10^6 \text{ m/s}$$

Das Bohr-Atommodell

- Durch Einsetzen von

$$r = \frac{h^2 \epsilon_0 n^2}{\pi m e^2}$$

- In

$$E = \frac{-e^2}{8\pi\epsilon_0 r}$$

- Erhält man für die Energie des Elektrons:

$$E = \frac{-m e^4}{8\epsilon_0^2} \frac{1}{n^2}$$

- Das Elektron kann nicht beliebige Energiewerte annehmen, sondern es gibt nur ganz bestimmte Energiezustände, die durch die Quantenzahl n festgelegt sind.

Das Bohr-Atommodell

- Beim Übergang eines Elektrons von einem Energieniveau E_2 mit der Quantenzahl $n = n_2$ auf ein Energieniveau E_1 mit der Quantenzahl $n = n_1$ wird nach dieser Gleichung die Energie

$$E_2 - E_1 = \frac{-me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

- frei. Durch Kombination mit der Planck-Einstein-Gleichung, $E = h\nu = hc \cdot 1/\lambda$ erhält man

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (n_2 > n_1)$$

- Diese Gleichung entspricht der experimentell gefundenen Gleichung:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

- mit $R = me^4 / 8\varepsilon_0^2 h^2$

Das Bohr-Atommodell

- Mit der Bohr-Theorie kann das beobachtete Spektrum des Wasserstoff-Atoms exakt berechnet werden. Bei Atomen mit mehreren Elektronen ist die Theorie nicht so erfolgreich. Das Bohr-Atommodell musste deshalb modifiziert werden.