

Grundkurs Allgemeine Chemie

Von Helmut Pscheidl

Mit 131 Abbildungen, 45 Tabellen und einer Beilage

Fünfte, bearbeitete Auflage



Johann Ambrosius Barth Leipzig · Berlin · Heidelberg
Edition Deutscher Verlag der Wissenschaften

Inhalt

	Häufig verwendete Symbole	15
	Größen und Einheiten in der Chemie	16
A.	Die chemische Reaktion. Grundlagen und Beschreibung	
1.	Die Entwicklung der chemischen Begriffe	22
	Gesetzmäßigkeiten bei chemischen Reaktionen – Atomhypothese von DALTON – Experimentelle Widersprüche – Hypothese von AVOGADRO. Moleküle – Folgen der Atom- und Molekülhypothese – Begriffe in der atomaren Dimension. Atom- und Molekülmasse – Molbegriff. SI-Einheiten – Extensive und intensive Größen. Molare Größen – Gesetz, Hypothese und Theorie als Etappen der wissenschaftlichen Erkenntnis – Grenzgesetze in der Chemie	
2.	Beschreibung chemischer Reaktionen	33
2.1.	Symbole und Formeln	33
	Atomsymbole – Formeln und Bezeichnung einfacher Verbindungen – Arten von Formeln – Verschiedene Moleküle mit gleicher Formel. Isomerie	
2.2.	Quantitative Eigenschaften von Formel und Gleichung	38
	Vergleich einiger Wertigkeitsbegriffe. Oxidationszahl – Veränderung der Wertig- keit bei der chemischen Reaktion	
2.3.	Die Beschreibung der Reaktion im Gleichgewicht	42
	Ausbeute bei chemischen Reaktionen – Massenwirkungsgesetz und Gleich- gewichtskonstante – Dimension der Gleichgewichtskonstanten – Das Prinzip von LE CHÂTELIER	
3.	Grundlagen des Reaktionsverhaltens	46
	Die Gleichgewichtskonstante bei unterschiedlichen Temperaturen	
3.1.	Temperatur, Enthalpie und Gleichgewicht	47
	Geradendarstellung experimenteller Meßergebnisse – Gleichung nach VAN'T HOFF – Das Vorzeichen der Reaktionsenthalpie	
3.2.	Enthalpieumsatz der Reaktionen	49
	Thermochemische Gleichung und Enthalpiediagramm – Enthalpie von Reak- tionsschritten – Zustand der Stoffe bei der Reaktion – Bildungsenthalpien und ihre Anwendung	
3.3.	Energieformen bei chemischen Reaktionen	54
	Bedeutung der Energieformen – Elektrische Energie – Quantitative Bezie- hungen. Gesetze von FARADAY – Diskontinuierliche Natur der elektrischen	

	Energie in atomarer Dimension – Strahlungsenergie. Diskontinuierliche Natur. Wirkungsquantum – Frequenzgesetz – Quantentheorie – Absorption. Lambert-Beersches Gesetz – Quantenausbeute einer chemischen Reaktion. Photochemische Reaktionen – Mechanische Energie – Volumenarbeit. Verhältnis von Reaktionsenthalpie und Reaktionsenergie – Unzureichende Beschreibung des Reaktionsvermögens durch energetische Größen	
3.4.	Maß des Reaktionsvermögens: Freie Enthalpie und Entropie 64 Freie Enthalpie – Gleichung von GIBBS und HELMHOLTZ. Rolle der Entropie – Die Richtung im Ablauf chemischer Reaktionen – Temperaturabhängigkeit der Reaktionsrichtung – Berechnung der Gleichgewichtskonstanten – Voraussage des Reaktionsvermögens	
4.	Ablauf chemischer Reaktionen 71	
4.1.	Die Einstellung des Gleichgewichts 71 Zeitbereiche bei der Untersuchung chemischer Reaktionen – Reaktionsgeschwindigkeit. Differentielle Größen	
4.2.	Konzentration, Temperatur und die Reaktionsgeschwindigkeit. 75 Ermittlung eines Zeitgesetzes durch Konzentrationsänderung – Die Ordnung einer Reaktion – Reaktionen nullter Ordnung – Reaktionen erster Ordnung – Reaktionen zweiter und höherer Ordnung – Ordnung und Molekularität einer Reaktion – Halbwertszeit – Reaktionsgeschwindigkeit bei Temperaturerhöhung – Gleichung nach ARRHENIUS – Aktivierungsenergie – Abschätzung von Aktivierungsenergien – Die Theorien des Reaktionsgeschehens – Stoßtheorie. Energieverteilung – Theorie des Übergangszustandes – Aktivierungsentropie. Beispiele entropiebestimmter Reaktionen – Geschwindigkeitsbestimmender Schritt und Übergangszustand	
4.3.	Der kinetische Aspekt der Katalyse 91 Aktivierungsenergie katalysierter Reaktionen – Katalytische Selektivität	
4.4.	Kinetische Reaktionstypen 92 Irreversible und reversible Reaktionen. Dynamisches Gleichgewicht – Parallelreaktionen (Konkurrenz-, Kompetitivreaktionen) – Folgereaktionen (Konsequenzreaktionen) – Die Rolle von Zwischenprodukten – Kinetisch und thermodynamisch kontrollierte Reaktionsprodukte – Kettenreaktionen – Reaktionstyp und Zeitgesetz	
4.5.	Reaktionsmechanismen 99 Homolyse und Heterolyse. Elementare Mechanismen – Dissoziationsreaktion. Bindungsdissoziationsenergie – Assoziationsreaktion. Nukleophile und elektrophile Reaktanten – Substitutionsreaktion. Zusammengesetzte und komplexe Mechanismen – Eliminierungsreaktion – Additionsreaktion – Umlagerungsreaktion. Isomerisierung – Polymerisation. Polykondensation – Modellcharakter des Reaktionsmechanismus	
B.	Die atomare Dimension. Strukturen und ihre Veränderung 109	
5.	Der Bau der Atome 111	
5.1.	Struktur des Atoms. Modelle von THOMSON und RUTHERFORD 111 Gasentladungsexperimente. Elektronen und Protonen – Streuversuche. Atommodell von RUTHERFORD – Atomkern. Radioaktivität und Kernreaktionen – Kernbausteine (Nukleonen). Kernarten (Nuklide) – Kernreaktionen. Elementarteilchen – Grenzen des Atommodells von RUTHERFORD	

5.2.	Die Quantentheorie im Bohrschen Atommodell Atomspektren. Wasserstoffspektrum – Leistungen und Grenzen des Bohrschen Modells. Korrespondenzprinzip	122
5.3.	Bohr-Sommerfeldsches Modell. Quantenzahlen. Pauli-Prinzip Die Postulate von BOHR. Deutung des Wasserstoffspektrums – Feinstruktur der Spektren – Aufspaltung im magnetischen Feld – Elektronenspin – Zusammenhang der Quantenzahlen – Pauli-Prinzip – Ungepaarte Elektronen und Elektronenpaare – Magnetische Eigenschaften der Stoffe	126
5.4.	Wellenmechanisches Atommodell Doppelnatur des Lichts – Welle-Korpuskel-Eigenschaft der Materie – Die Atommodelle von DE BROGLIE, SCHRÖDINGER und HEISENBERG – Atommodell, Theorie und Realität – Unschärferelation – Statistischer Charakter und Wahrscheinlichkeit	132
5.5.	Einelektronensysteme. Schrödinger-Gleichung. Orbitale Energieerhaltungssatz im Atommodell. Schrödinger-Gleichung – Eigenschaften und Lösungsweg der Schrödinger-Gleichung – Graphische Darstellung der Lösungsfunktionen – Wellenmechanisches Atommodell des Wasserstoffatoms	138
5.6.	Mehrelektronensysteme. Elektronenkonfiguration Aufhebung der Elektronenentartung – Besetzung der Energieniveaus im Mehrelektronensystem	147
6.	Das Periodensystem der Elemente	152
6.1.	Ordnungsprinzip. Gesetz von MOSELEY Aufstellung des Periodensystems – Ordnungsprinzip durch Röntgenspektren – Formen des Periodensystems – Typen der Elemente	152
6.2.	Kernstabilität und die obere Grenze des Periodensystems Synthese der Transurane – Kernstabilität – Kernmodelle – Instabile Elemente im Periodensystem und seine Stabilitätsgrenzen	158
6.3.	Periodizität in den Eigenschaften der Elektronenhülle Atomradien – Ionisierungsenergie und Elektronenaffinität – Periodizität chemischer Eigenschaften	161
7.	Moleküle und ihre Beschreibung	165
7.1.	Isolierte Moleküle und Molekülsysteme Moleküle, Molekülionen und Radikale – Grenzen des Molekülbegriffs – Elementmoleküle im Periodensystem: Prototyp der Moleküle – Intra- und intermolekulare Bindung	166
7.2.	Der energetische Aspekt der Bindung Energetisches Prinzip aller Bindungsformen – Die Bindungsenergie am Beispiel des Wasserstoffatoms – Energiezuführung und chemische Reaktion	168
7.3.	Die Beschreibung der Moleküle durch die klassische Bindungstheorie Aufgaben der Bindungstheorie – Oktettprinzip. Edelgaskonfiguration – Grundlegende Bindungsbegriffe – Moleküle mit Einfach- und mit Mehrfachbindungen. Doppelbindungsregel – Koordinative Bindung. Formalladung – Elektroneutralitätsprinzip – Isostere Moleküle – Moleküle als Lewis-Säuren und -Basen – Oktetterweiterung – Grenzen der klassischen Bindungstheorie	172
7.4.	Quantenchemische Methoden. VB- und MO-Näherung Das Problem der Berechnung einer Bindung. Näherungsverfahren – VB- und MO-Näherung – Bindende und antibindende Molekülorbitale. Elementmoleküle der 1. Periode – Vergleich der Bindungsbegriffe. Bedeutung der Methoden	182

8.	Struktur und Bindung der Moleküle	188
8.1.	Zweiatomige Moleküle mit gleichen Atomen. σ - und π -Bindung	188
	Molekülorbitale aus s- und p-Atomorbitalen – Überlappungsbedingungen – MO-Schema – MO-Besetzung. Elementmoleküle der 2. Periode – Orbitalüberlappung in höheren Perioden	
8.2.	Moleküle mit unterschiedlichen Atomen. Polare Bindung	196
	Energetische Verlagerung im MO-Schema – Beschreibung polarer Moleküle: Elektronegativitätskonzeption – Anwendung von Elektronegativitätsgrößen – Eigenschaften polarer Moleküle: Dipolmoment – Anwendung von Dipolmomentmessungen – Der Stand quantenmechanischer Berechnungen	
8.3.	Molekülstruktur und Isomerie	206
	Problematik der quantenmechanischen Behandlung mehratomiger Systeme – Bestimmung der Molekülgeometrie – cis-trans-Isomerie – Optische Isomerie	
8.4.	Experimentelle Methoden zur Bestimmung der Molekülstruktur	212
	Prinzip und Bereich spektroskopischer Methoden – Spektroskopie im Bereich der kurzwelligsten Strahlung – UV-VIS-Spektroskopie – IR- und Raman-Spektroskopie – Spektroskopie im fernen IR und im Mikrowellengebiet – Magnetische Resonanzspektroskopie	
8.5.	Molekülstruktur und ihre quantenchemische Beschreibung	222
	Bindungsenergie in mehratomigen Systemen – Äquivalente Bindungen – Hybridisierungskonzeption. Hybridorbitale – Hybridisierungsformen – Bindungsdelokalisierung. Polyzentrische Orbitale und Valenzstrichformeln – Benzenmolekül als Beispiel für delokalisierte Bindungen – Mesomerie und Modell – Polyzentrische Orbitale mit Elektronendefizit. Elektronenmangelverbindungen	
8.6.	Moleküle höherer Ordnung. Koordination	233
	Koordinationsverbindungen. Komplexe – Komplexbildung – Struktur und Bezeichnung von Komplexen – Kovalentes Bindungsmodell – Elektrostatische Bindungsmodelle. Ligandenfeldtheorie – Vergleich der Bindungsauffassungen und Wertigkeitsbegriffe	
9.	Bindungsarten in aggregierten Systemen	240
9.1.	Die Formen der Aggregation. Gitterenergie	240
9.2.	Molekülgitter	241
	Unspezifische Wechselwirkungen. Van-der-Waals-Kräfte – Abstand zweier Teilchen. Kalottenmodell – Spezifische Wechselwirkungen. Wasserstoffbrückenbindung – Weitere spezifische Wechselwirkungen – Clathrate als Molekülgitter	
9.3.	Atomgitter	246
9.4.	Ionengitter	247
	Ionenmodell. Theorie von KOSSEL – Gitterenergie	
9.5.	Metallgitter	249
	Elektronengasmodell – Gegenwärtige Theorien	
9.6.	Übergänge der Bindungsarten und Dimensionalität der Gitter	250
	Übergangsformen. Polarisierung – Polarisierung und Dimensionalität des Gitters – Bindungsarten in ausgeprägten Strukturdimensionen. Beispiele	
9.7.	Elektronen im Festkörper. Metalle, Halbleiter und Isolatoren	253
	MO-Theorie des Festkörpers. Bändermodell – Isolatoren. Halbleiter. Metalle – Bändermodell der ersten Elemente des Periodensystems – Bändermodell eines Molekülgitters – Elektronenhalbleitung	

C.	Die makroskopische Dimension. Zustand und Umwandlung der Stoffe	257
10.	Zustandsformen der Stoffe	258
10.1.	Aggregatzustände. Phasen. Dispersität	258
	Aggregatzustände – Phasen – Mischungen – Kolloider Zustand	
10.2.	Gase	261
	Idealer Gaszustand – Gesetz von BOYLE – Gesetz von GAY-LUSSAC – Allgemeine Gasgleichung – Molmassebestimmung nach der allgemeinen Gas- gleichung – Gasmischungen. Partialdruck – Realer Gaszustand – Isotherme eines realen Gases. Kritischer Punkt	
10.3.	Festkörper	268
	Teilchenradien, Strukturtyp und Bindungscharakter – Kristallgitter. Kristallsyste- me. Netzebenen – Makroskopische äußere Kristallform – Methoden zur Ermittlung der Kristallstruktur von Festkörpern – Röntgenstrahlbeugung – Elektronenbeugung – Neutronenbeugung – Realzustand. Fehlordnungen und andere Strukturdefekte – Elektronenfehlordnung – Lumineszenz – Folgen der strukturellen und elektronischen Fehlordnung – Amorphe Stoffe	
10.4.	Flüssigkeiten	281
	Flüssigkeitsstruktur – Struktur und Eigenschaften des Wassers – Flüssiger Ammoniak und flüssiger Fluorwasserstoff – Flüssige Kristalle. Gläser. Hoch- polymere	
10.5.	Phasenübergang und Phasengleichgewicht	283
	Verdampfen, Schmelzen, Sublimieren und Umwandlung der Modifikationen – Verdampfungsenthalpien und -entropien. Siedepunkte. Abhängigkeiten vom Molekülbau – Siedepunkte – Phasendiagramme – Phasendiagramm des Wassers – Phasendiagramm von Kohlendioxid – Phasendiagramm von Schwefel – Systeme mit mehreren flüchtigen Komponenten. Gesetz von RAOULT – Dampfdruck realer Mischungen – Siedediagramm. Destillation – Azeotropes Gemisch – Schmelzdiagramme – Eutektikum. Mischungslücke – Nicht misch- bare Komponenten. Wasserdampfdestillation	
10.6.	Wechselwirkungen an der Phasengrenze	295
	Grenzflächenerscheinungen – Adsorption. Gleichung nach LANGMUIR – Hetero- gene Reaktionen. Heterogene Katalyse – Stofftrennung durch Adsorption. Chromatographie	
11.	Lösungen	301
11.1.	Eigenschaften und Grundgesetze der Lösung	301
	Prinzip und Regeln der Löslichkeit – Zusammensetzung einer Lösung – Temperatur, Druck und Löslichkeit – Verteilung gelöster Stoffe in verschiedenen Phasen – Extraktion. Verteilungsverfahren	
11.2.	Kolligative Eigenschaften einer Lösung	307
	Dampfdruckerniedrigung – Gefrierpunktserniedrigung. Siedepunktserhöhung – Molmassebestimmungen – Osmose und osmotischer Druck – Realverhalten der Lösungen	
11.3.	Zustand gelöster Stoffe	314
	Solvatation. Hydratation – Solvathüllen – Kovalente Bindung in der Lösung – Solvationsenthalpie. Hydratationsenthalpie – Löslichkeit von Stoffgruppen des Periodensystems. Energetische Abhängigkeiten – Abhängigkeit vom Ionen- radius – Ionenradius, Deformierbarkeit und Löslichkeit – Wasserstoffbrük- kenbindung und Löslichkeit	

12.	Chemische Reaktionen in Lösungen	322
12.1.	Lösungsprozeß und chemische Reaktion	322
	Die Lösung als Dielektrikum. Dielektrizitätskonstante – Wirkung des Lösungsmittels. Ionisation – Einfluß des Lösungsmittels auf den Reaktionsverlauf	
12.2.	Komplexreaktionen. Ligandenübertragung in Lösung	326
	Das Lösungsmittel als Komplexbildner – Stabilitätskonstante – Chelateffekt – Analytische Methode: Komplexometrie	
12.3.	Ionenreaktionen in Lösung. Elektrolyte	329
	Messung der Leitfähigkeit – Ladungsträger-, Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit – Molare Leitfähigkeit – Starke und schwache Elektrolyte. Dissoziationsgrad – Verhalten starker Elektrolyte. Aktivitätskoeffizient – Aktuelle Elektrolyte. Löslichkeitsprodukt	
12.4.	Eigenreaktion des Wassers. Lösung des Hydroniumions	339
	Eigenschaften, Struktur und Reaktivität des Hydroniumions – Dissoziationsgleichgewicht des Wassers. pH-Wert – pH-Berechnungen	
12.5.	Säure-Base-Reaktionen	342
	Definition nach ARRHENIUS – Definition nach BRØNSTED – Relative Säure- und Basestärke – Verallgemeinerungen des Säure-Base-Begriffs	
12.6.	Protolysegleichgewichte. Protonenübertragung in Lösung	346
	Reaktion mit dem Lösungsmittel – pK_S - und pK_B -Wert – pK_S -Werte einfacher Verbindungen – Beziehung von K , K_S und K_B – Protolysegrad – Protolyse von Salzen – Pufferlösungen – Analytische Methode: Säure-Base-Titration – Anwendung eines Indikators	
12.7.	Elektronenverlagerung als Säure-Base-Reaktion	353
	Ein Vergleich der Säure-Base-Auffassungen – Das Konzept der harten und weichen Säuren und Basen – Reaktivitätsverhalten	
12.8.	Redoxreaktionen. Elektronenübertragung in Lösung	357
	Typen von Redoxreaktionen – Analogie von Redox- und Säure-Base-Reaktionen – Reaktionsgleichungen von Redoxprozessen – Mechanismus von Redoxreaktionen – Elektronenaustausch an der Phasengrenze: Elektrolyse und galvanische Zelle – Ausbildung der Zellspannung und experimentelle Bestimmung – Gleichung von NERNST – Elektrodenarten – Spannungsreihe. Standardelektrodenpotentiale – Berechnung von Zellspannungen und Gleichgewichtskonstanten – Voraussage von Redoxreaktionen – Hemmungserscheinungen – Analytische Methode: Redoxtitration – Indikation des Äquivalenzpunktes – Redoxelektroden zur pH-Messung	
12.9.	Reaktionen in nichtwäßrigen Lösungsmitteln	373
	Solvatation. Löslichkeit – Lösungsprozeß und chemische Reaktion – Komplexbildung – Eigenreaktion des Lösungsmittels – Säuren-Basen-Neutralisation – Solvolyse – Redoxreaktionen. Spannungsreihen – Anwendungen	
	Sach- und Namenverzeichnis	376

Beilage: Periodensystem der Elemente