

Inhaltsverzeichnis

Operatoren	1-2
Erwartete Kompetenzen	3-8
0. Glossar	9
I. Stoff-Teilchen-Konzept	
1. Organische Chemie	11
2. Kunststoffchemie	12
3. Stoffklassen	12
3.1 Kohlenwasserstoffe	12
3.1.1 Alkane	12
3.1.2 Alkene	13
3.1.3 Alkine	13
3.2 Alkanole	14
3.3 Alkanone	14
3.4 Halogenoalke	14
3.5 Ether	15
3.6 Aromaten	15
3.7 Alkanale	16
3.8 Alkanone	16
3.9 Alkanäsuren	17
3.10 Ester	17
3.11 Kunststoffe	18
3.11.1 Thermoplaste	18
3.11.2 Duroplaste	19
3.12 Naturstoffe	19
3.12.1 Kohlenhydrate	19
3.12.2 Proteine	21
3.12.3 Lipide	22
4. Nomenklaturregeln nach IUPAC	23
5. Isomerie	24
5.1 Konstitutionsisomerie	24
5.2 cis-trans-Isomerie	25
6. Messmethoden	26
7. Erdöl und Erdgas	27
7.1 Fraktionierte Destillation	27
7.2 Gruppen langketiger Kohlenwasserstoffe	27
8. Chromatographie	28
8.1 Papierchromatographie	28
8.2 Gaschromatographie	28
9. Nachweisreaktionen	30
9.1 Einfache Nachweise	30
9.2 Nachweise für Halogenverbindungen	30
9.3 Nachweise für organische Verbindungen	30
9.4 Nachweise für Aldehyde	31
9.5 Nachweis für Säure	31
II. Struktur-Eigenschafts-Konzept	
1. Struktur-Eigenschafts-Zusammenhänge	32
1.1 Skelettempfehlung	33
2. Kunststoffe	33
2.1 Klassifizierung von Kunststoffen	35
2.2 Tüchtigkeit	35
	36

3. Organische Chemie	37
3.1 Qualität von Kohlenstoffatomen	37
3.2 Stabilität, Reaktivität und Selektivität	37
3.2.1 Reaktivität von Halogenen	38
3.2.2 Stabilität von Alkylradikalen	39
3.3 Ioduktivitäts-Effekte	39
3.3.1 +I-Effekt	39
3.3.2 -I-Effekt	40
4. Funktionelle Gruppen	41
4.1 Hydroxygruppe	41
4.2 Ethergruppe	41
4.3 Carbonylgruppe	42
4.4 Carboxygruppe	42
4.4.1 Carboxylatgruppe	43
4.4.2 Säurewirkung der Carboxygruppe	43
4.5 Estergruppe	43
5. Oxidierbarkeit von Alkanolen	44
6. Reaktionsmechanismen	45
6.1 Arten von Teilchen	45
6.1.1 Elektrophilie	45
6.1.2 Nukleophilie	45
6.1.3 Radikale	46
6.2 Arten von Reaktionen	46
6.2.1 Photochemische Reaktionen	46
6.2.2 Spezielle Radikareaktionen	46
6.2.3 Substitution	46
6.2.4 Addition	47
6.2.5 Eliminierung	47
6.2.6 Kondensation	47
6.2.7 Hydrolyse	47
6.3 Reaktionsmechanismus der radikalischen Substitution	48
6.3.1 Inhibitoren	49
6.3.2 Energetische Betrachtung	49
6.3.3 Regiospezifität	50
6.4 Reaktionsmechanismus der elektrophenen Addition	51
6.4.1 Elektrophenische Addition asymmetrischer Verbindungen	52
6.4.2 Markownikow-Regel	53
6.5 Additions-Eliminierungsmechanismus	54
6.5.1 Reaktionsmechanismus der sauer katalysierten Veresterung	54
6.5.2 Reaktionsmechanismus der Isomerisierung	55
6.6 Reaktionsmechanismus der radikalischen Polymerisation	56
6.6.1 Weitere Polymerisationen	56

III. Donator-Azeptor-Konzept	57
1. Redoxreaktionen	58
1.1 Bestimmung von Oxidationszahlen	59
1.2 Aufstellen komplexer Redoxgleichungen	60
1.3 Elektrochemie	61
1.3.1 Korrespondierende Redoxpaare	61
1.3.2 Elektrochemisches Gleichgewicht	61
1.3.2.1 Redoxgleichgewichte	62
1.3.3 Elektrochemische Spannungsreihe	62
1.3.4 Galvanische Elemente	63
1.3.4.1 Bestimmung von Standardelektrodenpotenzialen	65
1.3.4.2 Konzentrationszellen	65
1.3.4.3 Berechnung von Zellspannungen	66

1.3.5 Elektrolysezellen	67
1.3.5.1 Theoretische Zersetzungsspannung	68
1.3.5.2 Polarisationsspannung und Diffusionsstrom	69
1.3.5.3 Zersetzung- und Überspannung	70
1.3.5.4 Technische Elektrolysen	71
1.3.6 Mobile Spannungsquellen	74
1.3.6.1 Primärzellen	74
1.3.6.2 Sekundärzellen	74
1.3.6.3 Brennstoffzellen	75
2. Säure-Base-Reaktionen	76
2.1 Korrespondierende Säure-Basis-Paare	76
2.2 Autoprotolyse des Wassers - Ionenprodukt	77
2.3 pH-Wert - pOH-Wert	77
2.4 Stärke von Säuren und Basen	78
2.5 Berechnung von pH-Werten	79
2.6 Puffersysteme	80
2.6.1 Indikatoren	81
2.7 pH-Werte von Salzlösungen	82
2.8 Säure/Base-Titration	83
2.8.1 Titrationskurven	84
IV. Gleichgewichts-Konzept	86
1. Reaktionsgeschwindigkeit - Kinetik	87
1.1 Stoßtheorie	88
2. Gleichgewichtsreaktionen	89
2.1 Massenwirkungsgesetz	90
2.2 Prinzip von Le Chatelier	91
3. Katalysatoren	94
V. Energie-Konzept	95
1. Grundbegriffe der Thermodynamik	96
2. Kalorimetrische Bestimmung von Reaktionsenthalpien	98
3. Volumenarbeit bei isobaren Prozessen	98
4. Bestimmung von Reaktionsenthalpien aus Bindungsenthalpien	100
5. Satz von Hess	100
6. Bestimmung von Reaktionsenthalpien aus Bildungsenthalpien	102
7. Bestimmung von Bildungsenthalpien aus Verbrennungsenthalpien	103
8. Bestimmung von Bildungsenthalpien aus Bindungsenthalpien	103
9. Entropie	104
9.1 Freie Enthalpie	104
10. Mésomere-Energie von Benzol	105

Operatoren



Niedersächsisches Kultusministerium

Operatoren für die Naturwissenschaften (Biologie, Chemie und Physik)

Operator	Beschreibung der erwarteten Leistung
Abschätzen (nur Physik)	durch begründetes Überlegen Größenordnungen physikalischer Größen angeben
Analysieren	wichtige Bestandteile oder Eigenschaften auf eine bestimmte Fragestellung hin herausarbeiten
Anwenden	einen bekannten Sachverhalt oder eine bekannte Methode auf etwas Neues beziehen
Aufbauen eines Experiments	Objekte und Geräte zielgerichtet anordnen und kombinieren
Aufstellen einer Hypothese	eine begründete Vermutung auf der Grundlage von Beobachtungen, Untersuchungen, Experimenten oder Aussagen formulieren
Aufstellen einer Reaktionsgleichung (nur Chemie)	vorgegebene chemische Informationen in eine Reaktionsgleichung übersetzen.
Auswerten	Daten, Einzelergebnisse oder andere Elemente in einen Zusammenhang stellen und ggf. zu einer Gesamtaussage zusammenführen
Begründen	Sachverhalte auf Regeln und Gesetzmäßigkeiten bzw. kausale Beziehungen von Ursachen und Wirkung zurückführen
Beschreiben	Strukturen, Sachverhalte oder Zusammenhänge strukturiert und fachsprachlich richtig mit eigenen Worten wiedergeben
Bestätigen	die Gültigkeit einer Aussage (z. B. einer Hypothese, einer Modellvorstellung, eines Naturgesetzes) zu einem Experiment, zu vorliegenden Daten oder zu Schlussfolgerungen feststellen.
Berechnen	numerische Ergebnisse von einem Ansatz ausgehend gewinnen
Bestimmen	mittels Größengleichungen eine chemische oder physikalische Größe gewinnen
Beurteilen	zu einem Sachverhalt ein selbstständiges Urteil unter Verwendung von Fachwissen und Fachmethoden formulieren und begründen
Bewerten	einen Gegenstand an erkennbaren Wertkategorien oder an bekannten Beurteilungskriterien messen
Darstellen (s. Besiedeln)	Sachverhalte, Zusammenhänge, Methoden etc. strukturiert und ggf. fachsprachlich wiedergeben
Deuten	Sachverhalte in einen Erklärungszusammenhang bringen
Durchführen eines Experiments	an einer Experimentieranordnung zielgerichtete Messungen und Änderungen vornehmen oder eine Experimentieranleitung umsetzen
Entwickeln	Sachverhalte und Methoden zielgerichtet miteinander verknüpfen. eine Hypothese, eine Skizze, ein Experiment, ein Modell oder eine Theorie schrittweise weiterführen und ausbauen
Erklären	einen Sachverhalt nachvollziehbar und verständlich zum Ausdruck bringen mit Bezug auf Regeln, Gesetzmäßigkeiten und Ursachen
Erläutern <i>Erklären + zus. Infos</i>	einen Sachverhalt durch zusätzliche Informationen veranschaulichen und verständlich machen



Operator	Beschreibung der erwarteten Leistung
Ermitteln	einen Zusammenhang oder eine Lösung finden und das Ergebnis formulieren
Erörtern	Argumente, Sachverhalte und Beispiele zu einer Aussage oder These einander gegenüberstellen und abwägen
Herleiten	aus Größengleichungen durch mathematische Operationen eine Bestimmungsgleichung einer naturwissenschaftliche Größe erstellen
Nennen	Elemente, Sachverhalte, Begriffe, Daten ohne Erläuterungen aufzählen
Planen eines Experiments	zu einem vorgegebenen Problem eine Experimentieranordnung finden oder zu einem vorgegebenen Problem eine Experimentieranleitung erstellen.
Protokollieren	Beobachtungen oder die Durchführung von Experimenten detailgenau zeichnerisch einwandfrei bzw. fachsprachlich richtig wiedergeben
Skizzieren	Sachverhalte, Strukturen oder Ergebnisse auf das Wesentliche reduziert grafisch übersichtlich darstellen
Stellung nehmen <i>(achte Meinen mit Pkt. 2 berücksichtigen)</i>	zu einem Gegenstand, der an sich nicht eindeutig ist, nach kritischer Prüfung und sorgfältiger Abwägung ein begründetes Urteil abgeben.
Überprüfen / Prüfen	Sachverhalte oder Aussagen an Fakten oder innerer Logik messen und eventuelle Widersprüche aufdecken
Verallgemeinern	aus einem erkannten Sachverhalt eine erweiterte Aussage formulieren
Vergleichen	Gemeinsamkeiten, Ähnlichkeiten und Unterschiede feststellen
Zeichnen	eine anschauliche und hinreichend exakte grafische Darstellung beobachtbarer oder gegebener Strukturen anfertigen
Zusammenfassen	das Wesentliche in konzentrierter Form herausstellen

Erwartete Kompetenzen

Basiskonzept Stoff-Teilchen

Fachwissen/ Fachkenntnisse	Erkenntnisgewinnung/ Fachmethoden	Kommunikation/ Kommunikation	Bewertung/ Reflexion
Die Schülerinnen und Schüler ...	Die Schülerinnen und Schüler ...	Die Schülerinnen und Schüler ...	Die Schülerinnen und Schüler ...
<ul style="list-style-type: none"> unterscheiden anorganische und organische Stoffe. unterscheiden die folgenden anorganischen Stoffe: Metalle, Nichtmetalle, Ionensubstanzen, Molekülsubstanzen. beschreiben den Stoffumsatz bei chemischen Reaktionen. <p>• beschreiben die Molekülstruktur und die funktionellen Gruppen folgender Stoffklassen: Alkane, Alkene, Aromaten, Alkanole, Alkanale, Alkanone, Alkansäuren, Ester, Ether, Halogenkohlenwasserstoffe, Aminosäuren.</p>	<ul style="list-style-type: none"> ordnen eine Verbindung begründet einer Stoffgruppe zu. nutzen eine geeignete Formelschreibweise. ermitteln den Stoffumsatz bei chemischen Reaktionen. 	<ul style="list-style-type: none"> recherchieren Namen und Verbindungen in Tafelwerken. vergleichen die Aussagen verschiedener Formelschreibweisen. 	<ul style="list-style-type: none"> erkennen und beschreiben die gesellschaftliche Relevanz und Bedeutung von Stoffen in ihrer Lebenswelt. reflektieren Alltagszusammenhänge anhand stöchiometrischer Berechnungen.
<ul style="list-style-type: none"> beschreiben die stoffliche Zusammensetzung von Erdöl und Erdgas. beschreiben das Prinzip der Gaschromatografie. • klassifizieren folgende Naturstoffe: Proteine, Kohlenhydrate (Glucoser, Fructose, Saccharose, Stärke), Fette. 	<ul style="list-style-type: none"> wenden die IUPAC-Nomenklatur zur Benennung organischer Verbindungen an. nutzen geeignete Aschauungsmodelle zur Visualisierung der Struktur von Verbindungen. wenden ihre Kenntnisse zur Stofftrennung auf die fraktionierte Destillation an. nutzen die Gaschromatografie zum Erkennen von Stoffgemischen. untersuchen experimentell die Eigenschaften von Naturstoffen. 	<ul style="list-style-type: none"> unterscheiden Fachsprache und Alltagssprache bei der Benennung chemischer Verbindungen. diskutieren die Grenzen und Möglichkeiten der Anschauungsmodelle. erläutern schematische Darstellungen technischer Prozesse. 	<ul style="list-style-type: none"> erkennen die Bedeutung der Fachsprache für Erkenntnisgewinnung und Kommunikation. erörtern und bewerten Verfahren zur Nutzung und Verarbeitung ausgewählter Naturstoffe vor dem Hintergrund knapper werdender Ressourcen.

18

Fachwissen/ Fachkenntnisse	Erkenntnisgewinnung/ Fachmethoden	Kommunikation/ Kommunikation	Bewertung/ Reflexion
Die Schülerinnen und Schüler ...	Die Schülerinnen und Schüler ...	Die Schülerinnen und Schüler ...	Die Schülerinnen und Schüler ...
<p>• beschreiben die Reaktion mit Brom als Nachweis für Doppelbindungen.</p> <ul style="list-style-type: none"> beschreiben die Fehling-Probe als Nachweise für reduzierend wirkende organische Verbindungen. • beschreiben die Iod-Stärke-Reaktion. <p>• teilen Kunststoffe in <u>Duroplaste, Thermoplaste und Elastomere</u> ein.</p> <ul style="list-style-type: none"> unterscheiden die Konstitutionsisomerie und die cis-trans-Isomerie. 	<ul style="list-style-type: none"> führen Nachweisreaktionen durch. 	<ul style="list-style-type: none"> diskutieren die Aussagekraft von Nachweisreaktionen. 	
<ul style="list-style-type: none"> beschreiben das EPA-Modell. unterscheiden Einfach- und Mehrfachbindungen. erklären die Mesomerie mithilfe von Grenzstrukturen in der Lewis-Schreibweise für das Benzolmolekül. 	<ul style="list-style-type: none"> untersuchen experimentell die Eigenschaften von Kunststoffen. nutzen das EPA-Modell zur Erklärung von Molekülstrukturen. wenden das Mesomeriemodell zur Erklärung des aromatischen Zustands des Benzol-Moleküls an. 	<ul style="list-style-type: none"> recherchieren zu Anwendungsbereichen makromolekularer Stoffe und präsentieren ihre Ergebnisse. diskutieren die Grenzen und Möglichkeiten von Modellen. 	<ul style="list-style-type: none"> beurteilen und bewerten den Einsatz von Kunststoffen im Alltag. beurteilen und bewerten wirtschaftliche Aspekte und Stoffkreisläufe im Sinne der Nachhaltigkeit.

19

Basiskonzept Struktur-Eigenschaft

20

Fachwissen/ Fachkenntnisse	Erkenntnisgewinnung/ Fachmethoden	Kommunikation/ Kommunikation	Bewertung/ Reflexion
Die Schülerinnen und Schüler ...	Die Schülerinnen und Schüler ...	Die Schülerinnen und Schüler ...	Die Schülerinnen und Schüler ...
<ul style="list-style-type: none"> erklären Stoffeigenschaften anhand ihrer Kenntnisse über zwischenmolekulare Wechselwirkungen. 	<ul style="list-style-type: none"> planen Experimente zur Ermittlung von Stoffeigenschaften und führen diese durch. nutzen ihre Kenntnisse zur Erklärung von Siedetemperaturen und Löslichkeiten. verwenden geeignete Formelschreibweisen zur Erklärung von Elektronenverschiebungen. 	<ul style="list-style-type: none"> stellen den Zusammenhang zwischen Moleküstruktur und Stoffeigenschaft fachsprachlich dar. 	<ul style="list-style-type: none"> nutzen ihre Erkenntnisse zu zwischenmolekularen Wechselwirkungen zur Erklärung von Phänomenen in ihrer Lebenswelt.
<ul style="list-style-type: none"> erklären induktive Effekte. erklären mesomere Effekte (eA). 	<ul style="list-style-type: none"> nutzen induktive Effekte zur Erklärung der Stärke organischer Säuren. nutzen induktive und mesomere Effekte zur Erklärung der Stärke organischer Säuren (eA). 		
<ul style="list-style-type: none"> begründen anhand funktioneller Gruppen die Reaktionsmöglichkeiten organischer Moleküle. 	<ul style="list-style-type: none"> planen Experimente für einen Syntheseweg zur Überführung einer Stoffklasse in eine andere. planen Experimente zur Identifizierung einer Stoffklasse und führen diese durch. 	<ul style="list-style-type: none"> diskutieren die Reaktionsmöglichkeiten funktioneller Gruppen. stellen einen Syntheseweg einer organischen Verbindung dar. 	<ul style="list-style-type: none"> beurteilen und bewerten die gesellschaftliche Bedeutung eines ausgewählten organischen Synthesewegs. reflektieren die gesundheitlichen Risiken beim Einsatz organischer Verbindungen. nutzen chemische Kenntnisse zur Erklärung der Produktlinie ausgewählter technischer Synthesen. beurteilen wirtschaftliche Aspekte und Stoffkreisläufe im Sinne der Nachhaltigkeit.
<ul style="list-style-type: none"> unterscheiden radikalische, elektrophile und nucleophile Teilchen. unterscheiden die Reaktionstypen Substitution, Addition, Eliminierung und Kondensation. 		<ul style="list-style-type: none"> stellen Flussdiagramme technischer Prozesse fachsprachlich dar. 	

21

Fachwissen/ Fachkenntnisse	Erkenntnisgewinnung/ Fachmethoden	Kommunikation/ Kommunikation	Bewertung/ Reflexion
Die Schülerinnen und Schüler ...	Die Schülerinnen und Schüler ...	Die Schülerinnen und Schüler ...	Die Schülerinnen und Schüler ...
<ul style="list-style-type: none"> beschreiben den Reaktionsmechanismus der radikalischen Substitution. beschreiben den Reaktionsmechanismus der elektrophilen Addition von symmetrischen Verbindungen. beschreiben den Reaktionsmechanismus der elektrophilen Addition von asymmetrischen Verbindungen (eA). unterscheiden zwischen homolytischer und heterolytischer Bindungsspaltung. 	<ul style="list-style-type: none"> führen Experimente zur radikalischen Substitution durch. führen Experimente zur elektrophilen Addition durch. leiten die Reaktionsmechanismen aus experimentellen Daten ab. nutzen induktive Effekte zur Erklärung von Reaktionsmechanismen. 	<ul style="list-style-type: none"> versprachlichen mechanistische Darstellungsweisen. stellen die Aussagen eines Textes in Form eines Reaktionsmechanismus dar. analysieren Texte in Bezug auf die beschriebenen Reaktionen. 	<ul style="list-style-type: none"> reflektieren mechanistische Denkweisen als wesentliches Prinzip der organischen Chemie.
<ul style="list-style-type: none"> beschreiben, dass bei chemischen Reaktionen unterschiedliche Reaktionsprodukte entstehen können. 	<ul style="list-style-type: none"> stellen Zusammenhänge zwischen den während der Reaktion konkurrierenden Teilchen und den Produkten her. 	<ul style="list-style-type: none"> argumentieren sachlogisch und begründen schlüssig die entstehenden Produkte. 	<ul style="list-style-type: none"> reflektieren die Bedeutung von Nebenreaktionen organischer Synthesewege.
<ul style="list-style-type: none"> beschreiben die Reaktionstypen Polymerisation und Polykondensation zur Bildung von Makromolekülen. beschreiben den Reaktionsmechanismus der radikalischen Polymerisation. 	<ul style="list-style-type: none"> führen Experimente zur Polykondensation durch. nutzen ihre Kenntnisse zur Struktur von Makromolekülen zur Erklärung ihrer Stoffeigenschaften. nutzen geeignete Modelle zur Veranschaulichung von Reaktionsmechanismen. 	<ul style="list-style-type: none"> diskutieren die Aussagekraft von Modellen. 	

Basiskonzept Donator-Akzeptor

22

Fachwissen/ Fachkenntnisse	Erkenntnisgewinnung/ Fachmethoden	Kommunikation/ Kommunikation	Bewertung/ Reflexion
Die Schülerinnen und Schüler ...	Die Schülerinnen und Schüler ...	Die Schülerinnen und Schüler ...	Die Schülerinnen und Schüler ...
<ul style="list-style-type: none"> erläutern die Säure-Base-Theorie nach Brönsted. stellen korrespondierende Säure-Base-Paare auf. verwenden die Begriffe Hydronium/Oxonium-Ion. differenzieren starke und schwache Säuren bzw. Basen anhand der pK_s- und pK_b-Werte. erklären die Neutralisationsreaktion. 	<ul style="list-style-type: none"> messen pH-Werte verschiedener wässriger Lösungen. messen pH-Werte von Produkten aus dem Alltag. ermitteln experimentell die Säurestärke einprotoniger Säuren. wenden ihre Kenntnisse zu einprotonigen Säuren auf mehrprotonige Säuren an. 	<ul style="list-style-type: none"> stellen Protolysegleichungen dar. recherchieren zu Säuren und Basen in Alltags-, Technik- und Umweltbereichen und präsentieren ihre Ergebnisse. 	<ul style="list-style-type: none"> reflektieren den historischen Weg der Entwicklung des Säure-Base-Begriffs bis Brönsted. wenden ihre Kenntnisse über Säuren und Basen in Alltags-, Technik- und Umweltbereichen an. beurteilen und bewerten den Einsatz und das Auftreten von Säuren und Basen in Alltags-, Technik- und Umweltbereichen.
<ul style="list-style-type: none"> beschreiben die Funktion von Säure-Base-Indikatoren. beschreiben Indikatoren als schwache Brönsted-Säuren bzw. -Base (eA). deuten qualitativ Puffersysteme mit der Säure-Base-Theorie nach Brönsted. 	<ul style="list-style-type: none"> nutzen Tabellen zur Auswahl eines geeigneten Indikators. ermitteln titrimetrisch die Konzentration verschiedener Säure-Base-Lösungen. nehmen Titrationskurven einprotoniger Säuren auf. erklären qualitativ den Kurvenverlauf. erklären quantitativ charakteristische Punkte des Kurvenverlaufs (eA). ermitteln die Funktionsweise von Puffern im Experiment. 	<ul style="list-style-type: none"> stellen Daten in geeigneter Form dar. präsentieren und diskutieren Titrationskurven. 	<ul style="list-style-type: none"> erkennen und beschreiben die Bedeutung maßanalytischer Verfahren.

23

Fachwissen/ Fachkenntnisse	Erkenntnisgewinnung/ Fachmethoden	Kommunikation/ Kommunikation	Bewertung/ Reflexion
Die Schülerinnen und Schüler ...	Die Schülerinnen und Schüler ...	Die Schülerinnen und Schüler ...	Die Schülerinnen und Schüler ...
<ul style="list-style-type: none"> erläutern Redoxreaktionen als Elektronenübertragungsreaktionen. beschreiben mithilfe der Oxidationszahlen korrespondierende Redoxpaare. wenden ihre Kenntnisse zu Redoxreaktionen auf Alkanole und ihre Oxidationsprodukte an. 	<ul style="list-style-type: none"> planen Experimente zur Aufstellung der Redoxreihe der Metalle und führen diese durch. 	<ul style="list-style-type: none"> stellen Redoxgleichungen in Form von Teil- und Gesamtgleichungen dar. wenden Fachbegriffe zur Redoxreaktion an. 	<ul style="list-style-type: none"> reflektieren die historische Entwicklung des Oxidationsbegriffs. erkennen und beschreiben die Bedeutung von Redoxreaktionen im Alltag.
<ul style="list-style-type: none"> erläutern den Bau von galvanischen Zellen. erläutern die Funktionsweise von galvanischen Zellen. 	<ul style="list-style-type: none"> messen die Spannung unterschiedlicher galvanischer Zellen. planen Experimente zum Bau funktionsfähiger galvanischer Zellen und führen diese durch. 	<ul style="list-style-type: none"> stellen galvanische Zellen in Form von Skizzen dar. 	
<ul style="list-style-type: none"> erläutern den Bau von Elektrolysezellen. erläutern das Prinzip der Elektrolyse. deuten die Elektrolyse als Umkehr des galvanischen Elements. 	<ul style="list-style-type: none"> führen Experimente zur Umkehrbarkeit der Reaktionen der galvanischen Zelle durch. 	<ul style="list-style-type: none"> stellen Elektrolysezellen in Form von Skizzen dar. vergleichen Elektrolysezelle und galvanische Zelle. erläutern Darstellungen zu technischen Anwendungen. recherchieren zu Redoxreaktionen in Alltag und Technik und präsentieren ihre Ergebnisse. 	<ul style="list-style-type: none"> nutzen ihre Kenntnisse über Redoxreaktionen zur Erklärung von Alltags- und Technikprozessen. bewerten den Einsatz und das Auftreten von Redoxsystemen in Alltag und Technik.

Basiskonzept Kinetik und chemisches Gleichgewicht

Fachwissen/ Fachkenntnisse	Erkenntnisgewinnung/ Fachmethoden	Kommunikation/ Kommunikation	Bewertung/ Reflexion
Die Schülerinnen und Schüler ...	Die Schülerinnen und Schüler ...	Die Schülerinnen und Schüler ...	Die Schülerinnen und Schüler ...
<ul style="list-style-type: none"> definieren den Begriff der Reaktionsgeschwindigkeit als Änderung der Konzentration pro Zeiteinheit. beschreiben die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von Temperatur, Druck, Konzentration und Katalysatoren. beschreiben das chemische Gleichgewicht auf Stoff- und Teilchenebene. beschreiben, dass Katalysatoren die Einstellung des chemischen Gleichgewichts beschleunigen. wenden das Prinzip von Le Chatelier an. formulieren das Massenwirkungsgesetz. können anhand der Gleichgewichtskonstanten Aussagen zur Lage des Gleichgewichts machen. 	<ul style="list-style-type: none"> planen geeignete Experimente zur Überprüfung von Hypothesen zum Einfluss von Faktoren auf die Reaktionsgeschwindigkeit und führen diese durch. leiten aus Versuchsergebnissen Kennzeichen des chemischen Gleichgewichts ab. leiten anhand eines Modellversuchs Aussagen zum chemischen Gleichgewicht ab. 	<ul style="list-style-type: none"> vergleichen den Geschwindigkeitsbegriff in Alltags- und Fachsprache. recherchieren zu technischen Verfahren in unterschiedlichen Quellen und präsentieren ihre Ergebnisse. diskutieren die Übertragbarkeit der Modellvorstellung. recherchieren zu Katalysatoren in technischen Prozessen. 	<ul style="list-style-type: none"> erkennen und beschreiben die Bedeutung unterschiedlicher Reaktionsgeschwindigkeiten alltäglicher Prozesse. beurteilen die Möglichkeiten der Steuerung von chemischen Reaktionen in technischen Prozessen. beurteilen die Bedeutung der Beeinflussung von Gleichgewichten in der chemischen Industrie und in der Natur.
Die Schülerinnen und Schüler ...	Die Schülerinnen und Schüler ...	Die Schülerinnen und Schüler ...	Die Schülerinnen und Schüler ...

24

Fachwissen/ Fachkenntnisse	Erkenntnisgewinnung/ Fachmethoden	Kommunikation/ Kommunikation	Bewertung/ Reflexion
Die Schülerinnen und Schüler ...	Die Schülerinnen und Schüler ...	Die Schülerinnen und Schüler ...	Die Schülerinnen und Schüler ...
<ul style="list-style-type: none"> beschreiben die Autoprotolyse des Wassers als Gleichgewichtsreaktion. erklären den Zusammenhang zwischen der Autoprotolyse des Wassers und dem pH-Wert. nennen die Definition des pH-Werts. beschreiben die Säurekonstante als spezielle Gleichgewichtskonstante. erklären die Bedeutung des pK_s^--Wertes. beschreiben die Basenkonstanten als spezielle Gleichgewichtskonstante (eA). erklären die Bedeutung des pK_b^--Wertes (eA). 	<ul style="list-style-type: none"> wenden das Ionenprodukt des Wassers auf Konzentrationsberechnungen an (eA). erkennen den Zusammenhang zwischen pH-Wert-Änderung und Konzentrationsänderung. lesen aus Tabellen die Säure- und Basestärke ab. nutzen Tabellen zur Vorhersage von Säure-Base-Reaktionen. berechnen pH-Werte starker und schwacher einprotoniger Säuren. wenden den Zusammenhang zwischen pK_s^-, pK_b^- und pK_w-Wert an (eA). 	<ul style="list-style-type: none"> recherchieren pH-Wert-Angaben im Alltag. wählen aussagekräftige Informationen aus. argumentieren sachlogisch unter Verwendung der Tabelle. 	<ul style="list-style-type: none"> reflektieren die Bedeutung von pH-Wert-Angaben in ihrem Alltag. schätzen anhand des pH-Werts das Gefahrenpotenzial von wässrigen Lösungen ab. beurteilen exemplarisch die physiologische Bedeutung von sauren und alkalischen Systemen.
Die Schülerinnen und Schüler ...	Die Schülerinnen und Schüler ...	Die Schülerinnen und Schüler ...	Die Schülerinnen und Schüler ...

25

Dauer - Abstrakt - Report

6

Fachwissen/ Fachkenntnisse	Erkenntnisgewinnung/ Fachmethoden	Kommunikation/ Kommunikation	Bewertung/ Reflexion
Die Schülerinnen und Schüler ...	Die Schülerinnen und Schüler ...	Die Schülerinnen und Schüler ...	Die Schülerinnen und Schüler ...
<ul style="list-style-type: none"> beschreiben Puffersysteme. interpretieren Puffersysteme (eA). deuten Puffergleichgewichte quantitativ als Säure-Base-Gleichgewichte (eA). 	<ul style="list-style-type: none"> ermitteln die Funktionsweise von Puffern im Experiment. berechnen charakteristische Punkte der Titrationskurven einprotoniger Säuren (eA). ermitteln grafisch den Halbäquivalenzpunkt (eA). wenden die Henderson-Hasselbalch-Gleichung an (eA). 	<ul style="list-style-type: none"> recherchieren exemplarisch zu Puffergleichgewichten in Umwelt und biologischen Systemen und präsentieren ihre Ergebnisse. werten Titrationskurven in Hinblick auf den Pufferbereich aus (eA). stellen Puffergleichgewichte in Form von Protolysegleichungen, Henderson-Hasselbalch-Gleichung und Abschnitten von Titrationskurven dar und verknüpfen diese (eA). 	<ul style="list-style-type: none"> nutzen ihre Kenntnisse über Puffergleichgewichte zur Erklärung von Beispielen aus Umwelt und biologischen Systemen. <p style="text-align: right;">Dona... Brenn... Hase... Hase...</p>
<ul style="list-style-type: none"> beschreiben die elektrochemische Doppelschicht als Redoxgleichgewicht. beschreiben die galvanische Zelle als Kopplung zweier Redoxgleichgewichte. 	<ul style="list-style-type: none"> messen die Spannung unterschiedlicher galvanischer Zellen. planen Experimente zum Bau funktionsfähiger galvanischer Zellen und führen diese durch. 	<ul style="list-style-type: none"> stellen die elektrochemische Doppelschicht als Modellzeichnung dar. 	

Fachwissen/ Fachkenntnisse	Erkenntnisgewinnung/ Fachmethoden	Kommunikation/ Kommunikation	Bewertung/ Reflexion
Die Schülerinnen und Schüler ...	Die Schülerinnen und Schüler ...	Die Schülerinnen und Schüler ...	Die Schülerinnen und Schüler ...
<ul style="list-style-type: none"> beschreiben den Aufbau der Standard-Wasserstoffelektrode. nennen die Definition und die Bedeutung des Standard-Potenzials. 	<ul style="list-style-type: none"> lesen aus Tabellen die Standard-Potenziale ab. nutzen Tabellen zur Vorhersage des Ablaufs von Redoxreaktionen. berechnen die Spannung galvanischer Elemente unter Standardbedingung. 	<ul style="list-style-type: none"> wählen aussagekräftige Informationen aus. argumentieren sachlogisch unter Verwendung der Tabellenwerte. stellen die Potenzialdifferenzen in einer grafischen Übersicht dar. 	
<ul style="list-style-type: none"> beschreiben die Abhängigkeit der Standard-Potenziale von der Konzentration anhand der vereinfachten Nernst-Gleichung (eA). $E(M M^{z+}) = E^0(M M^{z+}) + \frac{0.059}{z} V \cdot \lg \frac{c(M^+)}{c_{\text{mol}}}$	<ul style="list-style-type: none"> berechnen die Potenziale von Metall-Halbzellen verschiedener Konzentrationen (eA). 	<ul style="list-style-type: none"> stellen die Konzentrationsabhängigkeit des Potenzials in einem Diagramm dar (eA). 	
<ul style="list-style-type: none"> nennen die prinzipiellen Unterschiede zwischen Batterien, Akkumulatoren und Brennstoffzellen. 	<ul style="list-style-type: none"> strukturieren ihr Wissen zu Batterien, Akkumulatoren und Brennstoffzellen. entwickeln Kriterien zur Beurteilung von technischen Systemen. 	<ul style="list-style-type: none"> recherchieren exemplarisch zu Batterien, Akkumulatoren und Brennstoffzellen und präsentieren ihre Ergebnisse. 	<ul style="list-style-type: none"> nutzen ihre Kenntnisse über elektrochemische Energiequellen zur Erklärung ausgewählter Alltags- und Technikprozesse. beurteilen und bewerten den Einsatz elektrochemischer Energiequellen.
<ul style="list-style-type: none"> vergleichen Säure-Base- und Redoxreaktionen. erfassen, dass Donator-Akzeptor-Reaktionen chemische Gleichgewichte sind. 			

Basiskonzept Energie

Fachwissen/ Fachkenntnisse	Erkenntnisgewinnung/ Fachmethoden	Kommunikation/ Kommunikation	Bewertung/ Reflexion
Die Schülerinnen und Schüler ...	Die Schülerinnen und Schüler ...	Die Schülerinnen und Schüler ...	Die Schülerinnen und Schüler ...
<ul style="list-style-type: none"> beschreiben die innere Energie eines stofflichen Systems als Summe aus Kernenergie, chemischer Energie und thermischer Energie dieses Systems. nennen den ersten Hauptsatz der Thermodynamik. beschreiben die Enthalpieänderung als ausgetauschte Wärme bei konstantem Druck. nennen die Definition der Standard-Bildungsenthalpie. 	<ul style="list-style-type: none"> ermitteln Reaktionsenthalpien kalorimetrisch. nutzen tabellierte Daten zur Berechnung von Standard-Reaktionsenthalpien aus Standard-Bildungsenthalpien. 	<ul style="list-style-type: none"> übersetzen die Alltagsbegriffe Energiequelle, Wärmeenergie, verbrauchte Energie und Energieverlust in Fachsprache. stellen die Enthalpieänderungen in einem Enthalpediagramm dar. interpretieren Enthalpediagramme. 	<ul style="list-style-type: none"> reflektieren die Unschärfe von im Alltag verwendeten energetischen Begriffen. nutzen ihre Kenntnisse zur Enthalpieänderung ausgewählter Alltags- und Technikprozesse. beurteilen die Energieeffizienz ausgewählter Prozesse ihrer Lebenswelt. bewerten die gesellschaftliche Relevanz verschiedener Energieträger.
<ul style="list-style-type: none"> beschreiben die Mesomerieenergie des Benzols (eA). beschreiben die Entropie als Maß der Unordnung eines Systems (eA). erläutern das Wechselspiel zwischen Enthalpie und Entropie als Kriterium für den freiwilligen Ablauf chemischer Prozesse (eA). beschreiben Energieentwertung als Zunahme der Entropie (eA). 	<p style="text-align: center;">S. 132</p> <p style="text-align: center;"><i>Aufgabe von Wärmeenergie an die Umgebung</i></p>	<ul style="list-style-type: none"> stellen die Mesomerieenergie des Benzols in einem Enthalpediagramm dar (eA). 	<ul style="list-style-type: none"> nutzen ihre Kenntnisse zur Entropie für eine philosophische Sicht auf unsere Welt (eA). <p style="text-align: right;">WTF?!</p>



Fachwissen/ Fachkenntnisse	Erkenntnisgewinnung/ Fachmethoden	Kommunikation/ Kommunikation	Bewertung/ Reflexion
Die Schülerinnen und Schüler ...	Die Schülerinnen und Schüler ...	Die Schülerinnen und Schüler ...	Die Schülerinnen und Schüler ...
<ul style="list-style-type: none"> nennen die Gibbs-Helmholtz-Gleichung (eA). beschreiben die Aktivierungsenergie als Energiedifferenz zwischen Ausgangszustand und Übergangszustand. beschreiben den Einfluss eines Katalysators auf die Aktivierungsenergie. 	<ul style="list-style-type: none"> führen Berechnungen mit der Gibbs-Helmholtz-Gleichung durch (eA). zeichnen Energiediagramme. nutzen die Modellvorstellung des Übergangszustands zur Beschreibung der Katalysatorwirkung. 	<ul style="list-style-type: none"> stellen die Aktivierungsenergie als Energiedifferenz zwischen Ausgangszustand und Übergangszustand dar. stellen die Wirkung eines Katalysators in einem Energiediagramm dar. 	<ul style="list-style-type: none"> beurteilen den Einsatz von Katalysatoren in technischen Prozessen.

0. Fassar

Moles Volumen idealer Gase V_m ($0^\circ\text{C}/273\text{K}/1013\text{hPa}$): $22,414 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ } Satz von
gesättigt: nur Einfachbindungen; ungesättigt: auch Mehrfachbindungen
Avogadro

acyclisch: keine Ring, nur Kettenstrukturen

aliphatisch: (\leftarrow) aromatisch (= ringförmig, Doppelbindungsyst.)

Stoffgemische: Semivergie: alles im festen Zustand

Heterogenes Gemisch: mehrere Phasen (Phasenbildung, z.B. Wasser + Öl)

Emulsion: heterogenes Gemisch ohne sichtbare Entmischung/Phasenbildung
(z.B. Milch, Öl + Wasser geschrückt)

Suspension: heterogenes Gemisch mit Feststoff (z.B. Wasser + Erde)

Lösung: homogenes Gemisch aus mindestens 2 Stoffen (flüssig, gasförmig oder fest)
(Wasser + NaCl, Wasser + CO_2 , Octan + Benzin, Atmungsluft)

Legierungen: Stoffgemisch mit mindestens einer metallischen Komponente
(Messing: Kupfer + Zink, Bronze: Kupfer + Zinn)

Diffusion: selbstständige Vermischung durch Brown'sche Molekularbewegung

Trennverfahren: Dichte: Aufschäumen, Sedimentieren, Dekantieren, Zentrifugieren
Kristallisierbarkeit

Partikelgröße: Sieben, Filtern
Sublimationspunkt
Magnetrifizierbarkeit

Adsorption
Siedepunkt: Destillation

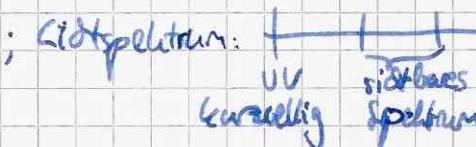
Gasmengenverluste: Absorptio, Extraktion

Wasser: Verdunsten, thermisches Trocknen, Verdampfen
Chromatografie

Wasserstoffbrücken können entstehen, wenn Wasserstoff starke pdar gebunden ist:
Ott., F₄, NH₃, Cl₄, S₈, weitere Halogene

ΔEN : 0,0-0,4 unpolar
0,5-1,7 leicht bis stark polar
 $>1,7$ ionisch

EN: H: 2,1 Cl: 3
C: 2,5 O: 3,5

Dampf \neq Rauch, ; Lichtspektrum:  $\rightarrow \lambda$ (Wellenlänge)
mit Feststoff

Verdunstungskalte: Damit ein Stoff verdunsten kann, dass dass sich seine Temperatur ändert, entzieht er seiner Umgebung Wärmeenergie. Dies bewirkt einen (nutzbaren) Kühlleffekt.

Kohlenstoff nimmt Oxidationszahlen von -IV bis +IV an.

CaCO_3 - Calciumcarbonat (Kalk); NO_3^- - Nitrat

NH_3 -Ammoniak; NH_4^+ -Ammonium; HNO_3 - Salpetersäure

HCO_3^- - Hydrogencarbonat; MnO_2 - Braunstein

Benzosäure - $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$; HF - Flüssigkohlesäure (stärkste Säure ever)

Cu_2O - Kupfer(I)-oxid - rotbraun

CuO - Kupfer(II)-oxid - schwarz



$-\overset{\oplus}{\text{C}}-$ Carbeniumion $-\overset{\ominus}{\text{C}}-$ Carbonion
Carbokation

$\text{CN}^- (\text{C}\equiv\text{N})$ - Cyanidion

KCN - Kaliumcyanid - Zyanidali

SCN^- - Thiacyanat ($\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$)

I.

Stoff - Teilchen - Konzept

1. Organische Chemie

Alle Verbindungen, die Kohlenstoff enthalten, gehören zu den organischen Verbindungen. Ausnahmen sind der Kohlenstoff selbst in elementarer Form (Kohle, Diamant,...), seine Oxide (CO , CO_2), Kohlensäure (H_2CO_3) sowie deren Salze, die Hydrogencarbonate (HCO_3^-) und die Carbonate (CO_3^{2-}). Die organische Chemie beschreibt alle Reaktionen mit organischen Kohlenstoffverbindungen.

2. Kunststoffchemie

Kunststoffe sind organische Makromoleküle, die auch als Polymere oder Polymerverbindungen bezeichnet werden. Grundprinzip ist die Verknüpfung vieler Monomere (Grundbausteine) zu einem käettförmigen, entk. und veresterten Polymer (Makromolekül). Kunststoff. Beispiel für solch eine Art der Kunststoffsynthese ist die Polymerisation, dabei entstehen aus Monomeren mit Doppelbindungen in käetterverzweigten Polymer.

3. Stoffklassen

3.1 Kohlenwasserstoffe

3.1.1 Alkane

Alkane sind gesättigte, acyclische Kohlenwasserstoffe bestehend aus Kohlenstoff und Wasserstoff. Unverzweigte Alkane heißen n-Alkane (homologe Reihe), verzweigt heißen is-/soalkane. Siedetemperatur: gering, nimmt mit n zu

Funktionalelle Gruppe: $>$

Löslichkeit: hydrophob, lipophil, nimmt mit n zu

$C_n \text{ H}_{2n+2} \text{ n-Alkan}$

Reaktivität: träge

fest

$C_1 \text{ H}_4$ Methan $\text{--} \text{C} \text{--}$

$C_8 \text{ H}_{18}$ n-Octan $\text{--} \text{C} \text{--} \text{C} \text{--} \text{C} \text{--} \text{C} \text{--} \text{C} \text{--} \text{C} \text{--} \text{C} \text{--}$

flüssig

$C_2 \text{ H}_6$ Ethan $\text{--} \text{C} \text{--} \text{C} \text{--}$

$C_7 \text{ H}_{16}$ n-Nonan $\text{--} \text{C} \text{--} \text{C} \text{--} \text{C} \text{--} \text{C} \text{--} \text{C} \text{--} \text{C} \text{--} \text{C} \text{--}$

gasförmig

$C_3 \text{ H}_8$ Propan $\text{--} \text{C} \text{--} \text{C} \text{--} \text{C} \text{--}$

$C_{10} \text{ H}_{22}$ n-Decan $\text{--} \text{C} \text{--} \text{C} \text{--}$

fest

$C_4 \text{ H}_{10}$ n-Butan $\text{--} \text{C} \text{--} \text{C} \text{--} \text{C} \text{--} \text{C} \text{--}$

$C_{11} \text{ H}_{24}$ n-Undecan $\text{--} \text{C} \text{--} \text{C} \text{--}$

flüssig

$C_5 \text{ H}_{12}$ n-Pentan $\text{--} \text{C} \text{--} \text{C} \text{--} \text{C} \text{--} \text{C} \text{--} \text{C} \text{--}$

$C_{12} \text{ H}_{26}$ n-Dodecan $\text{--} \text{C} \text{--} \text{C} \text{--}$

fest

$C_6 \text{ H}_{14}$ n-Hexan $\text{--} \text{C} \text{--} \text{C} \text{--} \text{C} \text{--} \text{C} \text{--} \text{C} \text{--} \text{C} \text{--}$

$C_{13} \text{ H}_{28}$ n-Tridecan $\text{--} \text{C} \text{--} \text{C} \text{--}$

fest

$C_7 \text{ H}_{16}$ n-Heptan $\text{--} \text{C} \text{--} \text{C} \text{--} \text{C} \text{--} \text{C} \text{--} \text{C} \text{--} \text{C} \text{--} \text{C} \text{--}$

$C_{16} \text{ H}_{34}$ n-Hexadecan $\text{--} \text{C} \text{--} \text{C} \text{--}$

} fest

3.1.2 Alkene

Alkene sind Kohlenwasserstoffe mit einer C=C-Doppelbindung ($C=C$). Ihre Bezeichnungen ungesättigte (unvollständig)

leiten sich von den Namen der Alkanen ab. Die Endung "-an" wird durch die Endung "-en" ersetzt, die Position der Doppelbindung wird daher notiert.

Funktionsgruppe: $\text{C}=\text{C}$

Siedekennwert: etwas höher als Alkane, nimmt zu

Reaktionsverhalten: elektrophiler Angriff Grösstes: Hydrophob, lipophil, nimmt Mitn zu in Ti-Bindung (besser als Fluorine)

C_nH_{2n} Alken

C_6H_{12} Hexen $\text{C}=\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}$

C_7H_{14} Ether $\text{C}=\text{C}\text{C}_2\text{H}_5$

C_7H_{14} Hepten $\text{C}=\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}$

flüssig

C_8H_{16} Propen $\text{C}=\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}$

C_8H_{16} Octen $\text{C}=\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}$

C_9H_{18} Buten $\text{C}=\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}$

C_9H_{18} Nonen $\text{C}=\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}$

$C_{10}H_{20}$ Penten $\text{C}=\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}$

$C_{10}H_{20}$ Decen $\text{C}=\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}$

Konstitutionsisomere: But-1-en $\text{C}=\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}$ But-2-en $\overset{\circ}{\text{C}}-\text{C}=\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}$ ab Gifst

2-Methylbut-1-en: $\overset{\circ}{\text{C}}-\text{C}-\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}$

Mehrere Doppelbindungen sind möglich:

C_4H_6 Butadien $\text{C}=\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}=\overset{\circ}{\text{C}}$

3.1.3 Alkine

Alkine ähnlich den Alkenen, allerdings haben sie eine oder mehrere Dreifachbindungen.

C_nH_{2n-2} Alkin

C_6H_{10} Hexin $\text{C}\equiv\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}$

C_7H_{12} Ethin $\text{C}\equiv\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}$

C_7H_{12} Heptin $\text{C}\equiv\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}$

C_8H_{14} Propin $\text{C}\equiv\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}$

C_8H_{14} Octin $\text{C}\equiv\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}$

C_9H_{16} Butin $\text{C}\equiv\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}$

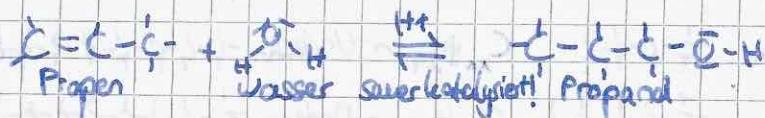
C_9H_{16} Nonin $\text{C}\equiv\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}$

$C_{10}H_{18}$ Pentin $\text{C}\equiv\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}$

$C_{10}H_{18}$ Decin $\text{C}\equiv\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}$

Konstitutionsisomere: But-1-in $\text{C}\equiv\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}$ But-2-in $\overset{\circ}{\text{C}}-\text{C}\equiv\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{C}}$

Zu Alkenen und Alkoholen:



→ Hydrierung von Alkenen (elektrophile Addition)

← Dehydrierung von Alkoholen (Rückreaktion der elektrophilen Addition)

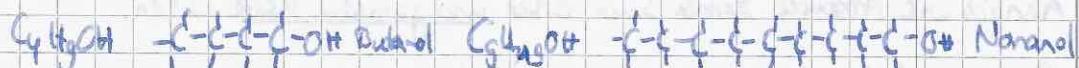
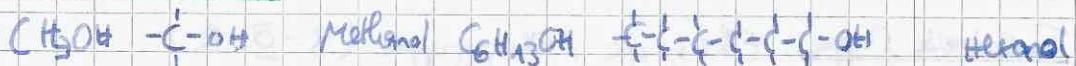
3.2 Alkohole (Alkohole)

Alkohole sind organische Verbindungen, die aus einem Rest bestehen, an den ^{oder weitere} eine Hydroxygruppe gebunden sind: $R-\overset{\delta}{O}-\overset{\delta^+}{H}$. Die $O-H$ -Gruppe ist funktionelle Gruppe, legt also bestimmte Eigenschaften der Verbindung fest. So können unpolare Stoffe durch die Hydroxygruppe einen polaren Bereich eröffnen, was folgen Bspw. auf die Löslichkeit hat; zudem sind Wasserstoffbrücken möglich.

Alkohole sind von Alkanen abgeleitete Alkohole, dabei ist ein Wasserstoffatom durch die $O-H$ -Gruppe substituiert.

Siedetemperatur: höher als Alkane/Fette/öle, nimmt ab

Funktionelle Gruppe: Hydroxygruppe Gültigkeit: hydrophil, lipophil, nimmt ab
Reaktionsschritte: (De-)Protonierung, Oxidation, Substitution, Veresterng, Dehydratisierung



Es gibt dementsprechend auch -diol, -triole etc.: $\text{HO}-\overset{\cdot}{C}-\overset{\cdot}{C}-\overset{\cdot}{C}-\overset{\cdot}{O}H$
Propen-1,3-diol!

3.3 Alkenole (Alkohole)

Alkenole sind von Alkenen abgeleitete Alkohole.

z.B.: Prop-2-en-1-ol $\text{C}=\overset{\cdot}{C}-\overset{\cdot}{C}-\overset{\cdot}{O}H$ (Allylalkohol)

3.4 Halogenalkane (auch: α -Alkane oder $R-X$)

Halogenkohlenwasserstoffe enthalten neben Kohlen- und Wasserstoff auch

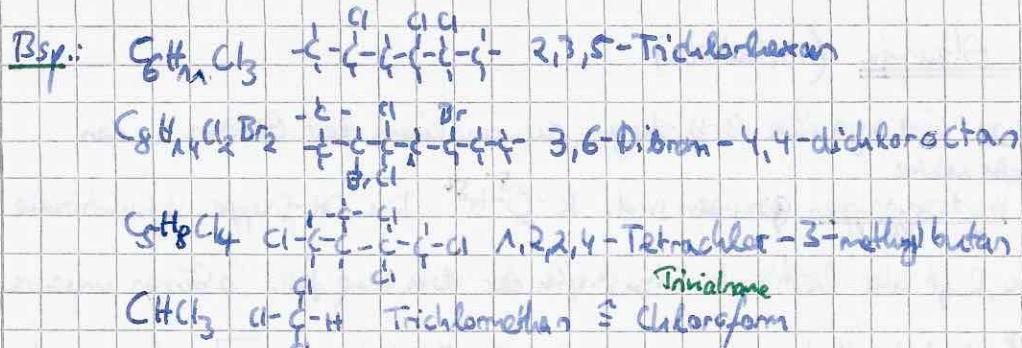
einen oder mehrere Halogenatome. Halogenalkane, bei denen Wasserstoff durch Halogenatome substituiert wurden, entstehen im Rahmen der radikalischen Substitution von Alkanen oder der elektrophilen Addition an Alkeneen.

Halogensubstituenten haben höhere Priorität als Alkygruppen bei der Nomenklatur, \hookrightarrow die Positionen müssen nicht sich nach den Halogenen richten, bei verschiedenen Halogenen wird nach absteigender Ordnungsregel sortiert.

Funktionelle Gruppe: Z. (Halogen) Siedetemperatur: höher als Alkane, nimmt mit Substituenten zu

Reaktivität: träge, Tensibilität nimmt ab

Gültigkeit: hydrophob, lipophil



Siedepunkte begründen:

(in °C)

Chlormethan	-24	①	Mit zunehmenden Substituenten nimmt auch die Molare Masse und damit die Siedetemperatur zu.
Chloroethan	14	②	
1-Chlorpropan	46	③	
Brommethan	4	④	② Mit zunehmender Kettenlänge nehmen die Molare Masse und damit die Siedetemperatur zu.
Bromoethan	43	⑤	
Pidobromethan	41	⑥	
Trichlormethan	61	⑦	③ Mit zunehmender Ordnungszahl nimmt auch die Molare Masse und damit die Siedetemperatur zu.
Tetrachlormethan	77	⑧	

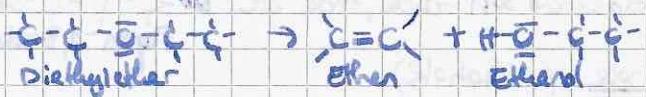
3.5 Ether

Funktionsgruppe: Ethergruppe / Elkarogruppe ($\text{R}-\ddot{\text{O}}-\text{R}$)

Siedetemperatur: höher als Alkane, Göslichkeit: hydrophil, Lipophil nimmt geringer als Alkohole mit Längen ab

Ähnlich wie Alkohole können auch Ester anorganische Reste haben.

Reaktionsverhalten: Eliminierung zu Alkohol + Alken:

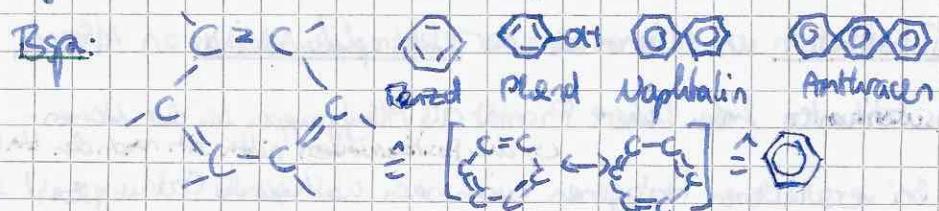


3.6 Aromaten

Aromaten bzw. aromatische Verbindungen sind Benzol und dessen Derivate.

Die haben mindestens ein cyclisches Ringssystem, das konjugiert und damit resonanzstabilisiert ist: Sie sind energierämer und weniger reaktiv als aliphatische Kohlenwasserstoffe.

Cycloaliphare oder -alkene wie Cyclohexan sind keine Aromaten.



3.7 Alkanale (Aldehyde)

Aldehyde sind organische Verbindungen, die aus einem Rest bestehen, ^{oder neuere} an dem eine Aldehydgruppe gebunden sind: $R-\text{C}(=\text{O})\text{H}$ oder $R-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}=\text{O}$. "Aldehyd" von "dehydrierter Alkohol"

Die Aldehydgruppe $-\text{C}(=\text{O})\text{H}$ ist abgeleitet von der Carbonylgruppe $=\text{C}=\text{O}$, tritt jedoch ein weiteres Wasserstoffatom.

Aldehyde mit einem Alkylrest heißen Alkanale, diese enden nonveratiorisch auf -al.

(Eine Ausnahme bildet Methanal, das keinen Alkylrest, sondern ein H-Atom aufweist.)

Struktur-Eigenschaft: Die stark polare ($\Delta \text{EN}=1,0$) C=O-Bindung ermöglicht

Dipol-Dipol-Kräfte, allerdings mangels einer O-H/N-H/S-H/...-Bindung keine

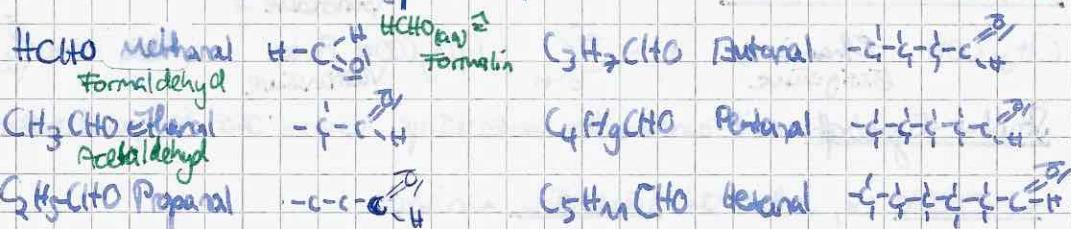
Wasserstoffbrückenbindungen.

Funktionelle Gruppe: Aldehydgruppe $-\text{C}(=\text{O})\text{H}$ (endständig!)

Siedetemperatur: > Alkane, < Alkohole, nimmt mit n zu

Hölichkeit: kurzketig - hydrophil, lipophil; langketig - hydrophob, lipophil
↳ Wasserstoffbrücken mit Wasser sind möglich!

Reaktionserhalten: Oxidationsprodukte primärer Alkanale, Oxidation zu Alkanäuren



Oft handelt es sich um natürliche Aromastoffe, in der Industrie finden sie vielseitige Verwendung. Nachteil sind u.a. die Fehling-, Tollen- und Schiff'sche Reaktion.

3.8 Alkanone (Ketone)

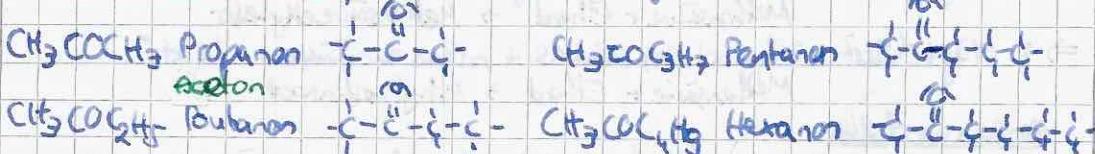
Ketone sind organische Verbindungen, die eine nicht endständige Carbonylgruppe $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}-$ enthalten, genannt Ketogruppe.

Ketone mit zwei Alkylresten heißen Alkanone, diese enden auf -on.

Tertiäre Gruppe: Ketogruppe $\overset{\text{O}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}-$ Siedepunkt: Bei hochketigen ohne Löser als höchste Alkanone, da der Carbonylkern durch die Stabilisierung des Ketenkerns mehr elektronenreduktiv ist

Reaktionserhalten: Oxidationsprodukte

Secundärer Alkanone, durch +I-Effekte weniger reaktiv, kann nicht oxidiert werden



3.9 Alkansäuren (Carbonsäuren)

Carbonsäuren sind organische Verbindungen, die aus einem Rest bestehen, an den ^{ZS} eine oder mehrere Carboxylgruppen gebunden sind: $R-C(=O)OC_2H_5$

Die Carboxylgruppe kann leicht deprotoniert werden (Säurewidlung), woraufhin ein Carboxylatanim (Säureresonanzion) zurückbleibt.

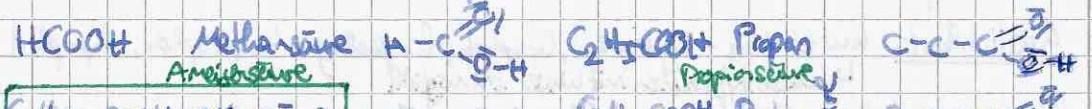
Carbonsäuren mit einem Alkylrest werden Alkansäuren genannt und enden auf -säure. (Methansäure weist als Ausnahme ein Wasserstoffatom auf.)

Siedetemperatur: höher als Alkanole, da Wasserstoffbrückenbindungen, nimmt mit n zu

Funktionsgruppe: Carboxylgruppe $-COOH$
(Carboxylatgruppe $-COO^-$)

Göslichkeit: hydrophil, lipophil, nimmt mit n ab

Reaktionsverhalten: Säuren (Deprotonierung / Protolyse), keine Oxidation möglich



Kettenz. COOH Alkansäure



Struktur-Eigenschaft: mit zunehmender Kettenlänge nehmen die Komplexbildung + I-effekte zu, sodass die Säurestärke abnimmt.

3.10 Ester

Ester sind organische Verbindungen, die bei der Reaktion von Säuren und Alkoholen unter Abspaltung von Wasser entstehen (Vereinigung, Kondensation).

Dementsprechend entstehen Carbonsäureester bei der Reaktion von Carbonsäuren mit Alkoholen.

Funktionsgruppe: Estergруппen $-COO-$

Siedetemperatur: deutlich unter denen der Edukte (keine Wasserstoffbrückenbindungen!), nimmt mit n zu

Göslichkeit: grundsätzlich hydrophil/lipophil, nimmt mit längeren Ketten jedoch stark ab (starke Delokalisierung durch Abstoßung)
(Abstößung / Abströmen der Polarität)

Komplexatoren:

1. Möglichkeit: Carbonsäure + Alkylester des Alkohols + "ester"
Methansäure + Ethanol \rightarrow Methansäureethylster

(IUPAC) \Rightarrow 2. Möglichkeit: Alkylester des Alkohols + Alkan zur Säure + "oat"
Methansäure + Ethanol \rightarrow ethylmethanoat

Reaktionsverhalten:

Saure Esterhydrolyse (Umkehrreaktion der Vereinigung) / Estergraffung
alkalische Esterhydrolyse (Vereisung)

3.11 Kunststoffe

Kunststoffe sind organische Makromoleküle, auch Polymere genannt. Es gibt vielfältige Arten von Kunststoffen; gemeinsam haben sie eine Repetierbarkeit, die sie immer wiederholt und auf einem Monomer basiert.

Man unterscheidet Thermoplaste, Duroplaste und Elastomere (s. Struktur-Eigenschafts-Konzept).

Siedetemperatur: stark abhängig von der Struktur, Funktionsgruppe:
Löslichkeit: allgemein eher unlöslich abhängig von Monomer

Reaktionsweisen: Polymerisation, Polykondensation, Polyaddition

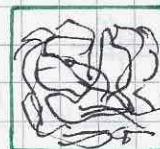
3.11.1 Thermoplaste

<u>Monomer</u>	<u>Polymer</u>	<u>Name</u>	<u>Trivialname</u>
$\text{C}=\text{C}$ Ethen	$R-\left[\text{C}-\text{C}\right]_n-R$	Polyethen (PE)	Polyethylen
$\text{C}=\text{C}-\text{Cl}$ Vinylchlorid	$R-\left[\text{C}-\text{C}(\text{Cl})\right]_n-R$	Polyvinyl- (PV)	chlorid
$\begin{array}{c} \text{F} \\ \\ \text{C}=\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{F} \end{array}$ Tetrafluorethen	$R-\left[\begin{array}{c} \text{C}(\text{F})-\text{C}(\text{F}) \\ \\ \text{C}(\text{F})-\text{C}(\text{F}) \end{array}\right]_n-R$	Polytetra- fluorethen (PTFE)	Teflon
$\text{C}=\text{C}-\text{O}$ Styrol	$R-\left[\text{C}-\text{C}(\text{O})\right]_n-R$	Polystyrol (PS)	Styropor
$\text{C}=\text{C}-\text{C}$ Propen	$R-\left[\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)\right]_n-R$	Polypropen (PP)	
$\text{C}=\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$ Acrylnitril	$R-\left[\text{C}-\text{C}(\text{CN})\right]_n-R$	Polyacryl- (PAN) nitril	
$\begin{array}{c} \text{C}=\text{C}-\text{C}-\bar{\text{O}}-\text{C} \\ \\ \text{C}-\text{O} \end{array}$ Methacrylsäure methylester	$R-\left[\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)-\bar{\text{O}}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{C}-\text{O} \end{array}\right]_n-R$	Polymethacryl- säuremethyle- ster (PMMA)	Plexiglas

Polyethen: Bei hohem Druck entsteht hochdruckpolyethen (PE-LD = Low Density). Dabei kommt es zu der Nebenreaktion bei der Polymerisation, die zu verzweigten, amorphen und kurzketigen Kunststoffen führt. Der Polymerisationsgrad von PE-LD ist 200 bis 2000. Aus PE-LD werden Folien, Flaschen etc. hergestellt.

Bei geringem Druck entsteht statisch polyethen (PE-HD = High Density) mit einem Polymerisationsgrad von 2000 bis 18000. Die unverzweigten Moleküle können sich parallel anordnen.

PE-HD hat dann die größere Siedetemperatur.
PE-HD wird z.B. für Schlaufen und Sitzstühlen verwendet.



amorphes PE-LD teilkrystallines PE-HD

Polyvinylchlorid: Die Unratketten erstarren das Aneinanderliegen der Moleküle - sie "verleben" sich, so dass sogenanntes Hart-PVC sehr fest ist. Es wird z.B. für Rohre verwendet.
Weich-PVC enthält dagegen Weichmacher, die sich zwischen die Polymerketten legen und die Drehung der Weichschwingungen erleichtern. Es ist elementar-sprechend weicher und lichtbeständiger und wird für Blätter etc. verwendet.

Polytetrafluoräthylen: Besser unter dem Namen Teflon bekannt, dient PTFE z.B. als hitzebeständige Beschichtung für Pfannen. Die C-F-Bindung ist sehr stark, das Fluoratom vergleichsweise schwer - das Monomer ist symmetrisch, wodurch PTFE kristalline und damit lichtbeständige Eigenschaften aufweist.
Trotz der hohen Siedetemperatur handelt es sich nicht um ein Duroplast, sondern ein Thermoplast, da es keine Quervernetzung gibt.

3.1.2 Duroplaste

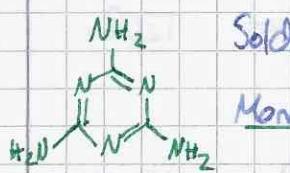
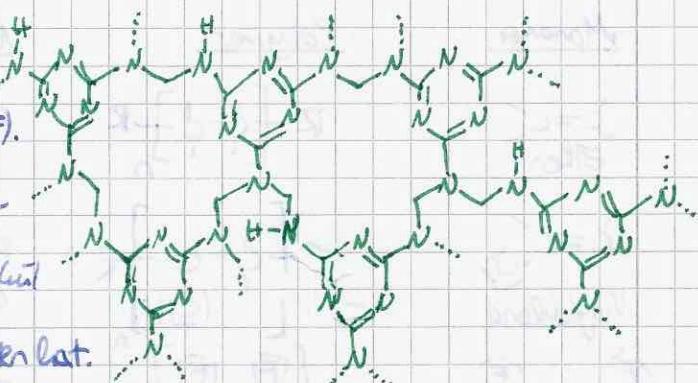
Ein Beispiel für ein Duroplast ist

Melamin-Formaldehyd-Harz (MF).

Es hat viele Quervernetzungen, wes-

halb es aus einem großen Makromolekül

besteht und duroplastische Eigenschaften hat.



Solche Duroplaste entstehen bei der Polymerisation trifunktionaler

Monomere wie dem Melamin.

3.12 Naturstoffe

Naturstoffe werden von Organismen hergestellt und verarbeitet. Man unterscheidet im Wesentlichen Kohlenhydrate, Proteine und Lipide.

3.12.1 Kohlenhydrate

Kohlenhydrate sind elementar wichtig für die Zellatmung, bei der Glucose entkern umgesetzt wird und die Energie zum Herstellen der „Energiewährung“ Adenosintriphosphat (ATP) genutzt wird: $C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O$

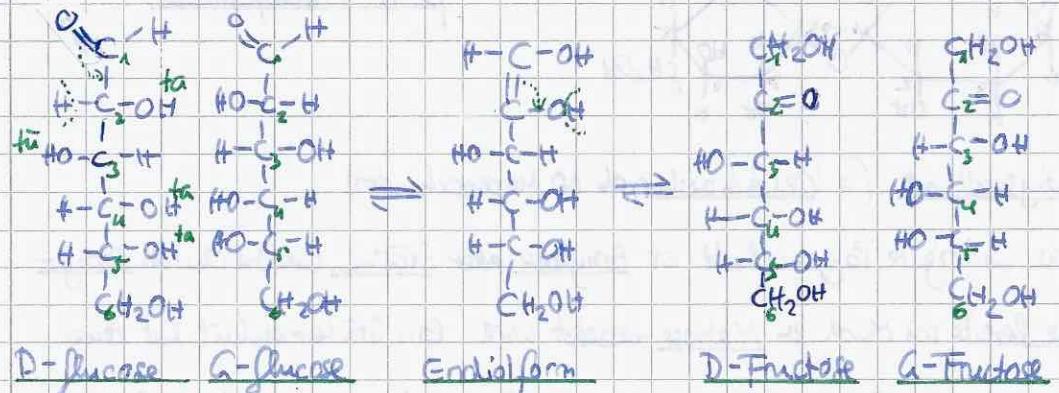
Es handelt sich hierbei um eine ganzfache Verbrennung, die aus mehreren Schritten besteht (Glykolyse, Decarbonylierung etc.).

Man unterscheidet Aldosen, also reduzierende Zucker mit einer Aldehydgruppe $-CHO$ von Ketosen mit einer Ketogruppe $-CO$. \Rightarrow kann durch Reaktionen nicht reduziert werden.

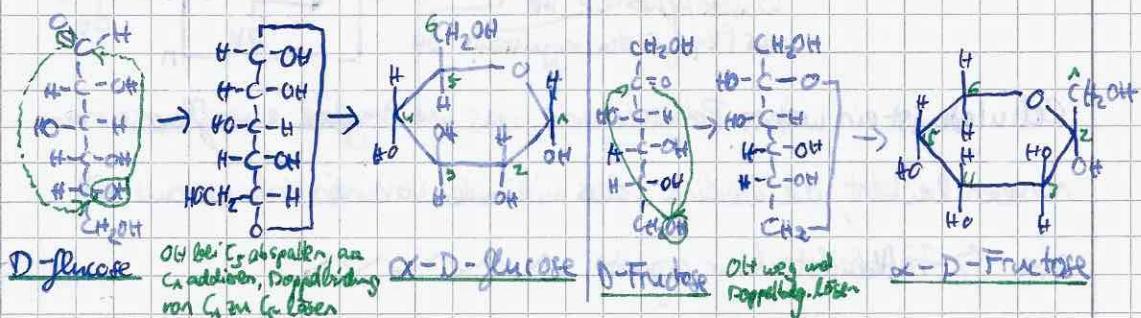
Monosaccharide (= Einfachzucker)

Die wichtigsten Monosaccharide sind Glucose und Fructose. Beide existieren in einer offenstehigen und einer cyclischen Form, beide haben die Summenformel $C_6H_{12}O_6$ (es handelt sich um Strukturisomere) und beide haben eine D- (dextro) und L- (laevus) Form aufgrund von Spiegelbildisomerie.

Die offenstehige Form wird in der Fischer-Projektion dargestellt, bei der das höchst-oxidierte C-Atom ganz oben steht: (Markante: ta - tertiär - ta)



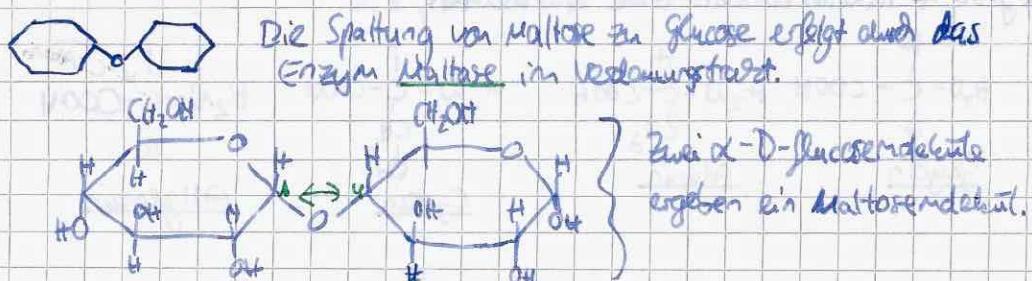
Die cyclische Form wird als (Haworth-Formel) dargestellt. Der Sauerstoff steht im Sechsring hinten rechts, die C-Atome folgen im Uhrzeigersinn gemäß ihrer Nummerierung. **FLOH:** was bei Fischer links ist, ist oben bei Haworth.



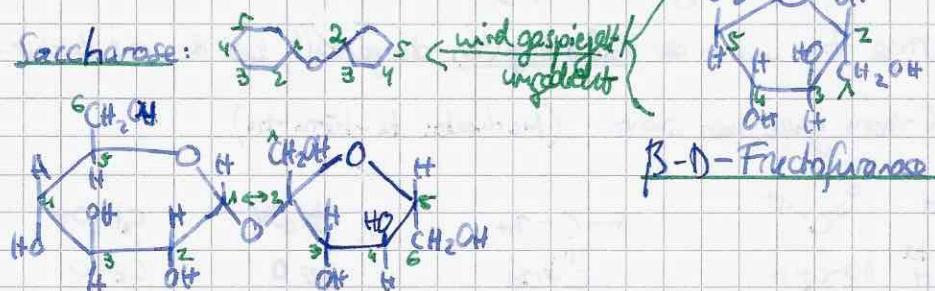
Disaccharide (= Zweifachzucker)

Sind zwei cyclische Monosaccharide durch ein Sauerstoffatom verknüpft, spricht man von einem Disaccharid und einer glycosidischen Bindung.

Zwei Glucosendekale ergeben Maltose oder Malzzucker (α, β -glycosidische Bindung):



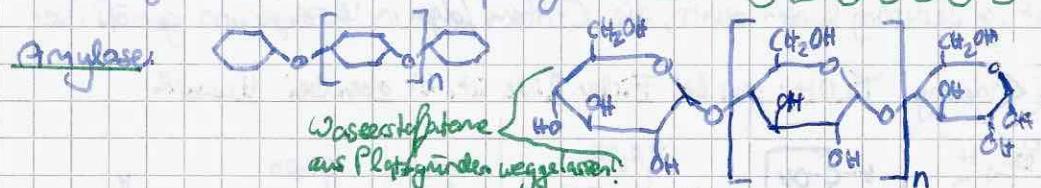
Bei Saccharose handelt es sich um „gewöhnlichen“ Haushaltszucker, der durch das Enzym Saccharase gespalten wird. Ein Glucose- und ein Fructosemolekül sind durch eine 1,2-glycosidische Bindung verbunden. Es handelt sich hier um β -D-Fructose in der Furanoseform (Fünfzehn statt Sechsamt in der Haworth-Formel!):



Polysaccharide (= Vielfachzucker, ab 10 Monosacchariden)

Das wichtigste Polysaccharid ist Amylose oder Stärke, welche durch Amy-

lase bereits im Mund zu Maltose gespalten wird. Ein Stärkemolekül hat etwa 1000-1100 D-Glucose-Monosaccharide, die 1,4-glycosidisch gebunden sind. Aufgrund der Verdrehungsrichtung bildet sich eine spirale α -Helix:



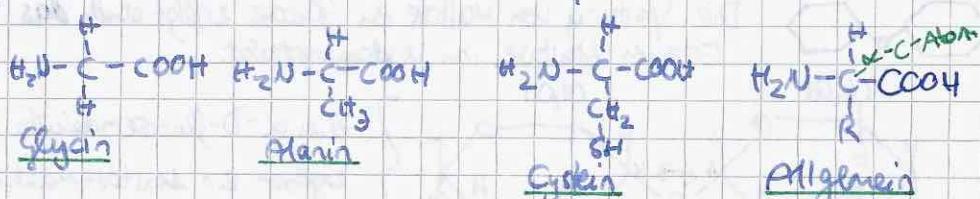
Cellulose ist ein weiteres Polysaccharid, das wie Amylose aus Glucosemonosacchariden besteht, die allerdings anders miteinander verbunden sind, woraus sich eine β -Faltblattstruktur ergibt:

3.12.2 Proteine

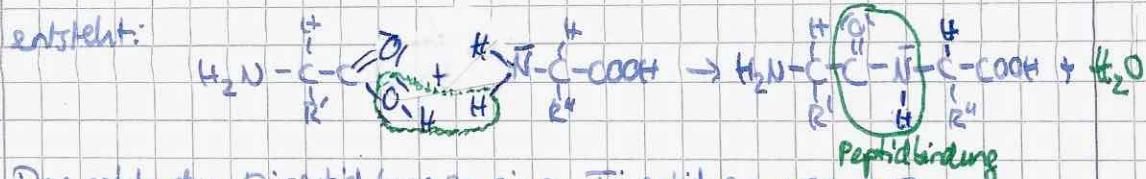
Proteine oder Eiweiße sind Macromoleküle, die aus Aminosäuren bestehen, welche durch Peptidbindungen gebunden sind.

Aminosäuren enthalten die Carboxy- und Aminogruppe $-COOH$ bzw. $-NH_2$.

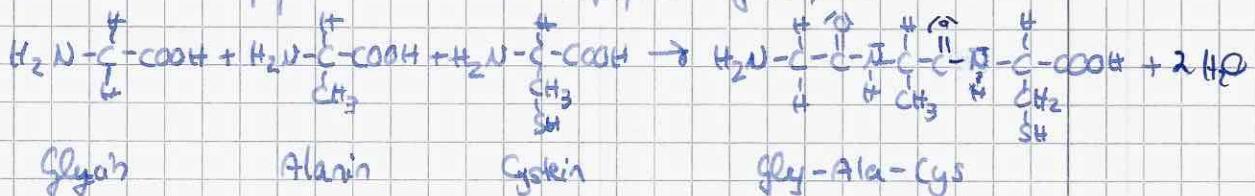
Es gibt 20 natürlich vorkommende Aminosäuren, z.B.:



Reagieren zwei Aminosäuren miteinander, entsteht eine Peptidbindung unter Abspaltung von Wasser - eine Kondensationsreaktion, bei der ein Dipeptid entsteht:



Das entstandene Dipeptid kann zu einem Tripeptid reagieren, z.B.:

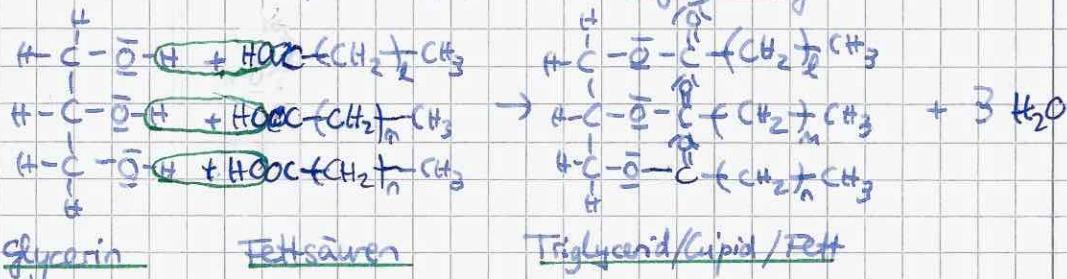


Auf diese Weise entstehen immer längere Peptide, bis 9 Aminosäuren spricht man von Oligo-, ab 10 von Polypeptiden und ab 100 von Proteinen. Die Verknüpfung von Aminosäuren zu Polypeptiden oder Proteinen ist also eine Kondensation, ähnlich wie das Herstellen von Polysacchariden.

3.12.3 Lipide

Lipide oder Fette sind Ester des dreiwertigen Alkohols Glycerin (Propan-1,2,3-triol) mit drei Fettäuren. Fettäuren sind meist unverzweigte, Carbonsäuren.

Der entstehende Ester (das Fett) wird auch Triglycerid genannt.



Beispiel für eine Fettäure ist Stearinsäure: $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ (auch Octadecansäure)

Dabei handelt es sich um eine gesättigte Fettäure, die nur C-C-Einfachbindungen enthält. Im Gegensatz dazu enthalten ungeättigte Fettäuren eine oder mehrere Doppel- oder Dreifachbindungen und heißen demnach einfae oder polyfach gesättigte Fettäuren. Beispiel für eine einfache ungesättigte Fettäure ist Ölsäure:

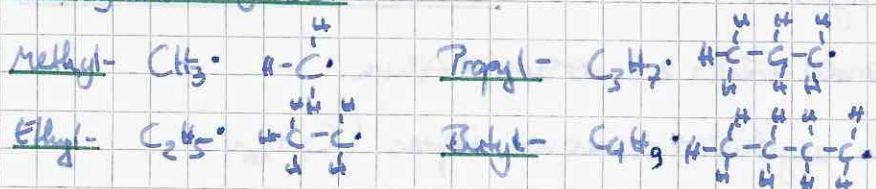


Gesättigte Fettäuren lassen sich durch Bromwasser nachweisen, welches in einer elektrophilen Additionsreaktion an die C-C-Doppelbindung addiert wird. Bei gesättigten Fettäuren bleibt der Nachweis mangels Doppelbindung negativ.

4. Domänenelastizitätsregeln nach IUPAC

Alkane und deren Derivate werden nach den IUPAC-Domänenelastizitätsregeln (= International Union of Pure and Applied Chemistry) benannt.

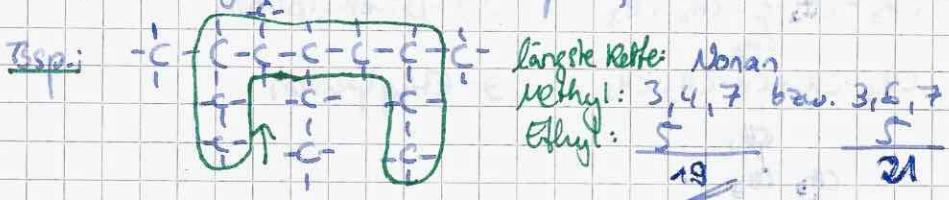
Benennung von Alkylen:



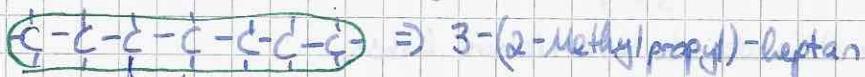
Benennung verzweigter Alkane:

Der „Stammaname“ des Alkanus bildet die längste Kohlenstoffkette.

Seitenketten bzw. Verzweigungen benennt man mit dem Alkylnamen, die Anzahl eines Alkyrestes wird durch die Vorsilben „Di-“, „Tri-“, „Tetra-“, „Penta-“, „Hexta-“, „Hepta-“, „Octa-“, etc. bestimmt, die Position im Molekül wird als Präfix vorangestellt. Die Positionszahlen sollen in der Summe möglichst klein sein. Falls mehrere Alkyreste vorhanden sind, werden diese alphabetisch sortiert (nach den Alkylnamen und nicht den Präfixen).



\Rightarrow 5-Ethyl-3,4,7-trimethylnonan



Falls funktionelle Gruppen vorhanden sind, wird der Stammaname entsprechend verändert, mit aufsteigender Priorität:



Bei funktionellen Gruppen zählt man Positionen so, dass die Gruppe mit der höchsten Priorität eine möglichst geringe Position bekommt.

Konstitutionsisomere unterscheiden sich oft in ihren Eigenschaften, zw. der Siedetemperatur und Löslichkeit (s. Struktur-Eigenschafts-Konzept).

5. Isomerie

5.1 Konstitutionsisomerie

Isomere Verbindungen sind Verbindungen gleicher Summen-, aber unterschiedl. (oder Strukturformel). Man nennt dies Konstitutions- oder Strukturisomerie.

Zu den Isomeren zählen z.B. verzweigte Alkane.

Bsp.: Alle acyclischen Isomere von Heptan (C_7H_{16})

1. $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ n-Heptan
2. $\begin{matrix} \text{CH}_3 & \\ & \text{-CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3 \end{matrix}$ 2-Methylhexan
3. $\begin{matrix} \text{CH}_3 & \\ & \text{-CH-CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3 \end{matrix}$ 3-Methylhexan
4. $\begin{matrix} \text{CH}_3 & \\ & \text{-CH-CH}_2\text{-CH-CH-CH}_3 \end{matrix}$ 2,4-Dimethylpentan
5. $\begin{matrix} \text{CH}_3 & \\ & \text{-CH-CH-CH-CH}_2\text{-CH}_3 \end{matrix}$ 2,3-Dimethylpentan
6. $\begin{matrix} \text{CH}_3 & \\ & \text{-CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3 \end{matrix}$ 2,2-Dimethylpentan
7. $\begin{matrix} \text{CH}_3 & \\ & \text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{-CH}_3 \end{matrix}$ 3,3-Dimethylpentan
8. $\begin{matrix} \text{CH}_3 & \\ & \text{-CH}_2\text{-CH-CH-CH}_2\text{-CH}_3 \end{matrix}$ 3-Ethylpentan
9. $\begin{matrix} \text{CH}_3 & \\ & \text{-CH}_2\text{-CH-CH-CH}_2\text{-CH}_3 \end{matrix}$ 2,2,3-Trimethylbutan

Auch Alkohole können Isomere haben.

Bsp.: Alle Isomere von n-Butanol

1. $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ n-Butanol / Butan-1-ol
2. $\begin{matrix} \text{CH}_3 & \\ & \text{-CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{-OH} \end{matrix}$ Butan-2-ol
3. $\begin{matrix} \text{CH}_3 & \\ & \text{-CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH} \end{matrix}$ 2-Methylpropanol
4. $\begin{matrix} \text{CH}_3 & \\ & \text{-CH-CH}_2\text{-CH}_3 \end{matrix}$ 2-Methylpropan-2-ol

S.2 cis-trans-Isomerie

Die cis-trans- oder (Z)-(E)-Isomerie ist eine spezielle Form der Konfigurationsisomerie, welche sich in der räumlichen Anordnung in einem Molekül zeigt.

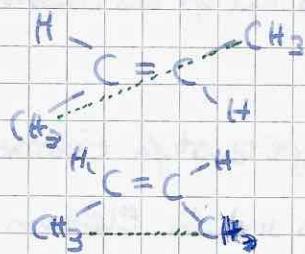
Sie tritt auf, wenn an Ende einer C=C-Doppelbindung zwei unterschiedliche Substituenten gebunden sind.

trans- oder (E)-Isomerie tritt auf, wenn diese Substituenten entgegengesetzt angeordnet sind.

cis-Isomerie tritt auf, wenn sich die Substituenten auf einer Seite der (oder (Z)) C=C-Doppelbindung befinden.

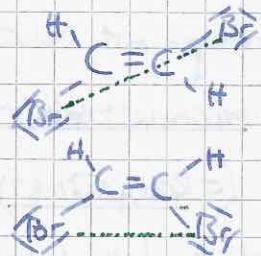
Dies wird dadurch verursacht, dass die Doppelbindung nicht frei drehbar ist und die Substituenten einen festen Platz haben.

Bsp.: But-2-en



trans-Isomerie

1,2-D.Bromethen



trans-Isomerie

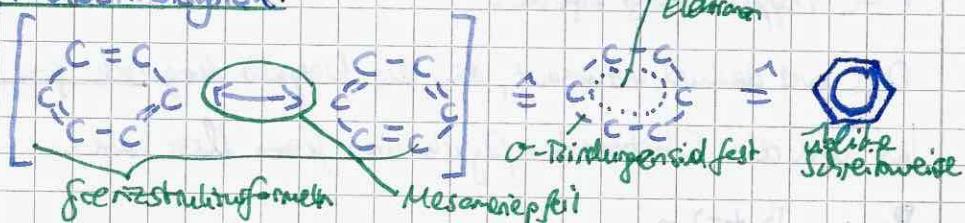
cis-Isomerie

6. Mesomerie

Mesomerie tritt dann auf, wenn an π -Bindungen beteiligte Elektronen sich zu einem delokalisierten π -Elektronensystem ergänzen.

In diesem Fall lassen sich die Verhältnisse durch Lewis-Formeln nur schwer darstellen und man verwendet sogenannte Grenzstrukturformeln.

Bsp.: C₆H₆ könnte nach der Strukturformel fälschlicherweise für Cyclohexa-1,3,5-trien gehalten werden. Tatsächlich handelt es sich jedoch um ein delokalisiertes π -Elektronensystem:



Es handelt sich um den Stoff Benzol, das auch oft als Substituent in Form von Benzolringen auftritt.

Grenzstrukturformeln beschreiben die fiktiven, gezeichneten Elektronenverteilungen, die zwar denkbare sind; allerdings sind die Elektronen bzw. die π -Bindungen in ständiger Bewegung (delokalisiert).

Dies bezeichnet man als Mesomerie - die Verbindungen mit mehreren möglichen resonanten Grenzstrukturformeln liefern Mesomeriestabilisierung.

Stoffe wie Benzol sind durch die Mesomerie stabiler (= energiereicher), da die delokalisierten Elektronen einen energetisch günstigeren Zustand darstellen.

Bsp.: Benzol als mesomeriestabilisierte Verbindung ist fiktlich auf einem energetisch gesehen niedrigeren (= stabileren) Niveau als die fiktiven Grenzstrukturformeln wie Cyclohexa-1,3,5-trien .

Benzol und alle verwandten oder abgeleiteten Verbindungen (= Derivate) werden als Arenaten oder als aromatische Verbindungen bezeichnet, darunter Toluol, Tylol, Phenol, Naphtalin, Anthracen etc.



Verbindungen mit alternierenden Einfach- und Mehrfachbindungen (außer acyclische)

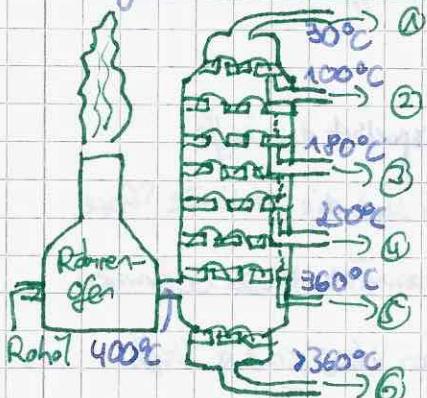
werden als Konjugierte Verbindungen bezeichnet (Benzol etc. gehören auch dazu).

7. Erdöl und Erdgas

Erdgas besteht überwiegend aus Methan, Erdöl ist ein Gemisch aus einer Vielzahl von Kohlenstoffverbindungen. In der Petrochemie wird das komplexe Gemisch der fossilen Rohstoffe aufgearbeitet.

7.1 Fraktionierte Destillation

Die fraktionierte Destillation ist ein Trennverfahren für Erdöl bzw. Rohöl.



Dabei macht man sich die unterschiedlichen Siedetemperaturen der im Öl enthaltenen Kohlenstoffverbindungen zunutze.

Das Rohöl wird auf 400°C erhitzt. Im Destillationskessel steigen die Fäden auf und sieden dabei ab.

Je nach Siedetemperatur kondensiert sie auf unterschiedlichen Höhen und sammeln sich in den Glockenkörben. Die nun flüssigen Stoffe werden als unterschiedliche Fracitons abgeführt. Am Boden sammeln sich feste Rückstände, die anschließend einer Vakuumdestillation unterzogen werden. (Das Vakuum dient zur Senkung der Siedetemperaturen, um eine Fraktionierung zu erleichtern.)

Fraciton	① <30°C	② 30°C - 100°C	③ 100°C - 180°C	④ 180°C - 250°C	⑤ 250°C - 350°C	⑥ >350°C
Gas	Leichtbenzin	Leichtbenzin	Schwerbenzin	M. Heizöl	Schweres Heizöl	Rückstand
Stoffe	Methan, Ethan, Propan, Butan	C ₅ , C ₆ , C ₇	C ₈ , C ₉ , C ₁₀ , Petroleum, Kerosin	C ₁₁ -C ₁₄	C ₁₅ , C ₁₆	Weichdestillate, Paraffine
Verwendung	Heizgase	Rohstoffe für Benzinkraftstoffe, Leise- mittel, Kraftstoffzersetzung, Flug- turbinen, Diesel				
						Spindel-Schmier-, Zylinderöl, Tüten-, Tropenöl, Dach- pappe

7.2 Cracken langketiger Kohlenwasserstoffe

Da die fraktionierte Destillation den Kraftstoffbedarf alleine nicht decken kann, erzeugt oder spaltet man beim sogenannten Cracken langketige hochsiedende Kohlenwasserstoffe zu kurzketigen niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffverbindungen.

Thermisches Cracken bei hohen Temperaturen dient der Zersetzung chemischer Funkstoffe wie Ethen, Katalytisches Cracken bei katalytischer niedriger Temperatur dient der Zersetzung verzweigter Alkene und Alkene für den Kraftstoffbedarf.



8. Chromatographie

Die Chromatographie ist ein Verfahren zur Trennung von Stoffgemischen.

Dabei macht man sich die unterschiedlichen Wechselwirkungen der enthaltenen Stoffe zu nutze.

Vergleich: Ein reibender Fluss führt Treibgut mit sich. Die Geschwindigkeit hängt von der Art des Treibguts und der Beschaffenheit des Flussbetts ab.

Stoffgemisch $\hat{=}$ Treibgut

Mobile Phase $\hat{=}$ Flusswasser: Die mobile Phase transportiert die Stoffe.

Stationäre Phase $\hat{=}$ Flussbett: Die Stoffe bewegen sich durch die stationäre Phase.

Die Wechselwirkungen zwischen Stoff, mobiler und stationärer Phase bestimmen die Geschwindigkeit der Diffusion in der stationären Phase, so dass Stoffe getrennt werden können.

8.1 Papierchromatographie

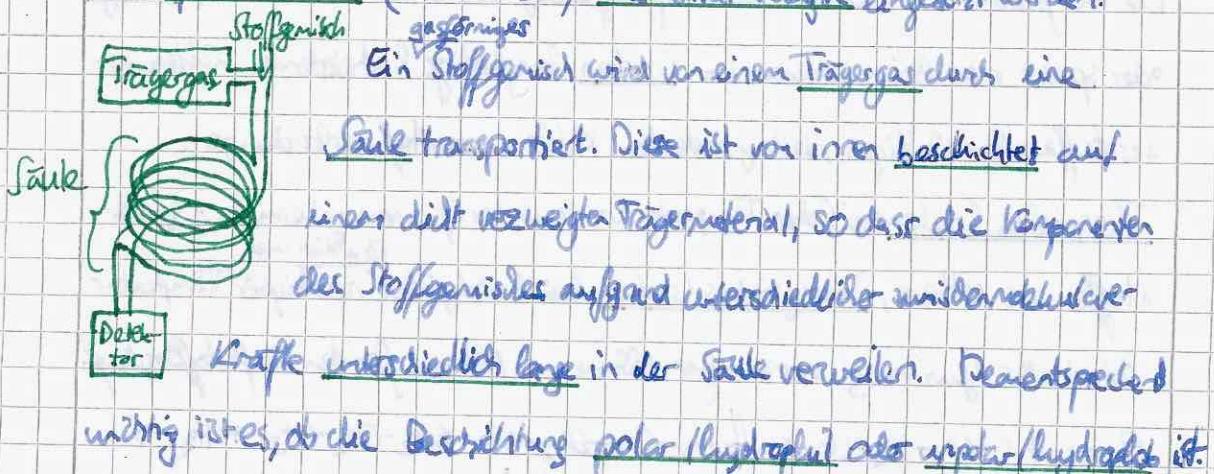
Die Papierchromatographie dient zur Gewinnung hochreiner Stoffe durch unterschiedliches Adsorptionsverhalten an Filtrerpapieren.

Durch ein Fließmittel (z.B. Alcohol, mobile Phase) werden Stoffe verschieden schnell transportiert und dadurch räumlich getrennt. Die stationäre Phase stellt ein spezielles Filtrerpapier dar.

8.2 Gaschromatographie

Die Gaschromatographie dient zur Zerlegung von Stoffgemischen.

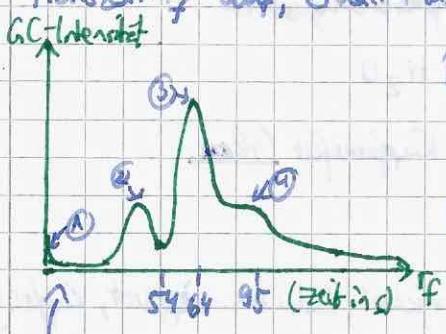
Sie kann aber nicht nur zur qualitativen (= Welche Stoffe?), sondern auch zur quantitativen (= Wie viel?) Elementaranalyse eingesetzt werden.



Dabei stellt die beschichtete Säule die stationäre Phase dar, die die unterschiedlichen Komponenten des Gasmischs unterschiedlich lange durch zusammenhängende Kräfte "bindet". Das Trägergas (z.B. Luft) ist die mobile Phase, es sollte das Gasgemisch lösen können.

Hat ein Gas die Säule durchquert, misst ein Detektor den Zeitpunkt des Austritts. Diese „Durchquerungs-/Feststellungszeit“ heißt Retentionszeit oder $-zeit r_f$. Der Detektor misst zudem die elektrische Wärmeleitfähigkeit des Gases, die zu der Stoffmenge proportional ist.

Trägt man die Wärmeleitfähigkeit, auch GC-Intensität, gegen die Retentionszeit r_f auf, erhält man ein Gaschromatogramm.



Die x-Achse (r_f) bestimmt den Stoff. \Rightarrow qualitativ
 \Rightarrow Je weiter rechts, desto höher die reale Masse
 bzw. die Wechselwirkungen zur stationären Phase.

Die y-Achse bestimmt die relative Stoffmenge \Rightarrow quantitativ
 \Rightarrow Je höher, desto größer die Stoffmenge;
 Ausschläge laufen „Peak“.

Bsp.: Ein Alkangemisch (unpolar) wird von der stationären Phase (hier unpolar) angezogen (van-der-Waals-Kräfte). Je kleiner die Masse bzw. die Stärke der van-der-Waals-Kräfte, desto schneller gelangt das Gas zum Detektor, also eher links: Propan, Butan; eher rechts: Hexan, Heptan, ...
 (Peak ① = Luft-Peak beim Einspritzen der Probe)

Peak ② - $r_f \approx 54\text{s}$

Stoffmenge-
verhältnis

3 Stoffe (Stoffzonen durch Vergleich mit

Peak ③ - $r_f \approx 64\text{s}$

1:3
Verhältnis

bekannter Stoffproben identifiziert werden)

Peak ④ - $r_f \approx 95\text{s}$

3:1

3. Nachweisreaktionen

Nachweisreaktionen dienen dazu, die Existenz eines bestimmten Stoffes oder einer ganzen Stoffklasse in einer Probe festzustellen.

3.1 Einfache Nachweise

Slimmspanprobe (Sauerstoff O₂): Span wird wieder entzündet

Knallgasprobe (Wasserstoff H₂): Rauchende Entzündung

Kalkwasserprobe (Kohlensäureanhydrid CO₂): Kalkwasser $\text{Ca(OH)}_2 \cdot \text{(aq)}$



Es entsteht fester Wärmekarbonat, die Lösung trübt sich.

Rupfersulfat CuSO₄ (Wasser H₂O): Komplexbildungsreaktio-



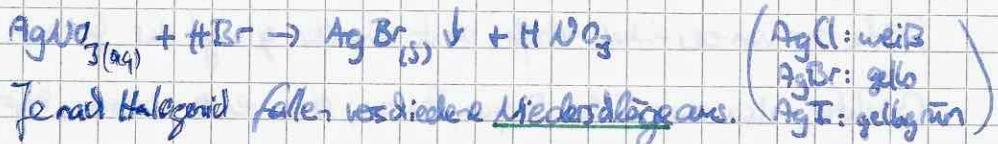
Bei Zugabe von Wasser führt sich das weiße Kupfersulfat Blau.

Flammenfärbung (Metalle und Metallionen):

Cadmium: rot, Magnesium: gelb, Kalium: Orangerot, Calcium: ziegelrot, Kupfer: grün

3.2 Nachweise für Halogenverbindungen

Silbernitrat (Halogenide z.B. NaCl; HCl): (auch karbonate, z.B. Halogenwasserstoffe!)

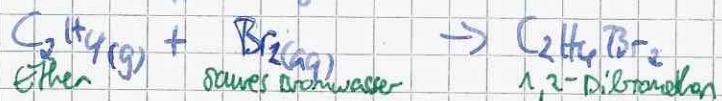


Beilsteinprobe (Halogenverbindungen, z.B. HBr): (auch Längsfärbige, z.B. Kunststoffe)

- Bei Vorhandensein von Halogenatomen in der zu überprüfenden Substanz entsteht ein Kupferchlorid, welches in der rausfordernden Brenngasflamme eine grüne Flammenfärbung hat.

3.3 Nachweise für organische Verbindungen

Bromwasser (Doppelbindungen, v.a. Alkene):



Das Bromwasser entfärbt sich, eine elektrophile Addition findet statt.

9.4 Nachweise für Aldehyde

Fehlingprobe (Reduktionsmittel, v.a. Aldehyde):

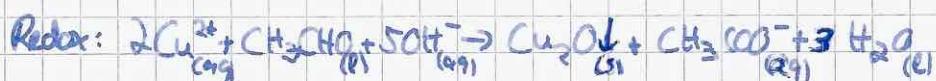
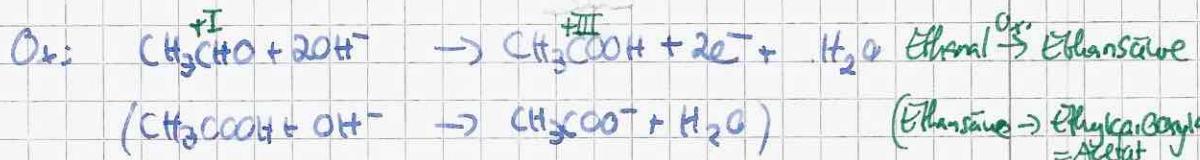
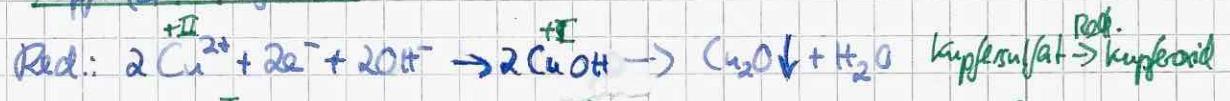
Fehling I: Kupfer(II)-sulfat-Lösung

and, Aldosen (reduzierende Zucker)

Fehling II: basische Kaliumnatriumtartrat-Lösung

Fehling I + II werden gemischt, die Stoffprobe hinzugegeben und die Lösung erhitzt.

Eine Redoxreaktion findet statt: Aldehyde werden zu Carbonsäuren oxidiert und -> braunes Kupfer(I)-oxid fällt aus.

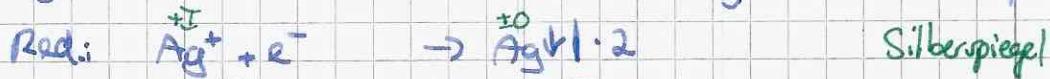


Tollensprobe (Reduktionsmittel, v.a. Aldehyde):

Silberspiegelprobe

Die weiße Probe wird zusammen mit einer ammoniumhaltigen Silbernitrat-

Lösung erwärmt. Fällt ein schwarz-silberner Niederschlag aus, ist die Probe positiv.



Schiffische Probe (Aldehyde):

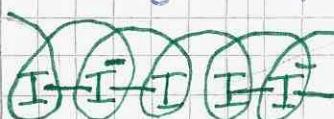
Das Schiffische Reagenz führt bei Anwesenheit von Aldehyden zu einer charakteristischen Rosafärbung der Probelösung.

Schiffisches Reagenz: Fuchsinschreifige Säure

9.5 Nachweis für Stärke

Engelsche Lösung: Iod-Kaliumiodid-Lösung + Amylose (Stärke) \rightarrow „blauhäute“

Die Lösung wird auf eine Probe getropft, die sich dann blauviolettt verfärbt.



Die Iodizatketten lagern sich im Höhlraum der Stärkelösung ab, es handelt sich um eine Einschlusverbindung.

II.

Struktur-Eigenschafts-Konzept

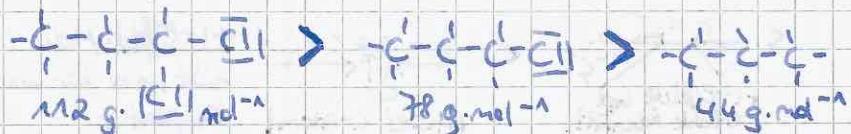
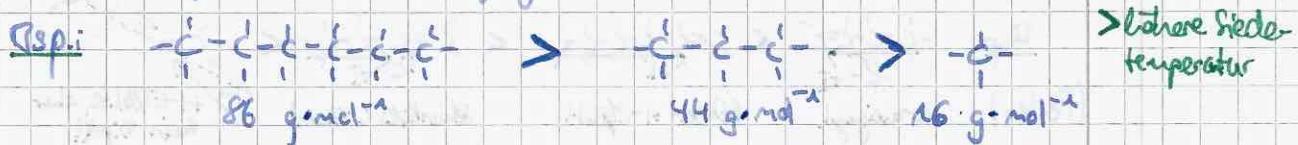
1. Struktur-Eigenschafts-Beziehungen

1.1 Siedetemperatur

Der Siedepunkt oder die Siedetemperatur gibt an, bei welcher Temperatur ein Stoff vom flüssigen in den gasförmigen Zustand übergeht, also siedet oder verdampft. Bei organischen Stoffen kann man von der Struktur eines Moleküls auf die Höhe von abso. Siedetemperatur schließen. Dabei spielen zwei Faktoren eine Rolle, die molare Masse und die Stärke der zwischenmolekularen Wechselwirkungen:

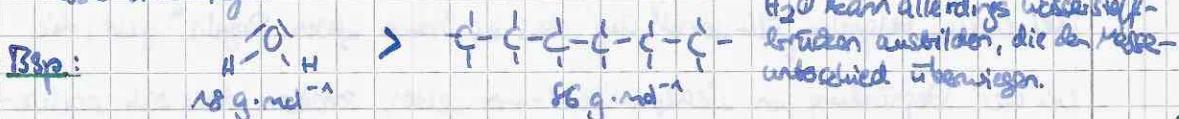
Molare Masse

Diese muss einbezogen werden, wenn zwei nicht isomere Verbindungen verglichen werden sollen. Eine höhere Molarmasse bedeutet, dass mehr Energie investiert werden muss, um Moleküle voneinander zu trennen \Rightarrow höhere Siedetemperatur. Entsprechend bedeutet eine geringere Masse auch eine tiefe Siedetemperatur.



Stärke zwischenmolekularer Kräfte

Vor allem bei Kohlenw. spielen diese eine Rolle, sie können aber auch die Atommasse überwiegen.



Die einzelnen Typen von Wechselwirkungen stehen wie folgt im Zusammenhang:

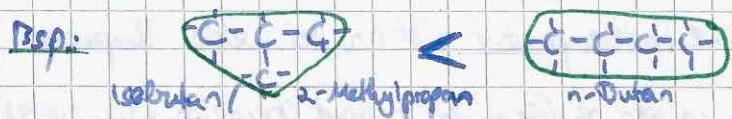


Bei Strukturisomenen spielt die Molekulgeometrie eine entscheidende Rolle:

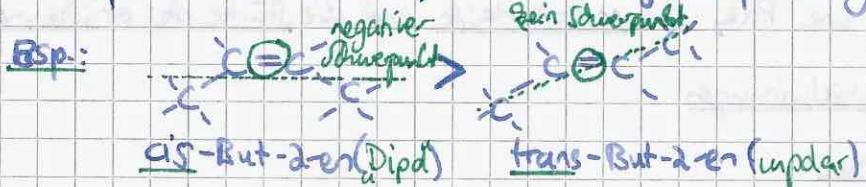
- Mit zunehmendem Verzweigungsgrad / geringerer Linearität eines Moleküls verkleinert sich auch dessen Oberfläche. Das Molekül wird kompakter und die Verzweigungen verhindern das "enge Anstreichen" erheblich

Molekül, so dass van-der-Waals- und andere Kräfte abnehmen.

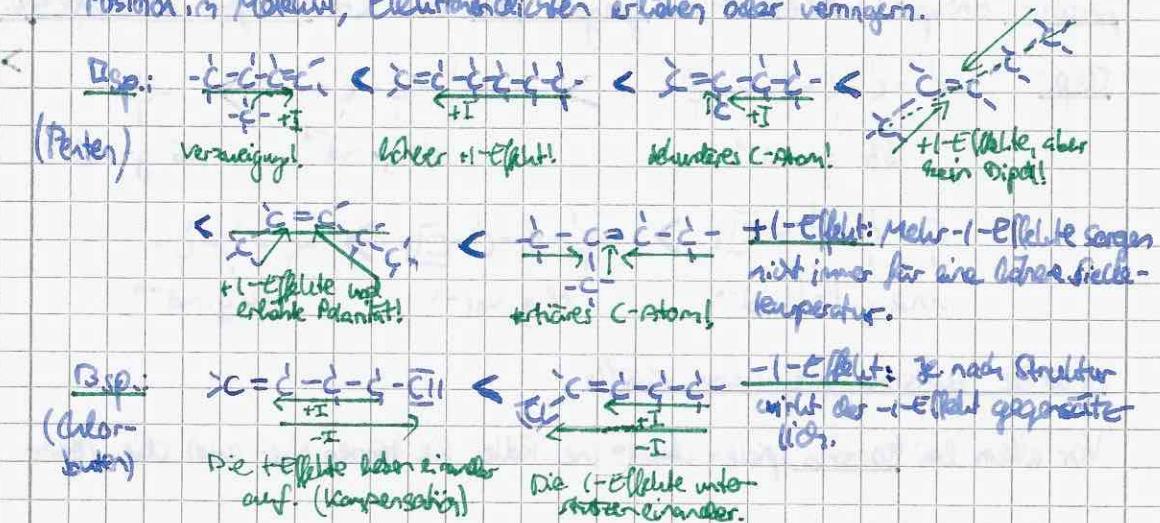
Verzweigte Moleküle haben also eine geringere Siedetemperatur:



- cis-trans-Isomerie kann die Größe bestimmter Ladungsschwerpunkte beeinflussen und dadurch die Polarität eines Moleküls. Dabei sind cis-Isomere polärer als trans-Isomere, da die Ladungsschwerpunkte asymmetrisch sind.



- Induktive Effekte können bestehende Partialladungen und Ladungsschwerpunkte verstärken oder auch abschwächen. So können +I-Effekte bspw. die Elektronendichte an einer Doppelbindung erhöhen. -I-Effekte können, je nach Position im Molekül, Elektronendichten erhöhen oder verringern.



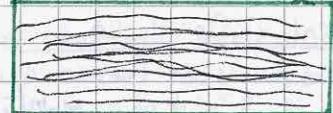
Bei diesen Beispielen fällt schnell auf, dass es keine "festen Regeln" gibt, die bei der Begründung von Siedepunkten immer gelten, sondern dass sich verschiedene Effekte überlagern und verstärken oder abschwächen können. Alle Effekte und deren „Zusammenspiel“ müssen berücksichtigt werden!

2. Kunststoffe

2.1 Klassifizierung von Kunststoffen

Kunststoffe werden als Thermoplaste, Duroplaste oder Elastomere klassifiziert. Dies charakterisiert ihr Erwärmungverhalten und ihre Siedetemperatur.

Thermoplaste sind lineare, wenig verzweigte Polymere, die aus vielen Ketten, sich aneinanderkägenden Makromolekülen bestehen. Die Moleküle sind untereinander nicht vernetzt, ziehen sich aber (je nach Monomer) durch van der Waals- oder Wasserstoffbindungen an.

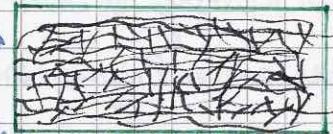


Sind die langen Molekülketten parallel ausgerichtet, sind sie kristallin; sind sie ungeordnet, unordentlich, sind sie amorph.

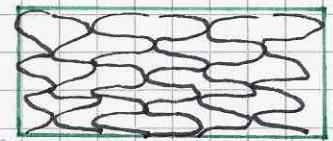
Thermoplaste lassen sich durch Erwärmen verformen, da die Molekülorientierungs-kräfte überwunden werden. Beim Erkalten ersticken sie dann wieder.

Thermoplaste entstehen u.a. bei der radikalischen Polymerisation. Es gibt Thermoplaste mit sehr hohen Siedetemperaturen, diese sind nicht automatisch Duroplaste.

Duroplaste sind - im Gegensatz zu Thermoplasten - durch Elektrovalenzbindungen dreidimensional eng vernetzt. Dadurch bilden sie ein eintiges riesiges Makromoleköl, das durch Erwärmen nicht geknickt werden kann: Duroplaste sind hitzebeständig und nicht formbar. Sie müssen daher bei der Herstellung oder danach thermisch bewerkstelligt werden. Wird das Duroplast stark geprügelt, um die Bindungen zu lösen, verflieht der Kunststoff.



Elastomere sind durch Druck und Zug verformbar, kehren dann aber wieder in ihren Ausgangszustand zurück. Ihre Struktur ist der der Duroplaste ähnlich, allerdings sind sie viel weitmaschiger vernetzt. Zu hohe Zug oder zu hohe Temperaturen zerstören die Struktur. Durch Härten können Elastomere in Duroplaste umgewandelt werden. Die Elastizität kann durch die Entropie erklärt werden (s. Energie-Konzept): Bei Zug nimmt die Entropie ab, die Makromoleküle werden linearer, kristalliner. Beim Loslassen steht das Elastomer wieder zum entropiereichen, amorphe Ausgangszustand.



Allgemein gilt: Je längerkettiger, linearer, wenig verzweigter, regelmäßiger und kristalliner ein Kunststoff ist, desto leiser können die Moleküle parallel anordnen und desto größer ist die Dichte, Festigkeit und Siedetemperatur des Kunststoffs. Bei kleineren Polymerisationsgraden, verzweigteren, vernetzten und amorphen Kunststoffen sind die Wechselwirkungen und damit die Dichte, Festigkeit und Siedetemperatur geringer.

2.2 Taktizität

Stellt man Kunststoffe aus asymmetrischen Monomeren her, entstehen in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen unterschiedliche Strukturen.

Die Taktizität beschreibt die in bestimmten Intervallen wiederkehrende Anordnung von Seitenketten. Bei symmetrischen Monomeren trifft keine Taktizität auf.

Isotaktische Strukturen zeichnen sich durch die gleichmäßige Anordnung von Resten auf der inneren gleichen Seite aus. Dadurch sind die Moleküle linear und steif - das Polymer ist hart, zugfest und hat eine hohe Siedetemperatur.



$\blacktriangle \hat{=} \text{norne}$
 $\triangledown \hat{=} \text{hinten}$

Bei syndiotaktischen Strukturen wechseln sich die Reste ab und zeigen abwechselnd nach vorne und hinten. Sie haben ähnliche Eigenschaften wie isotaktische Kunststoffe.



Ist die Anordnung der Reste völlig zufällig, ist sie ataktisch. Daraus wird das Makromolekül verformt und anorph - der Kunststoff ist weich, elastisch und hat eine geringe Siedetemperatur.



Bei normaler Polymerisation entstehen ataktische Kunststoffe. Isotaktische und syndiotaktische Kunststoffe entstehen bei Zusatz von Ziegler-Natta-Katalysatoren.

3. Organische Chemie

3.1 Qualität von Kohlenstoffatomen

Kohlenstoffatome werden unter anderem hinsichtlich der Anzahl benachbarter C-Atome unterschieden. Möglich sind eine, zwei, drei oder vier benachbarte C-Atome.

1 Primäres C-Atom: Endständige Kohlenstoffatome

Das Kohlenstoffatom des Methans hat keine besondere Bezeichnung.

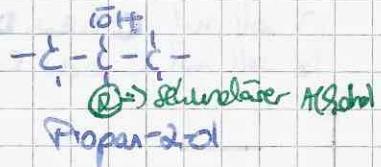
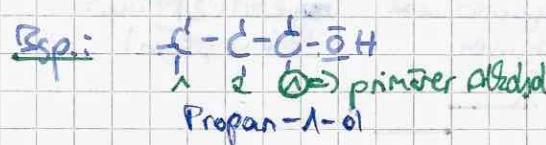
2 Sekundäres C-Atom: zwei }

3 Tertiäres C-Atom: drei }

4 Quaternäres C-Atom: vier }



(1) Verbindung mit der Hydroxylgruppe führt diese zu einer entsprechenden Benennung der Alkohole.



3.2 Stabilität, Reaktivität und Selektivität (s. Energie-Konzept)

Reaktivität ist die Fähigkeit eines Stoffes, eine chemische Reaktion einzugehen, insbes. eines chemischen Angriffs.

Ein reaktiver Stoff ist „reaktionsfreudig“, „möchte“ also Energie an andere abgeben, um selbst ein niedriges Energieniveau zu erreichen (hat also viel Energie).

(b) und stabiler zu werden

Stabilität ist der Zustand eines Stoffes, in dem dieser ein hohes Energieniveau hat und daher kein großes Bestreben bzw. Raum Möglichkeit hat, Energie in Form eines chemischen Angriffs abzugeben. Um stabile Stoffe zur Reaktion zu bringen, ist zusätzliche Energie notwendig (vgl. endotherm).

Schematische Darstellung:

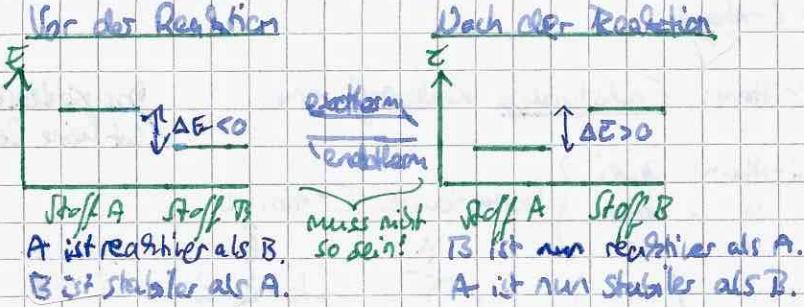
instabil = Reaktivität Energieabgabe ist Stabilität entgegen
 - hohes Energieniveau / energiereich
 - kann und wird Energie abgeben, falls ein stabiler Partner da ist
 - „reaktionsfreudig“ / „Überschuss“
 - „Energiedonor“
 - wird bei Energieabgabe stabil
 - kann „abgeben“ / „freigeben“
 - aktiver Angreifer
 - kaum selektiv (s. unten)

Stabilität = unreaktiv = selektiv
 - geringes Energieniveau / energiearm
 - kann und wird Energie aufnehmen, falls ein reaktiver Partner da ist
 - „energierichtig“ („Mangel“)
 - „Energieträger“
 - wird bei Energieaufnahme reaktiver
 - muss viel „eingestellt“ werden / „Bindung“
 - passiv, Angreifender
 - selektiv (s. unten)

Die beiden abstrakten, relativen, nicht quantifizierbaren Größen sind diametral entgegengesetzt:

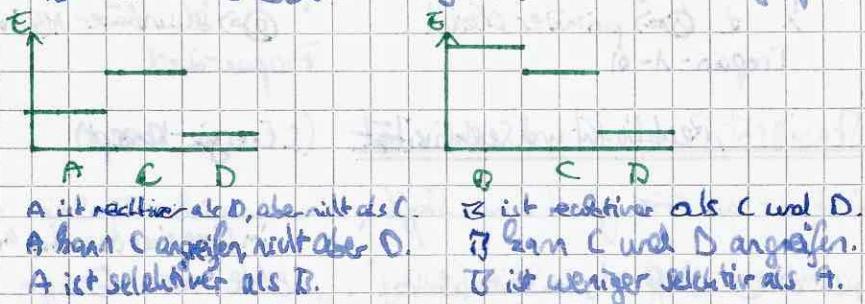
- Gibt ein reaktiver Stoff Energie freiwillig ab, wird er stabil.
- Nehmt ein stabiler Stoff gezwungenen Energie auf, wird er reaktiv.

Bsp.: Vor der Reaktion Nach der Reaktion



Selektivität ist die unterschiedliche Reaktivität bestimmter Stoffe, mit anderen Stoffen zu reagieren, wiektive Stoffe sind „wählbar“ bzgl. ihrer Reaktionspartner.

Bsp.: A soll mit C bzw. D reagieren und (reagieren leicht hier).
B soll mit C bzw. D reagieren. (reagieren schwer hier)



Daraus lässt sich allgemein ableiten: Je stabiler ein Stoff, desto selektiver ist er, was seine Reaktionspartner angeht.

3.2.1 Reaktivität von Halogenen

Mit steigender Ordnungszahl nehmen die Atomradien der Halogene F, Cl, Br und I zu. Die molekularen Anziehungskräfte sinken und damit auch die Bindungsenergien. Bei der homolytischen Bindungsspaltung überträgt sich die Bindungsenergie auf die

Elektronen: $X_2 \xrightarrow{?} X + X^-$ Schwerer Halogenradikale haben geringere Energie, daher Energiedifferenz

	Ausnahme
Bindungsreihe	
FF	(159) [159]
Cl/Cl	242
Br/Br	193
I/I	151

und sind unreaktiver als leichtere. Daraus ergibt sich die Reihe: reaktiv, leicht, F[•] - Cl[•] - Br[•] - I[•]: stabil, schwer, hohe Bindungsenergie

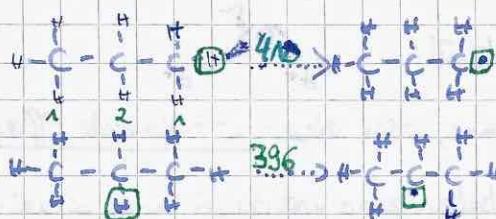
Nach rechts nimmt die Selektivität zu, dies erhält auch die Inhibitorwirkung von (bd bei der radikalischen Substitution (s. folgende Seiten)).

3.2.2 Stabilität von Alkylradikalen

Ähnlich wie bei Halogenradikalen existieren unterschiedliche Bindungsenergien

an unterschiedlich gearteten Kohlenstoffatomen:

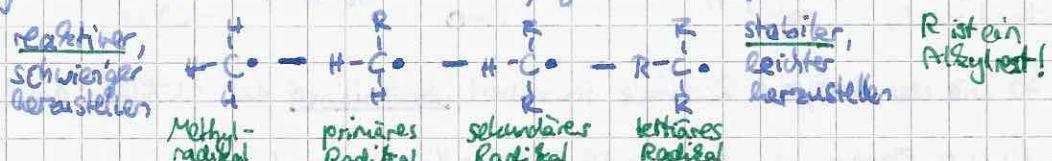
Bildet man nun die Radikale des Propano...



$\text{C}-\text{H}\cdot$ Bindung bei... Bindungsenergie [kJ/mol]

Methan	440
primäres C-Atom	410
sekundäres C-Atom	396
tertiäres C-Atom	389

... so stellt man fest, dass das primäre Radikal $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ mehr Bindungsenergie benötigt, also auch mehr Energie hat, also reaktiver ist als das sekundäre Radikal $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ($410 > 396$). Letzteres ist also stabilier und einfacher herzustellen, woraus sich die folgende Reihe ergibt:



Allgemein kann man sagen: Je mehr Alkylreste ein Kohlenstoffatom umgeben

(Qualität des C-Atoms), desto stabilier ist das jeweilige Radikal.

Die Begründung für die unterschiedlichen Bindungsenergien und Stabilitäten

erfolgt nach dem orbitalmodell oder vereinfacht mit dem +I-Effekt
(Elektronenschiebender Effekt) von Alkylgruppen.

Dennach handelt es sich immer nach uns Radikale, die stärker reaktiv sind!
(Sie sind nur unterschiedlich stabil oder instabil)

3.3 Induktive Effekte

3.3.1 +I-Effekt

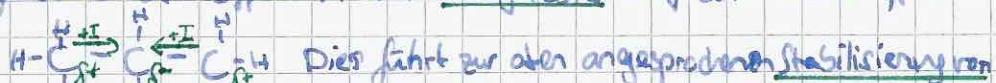
Einen +I-Effekt verursachen Teilchen, die Elektronegativitätsunterschiede, z.B.

durch hohe Elektronegativität oder negative Ladung. An sich steht ein

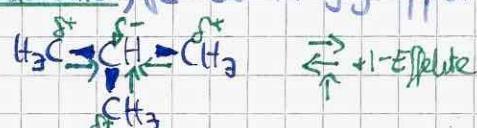
+I-Effekt zunächst für die Polarisierung einer Bindung, so z.B. bei Methyl-Lithium: $\text{H}-\text{C}^{\delta+}-\text{Li}^{\delta-}$

Der eigentliche Induktionseffekt besteht allerdings darin, dass sich der e^- -schiebende Effekt über mehrere Bindungen fortsetzen und u.U. additive Werte.

Jedam dieser Effekt haben Alkylreste auf ein Kohlenstoffatom:



Methylgruppe weiter-Methylgruppe-Alkylradikalen, je mehr Alkylgruppen vorhanden sind:



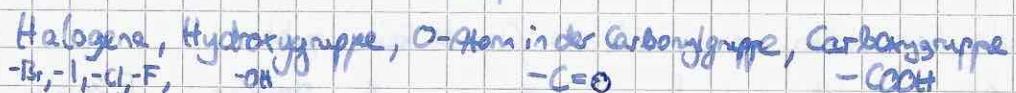
3.3.2 -I-Effekt

Analog zum +I-Effekt verursachen den -I-Effekt Teilchen, die elektro-
negativierend wirken, also negativ geladen oder starke elektronega-
tive Teilchen. Auch dieser Effekt schlägt die „normale“ Additivierung von
Bindungen mit ein, wie beim Wassermolekül: H_3O^+

Der besondere Induktionseffekt besteht darin, dass dieser σ^- -zährende Effekt
sich ebenfalls über mehrere Bindungen fortsetzen kann und dabei immer schwä-
cher wird:



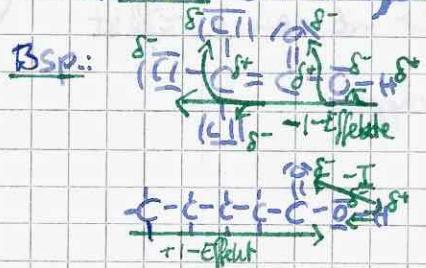
Typische σ^- -zährende Teilchen und Gruppen sind:



So wie der +I-Effekt Radikale stabilisiert, destabilisiert der -I-Effekt diese,
da die Elektronendichte am radikalischen C-Atom verringert wird.

Zudem hat der -I-Effekt große Auswirkung auf die Säurestärke eines Moleküls:

Er kann die Polarisierung eines Wasserstoffatoms unterstreichen und dadurch die Säure-
stärke erhöhen. Ein +I-Effekt führt dementsprechend zu einer Abschwächung der Säurestärke.



Bei der Trichloressigsäure wird die Säurefunktion der Carbonylgruppe durch drei zusätzliche -I-Effekte noch verstärkt. Das Wasserstoffatom kann besonders einfach als Proton abgespalten werden. \rightarrow erhöhte Säurestärke.

Der große +I-Effekt durch den Butylrest verringert die Polarisierung des Wasserstoffatoms und schwächt den -I-Effekt der Carbonylgruppe ab. \rightarrow verringerte Säurestärke.

4. Funktionelle Gruppen

4.1 Hydroxygruppe

Die Hydroxygruppe ist die funktionelle Gruppe der Alkohole: $R-\overset{\delta}{\underset{\delta}{O}}-\text{H}$

Sie verleiht dem Molekül polare Eigenschaften und befähigt diese zur Wasserstoffbrückenbildung.

Siedetemperatur: erhöht durch Wasserstoffbrückenbindungen

Göslichkeit: erhöht Hydrophilie und Lipopholie

+/- Effekte des Alkyrestes schwächen diese Effekte ab.

Reaktionen:

Dekhydratisierung: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(l) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4(g) + \text{H}_2\text{O}(g)$ Rückreaktion der elektrophilen Addition

Verestern: $\text{HCOOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(l) \rightarrow \text{HCOOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}(l)$ Seiner Säurekraft

Oxidation: $2\text{KMnO}_4 + 5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 5\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO} + 8\text{H}_2\text{O}$

primäres Alkanol (Alkohol)

Alkanal (Aldehyd)

$2\text{MnO}_4^- + 5\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 6\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 14\text{H}_2\text{O} + 5\text{CH}_3\text{CO}^+$

sekundäres Alkanol (Alkohol)

Alkanon (Keton)

Tertiäre Alkohole können nicht oxidiert werden.

4.2 Ethergruppe

Die Ethergruppe ist die funktionelle Gruppe der Ether: $R-\overset{\delta}{\underset{\delta}{O}}-R$

Sie verleiht dem Molekül polare Eigenschaften, Wasserstoffbrückenbindungen können nicht bzw. nur zu Wasser ausgebildet werden.

Siedetemperatur: erhöht durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, < Hydroxygruppe

Göslichkeit: erhöht Hydrophilie und Lipopholie, nimmt mit längeren Ketten ab

Reaktionen:

Kliminierung: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3\text{OH}$

Ethylmethylether

Ethen

Methanol

4.3 Carbonylgruppe

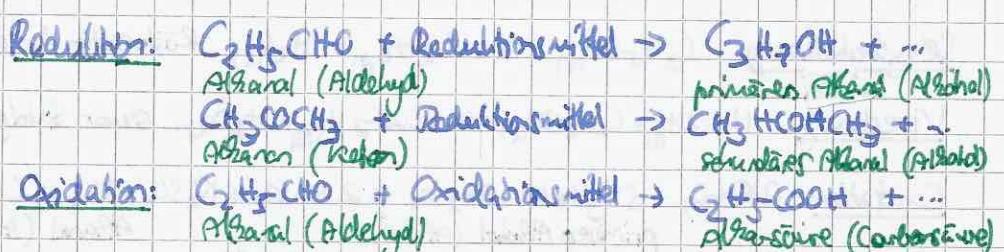
Die Carbonylgruppe ist die funktionelle Gruppe der Aldehyde in Form der Aldehydgruppe $\text{R}-\text{C}\equiv\text{O}$ und der Ketone in Form der Ketongruppe $\text{R}'\text{C}\equiv\text{O}'$.

Sie verleiht dem Molekül polare Eigenschaften wie bei den Ethern.

Siedetemperatur & Löslichkeit: s. Ethern

Der $-I$ -Effekt des Sauerstoffatoms ermöglicht einen nukleophilen Angriff am Kohlenstoff und erhöht die Reaktivität des Moleküls.

Reaktionen:



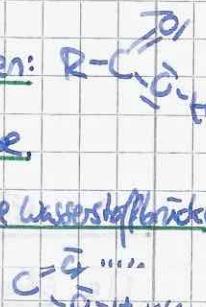
4.4 Carboxylgruppe

Die Carboxylgruppe ist die funktionelle Gruppe der Carbonsäuren: $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$

Sie verleiht dem Molekül ähnliche Eigenschaften wie die Hydroxygruppe.

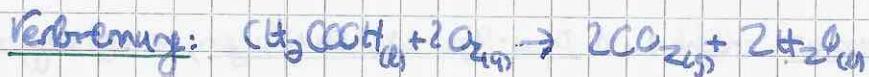
Siedetemperatur: > Hydroxygruppe, da starke Hydratisierung; doppelte Wasserstoffbrücken

Löslichkeit: vgl. Hydroxygruppe



Sie sorgt für eine Säurewirkung (s. unten).

Reaktionen:



4.4.1 Carboxylgruppe

Bei der Protonierung von Carbonsäuren entsteht ein Säurerestanion, genannt

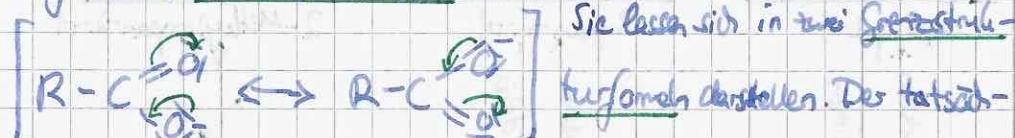
Carboxylation. Diese sind gekennzeichnet durch die Carboxylgruppe: $\text{R}-\text{C}(\text{O})-\text{O}^-$

Eines der Sauerstoffatome ist negativ geladen. Säurerestanionen stellen

die correspondierenden Brønsted-Basen zu Carbonsäuren dar.



Carboxylate sind resonanzstabilisiert:



Sie lassen sich in zwei Grenzstrukturen

tauschen darstellen. Der tatsäch-

liche Zustand der Verbindung bewegt sich innerhalb dieser Grenzstrukturen und

ist damit energetisch günstiger und somit stabilier.

4.4.2 Säurewirkung der Carboxylgruppe

Die säure Wirkung der Carboxylgruppe, also die Fähigkeit, ein Proton einfach abzupalten, ist zurückzuführen auf:

- die starke Polarisierung des $\text{O}-\text{H}$ -Wasserstoffatoms durch das $\text{C}=\text{O}-$ Sauerstoffatom. Dieses verursacht einen -I-Effekt , der die Elektronendichte am Kohlenstoff und Wasserstoff verringert und dadurch zum Einen die Stabilität mindert und zum anderen das Wasserstoffatom polarisiert.



Heterolytische Spaltung
Säule fällt leicht

- das Bestreben, einen stabilisierter Zustand zu erreichen. Da das Carboxylation resonanzstabilisiert ist, versucht die Carbonsäure diesen Zustand durch Protonierung zu erreichen.

Die Stärke der Säurewirkung wird vom Alkyrest beeinflusst. Dieser gibt einen mehr oder weniger starken +I-Effekt aus, der den oben angegebenen -I-Effekt teilweise kompeniert:



4.5 Estergruppe

Silber: Pfeil-Konzept → Ester

5. Oxidierbarkeit von Alkanolen

Durch Experimente stellt man fest, dass unterschiedlich geartete Alkohole zu unterschiedlichen Produkten oder auch gar nicht oxidiert werden können.

Daraus ergibt sich das folgende Schema für Redox-Vorgänge an Alkanolen:

Einführung

Alkanole (Alkohole, Hydroxygruppe -OH)

Primäres Alkanol

Propan-1-ol

Reduktion
Oxidation

Sekundäres Alkanol

Propan-2-ol

Reduktion
Oxidation

Tertiäres Alkanol

2-Methylpropan-2-ol

X
keine Reaktion

1. Reaktion

1. Oxidationsprodukt

Alkanal (Aldehyd)
(Aldehydgruppe - $\text{C}(=\text{O})\text{H}$)

Propanal

Reduktion
Oxidation

Alkanon (Keton)
(Ketogruppe - $\text{C}=\text{O}$)

Propanon (Aceton)

2. Reaktion

2. Oxidationsprodukt

Alkanensäure (Carbonsäure)
(Carboxylgruppe - CO_2H)

Propanensäure

3. Reaktion

es folgt die Propanone, diese ist jedoch keine Ketonoxidation

X
keine Reaktion

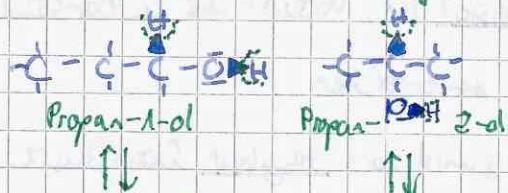
Vereinfachtes Schema:

	Alkanol	primär	sekundär	tertiär
ox.- katalisp.	I	Alkanal (Aldehyd)	Alkanon (Keton)	/
	II	Alkanensäure (Carbonsäure)	/	/

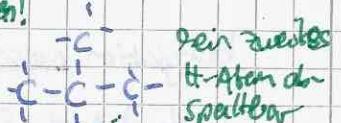
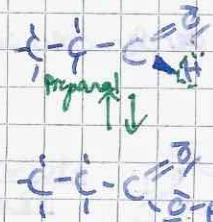
Der Grund dafür, dass tertiäre Alkohole und Alkanone nicht oxidiert werden können, ist, dass zwei Wasserstoffatome in der Reaktion abgespalten werden müssen und dies bei den genannten Stoffen unter Erhaltung des Kohlenstoff-
gerüsts nicht möglich ist. \Rightarrow Begründung mit I-Effekten!

Bsp.:

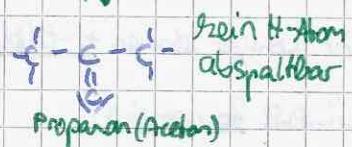
(2 H-Atome
werden
entgegenk.)



(1 H-Atom
und ab-
gespalten)



X



X

ein zweites
H-Atom ab-
spaltbar

ein H-Atom
abspaltbar

6. Reaktionsmechanismen

Unter einem Reaktionsmechanismus versteht man die Zerlegung eines dynamischen, gleichförmig ablaufenden Vorgangs (Chemische Reaktion) in einzelne Reaktionsschritte. Das „Netto-“Ergebnis eines Reaktionsmechanismus ist die Reaktionsgleichung.

Die Benennung von Reaktionsmechanismen erfolgt nach der Art des zuerst angreifenden Teils sowie dem Reaktionstyp.

6.1 Arten von Teilchen

Bei Reaktionen, die mechanisch gesehen mit Hilfe von Polarisierungen und polarisierten Teilchen ablaufen, unterscheidet man nukleophile und elektrophile Teilchen.

6.1.1 Elektrophilie

Die Elektrophilie ist ein Maß für die Fähigkeit eines elektrophilen / elektronenarmen / elektronenliebenden Moleküls (das Elektrophil), mit einem anderen Molekül, das eine erhöhte Elektronendichte aufweist (Nukleophil), zu reagieren. Elektrophile sind positiv geladen oder haben eine starke positive Partialladung (Kationen oder Dipole).

Bsp.: Carbokationen, Protonen, Halogene, Carbonylverbindungen Br^+

Es sind Cawis-Säuren (können Elektronenpaare anlagern) bzw. Oxidationsmittel, die reduziert werden.

6.1.2 Nukleophilie

Die Nukleophilie ist ein Maß für die Fähigkeit eines Atoms mit freiem Elektronenpaar (Nukleophil), ein Elektrophil unter Ausbildung einer kovalenten Bindung anzugreifen. Nukleophile sind negativ geladen, starke negativ partialgeladen oder haben ein freies Elektronenpaar (Anionen oder Dipole).

Bsp.: Anionen: Hydrid, Alkalidat, Halogenid, Peroxid



Neutral: Alkene, Alkohole, Aromaten, Wasser

Es sind Cawis-Basen (stellen Elektronenpaare zur Verfügung) bzw. Reduktionsmittel, die oxidiert werden.

6.1.3 Radikale

Radikale sind Atome oder Moleküle mit ungepaarten Elektronen. Radikalische Verbindungen sind sehr reaktionsfreudig/reactiv/instabil/energiereich.

Im Gegensatz zu Elektro- oder Nukleophilen sind Radikale ungeladene Teilchen.

Bei mehreren ungepaarten Elektronen spricht man von Di-, Triradikalen etc.

Radikale entstehen z.B. durch Hitze, UV-Strahlung, Röntgenstrahlung oder auf elektrochemischem Wege.

Bsp.: $\text{Br}-\text{Br} \xrightarrow{\text{UV}} \text{Br}^\bullet + \cdot\text{Br}$ Homolyse / homolytische Spaltung
•O[•]: Sauerstoff-Diradikal

6.2 Arten von Reaktionen

Allgemein unterscheidet man Polar-, Komplexbildungs-, Säure-Base-, Fällungs-, Festkörper- und photochemische Reaktionen. Dazu kommen organische Reaktionstypen.

6.2.1 Photochemische Reaktionen

Bei photochemischen Reaktionen entstehen u.a. Radikale in einer Homolyse.

Bindungsspaltung (Homolyse):



($\text{Br}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{Br}^- + \text{CH}_3^+$ wäre eine Heterolyse Spaltung oder Heterolyse, ist aber keine photochemische Reaktion.)

6.2.2 Spezielle Radikareaktionen (s. Donator-Akzeptor-Konzept)

Disproportionierung: $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HClO} + \text{HCl}$

Unterdruck
reduzierend

Reaktion bei der ein Element aus einer mittleren in eine hohe und eine niedrige Oxidationsstufe wechselt.

Synproportionierung: $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 3\text{H}_2\text{S} \xrightarrow{\text{Reduktion}} 4\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$

Reaktion bei der ein Element aus einer sehr hohen und engelassenen in eine sehr niedrige und unbeständige übergeht.

6.2.3 Substitution

Bei Substitutionsreaktionen wird ein Atom oder Molekül gegen einen anderen ersetzt. Ein angegriffenes Atom oder Molekül nimmt dabei den Platz des als Abgangsgruppe abgespaltenen Atoms oder Moleküls ein.

Substitutionsreaktionen sind sowohl für Elektrophile als auch Nukleophile und Radikale denkbar.

6.2.4 Addition

Bei Additionsreaktionen werden mindestens zwei Moleküle zu einem vereinigt, wobei eine oder mehrere Mehrfachbindungen aufgespaltet werden.

Auch hier sind unterschiedliche Angriffsmöglichkeiten vorhanden.

Bsp.: ungesättigter Kohlenwasserstoff + (a)symmetrisches Molekül → ...
Alkene + Halogene → Halogenatane

Hydratisierung: + H₂O Hydrierung: + H₂

Protonierung: + H⁺ Bromwasser nachweis (s. Stoff-Typen-Konzept)

6.2.5 Eliminierung

Addition
⇒
Eliminierung

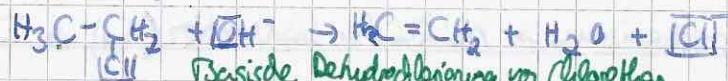
Eliminierungsreaktionen sind die Umkehrreaktionen der Addition, bei denen

aus einem Molekül zwei Atome oder Atomgruppen abgespalten werden.

unter Bindung einer Mehrfachbindung

Bsp.: Dehydrierung: -H₂O Dehydrierung: -H₂ Decarbonylierung: -CO₂

Deprotonierung: -H₂ Dehalogenierung: z.B. -Cl



Basische Dehydrierung von Alkethan

6.2.6 Kondensation

Bei Kondensationsreaktionen verbinden sich zwei Moleküle unter Abspaltung von Wasser (oder eines anderen niedermolekularen Stoffes).

Bsp.: Verestern: Säure + Alkohol ⇌ Ester + Wasser

(genauer: säurekatalysierte Verestern / Estersynthese)

Kondensation
⇒
Hydrolyse

6.2.7 Hydrolyse

Die Hydrolyse ist die Spaltung einer Verbindung durch Reaktion mit Wasser.

Bsp.: X-Y + H-OH → X-H + Y-OH

Sie ist unter Umständen die Umkehrreaktion der Kondensation.

Bsp.: Versetzung: Ester + Hydroxid → Carboxylat + Alcohol

(genauer: alkalische Esterhydrolyse / Ester-spaltung) → irreversibel, keine Umkehrreaktion!

Säure Esterhydrolyse: Ester + Wasser ⇌ Säure + Alcohol

⇒ Umkehrreaktion der Verestern

6.3 Reaktionsmechanismus der radikalischen Substitution

Beispielheft: Betrachtung der Reaktion von Brom mit Heptan:

Brom und Heptan werden zuerst Farbe verloren. Eine Probe wird mit UV-Licht bestrahlt, eine andere abgeschnitten. Die erste Probe entfärbt sich langsam, ein angekohltes

PT-Papier färbt sich rot, die Silbernitratprobe/Verdunstungsprobe positiv.

⇒ Das Brom hat chemisch reagiert. Ein sauer wirkendes Gas entsteht. Ein Halogenid entsteht (= Bromid). Eine Halogenwasserstoffbildung entsteht.

Das saure Gas mit Halogenid muss Bromwasserstoff sein.

Es liegt nahe, dass Brom und Wasserstoffatome ausgetauscht werden:



Der entstandene Stoff Bromheptan gehört zur Stoffklasse der Halogenkohlenstoffe.

Zur Klärung des Reaktionsverlaufs kommt es zur Betrachtung des Reaktionsmechanismus.

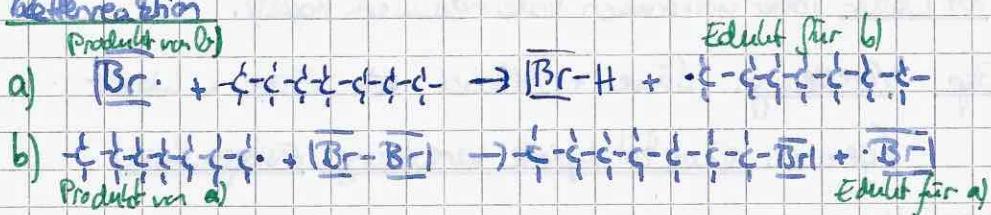
Der Reaktionsmechanismus der radikalischen Substitution (S₂) im Detail:

① Startreaktion (Radikalbildung durch homolytische Spaltung)

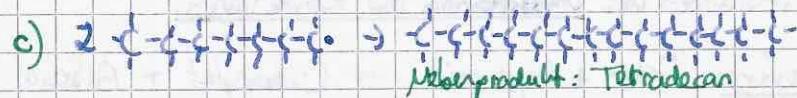
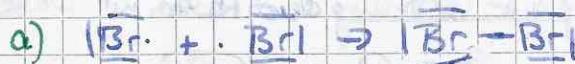


② Kettenreaktion

der erste Angriff hat
Radikalcharakter, da
her der Name des
Mechanismus.

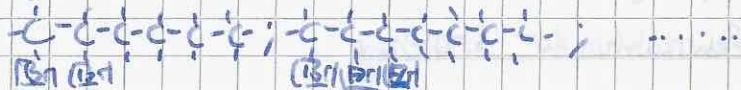


③ Abbruchreaktion (Rezessionsreaktion)



(4) Mehrfachsubstitution

Je nach Reaktion sind weitere Produkte denkbare, so hier:

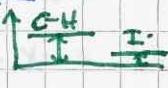


Die Wahrscheinlichkeit für diese Mehrfachsubstitution hängt von der

Regionselektivität und Qualität der C-Atome ab. (s. vorherige Seite)

6.3.1 Inhibitoren

Die Reaktivität der Halogenradikale nimmt ab: $\text{F} \cdot > \text{Cl} \cdot > \text{Br} \cdot > \text{I} \cdot$

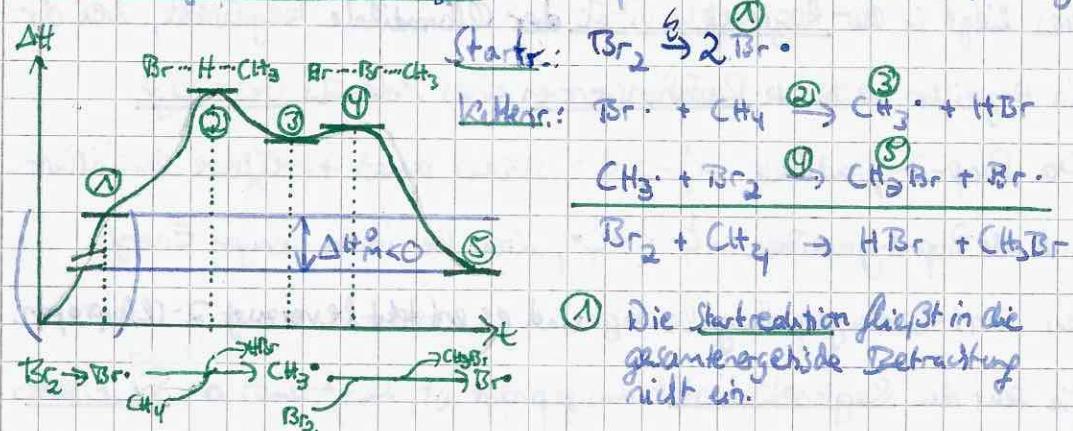
Iodradikale sind nicht in der Lage, C-H-Bindungen zu spalten: 

Für eine Startreaktion / Kettenreaktion ist es also nicht geeignet, da die entsprechende Reaktion zu stark endotherm ist: $\text{-C} \cdot + \cdot \text{I} \rightarrow \text{-C-I} \Rightarrow \text{stark endotherm}$
Alkyradikale jedoch reagieren schnell mit Iod. Für eine bereits laufende Kettenreaktion (z.B. Brom + Methan) bedeutet dies:



Iod kann also als Inhibitor zum Abbruch radikalischer Substitutionsreaktionen eingesetzt werden. (Es sei denn, es wird sehr viel Energie zugeführt, s.o.)

6.3.2 Energetische Betrachtung am Beispiel von Brommethan (s. Energie-Konzept)



- ① Die Startreaktion fließt in die gesamtergetriebene Betrachtung nicht ein.
- ② Übergangszustand: $\text{Br}\cdot$ trifft auf CH_3 . $\text{Br}\cdot$ hat ein hohes Energieniveau, ist „reaktionsfreudig“ und kann mit der C-H-Bindung wechselwirken und diese lösen: $\text{Br} \cdots \text{H} \cdots \text{CH}_3$
- ③ Es kommt zur Absplittung des Wassermolekärs, HBr entsteht und ein Methylradikal bleibt zurück.
- ④ In ③ hat das $\text{Br}\cdot$ seine Energie an das $\text{CH}_3\cdot$ abgegeben. Das energiereiche $\text{CH}_3\cdot$ trifft auf Br_2 . Übergangszustand: $\text{Br} \cdots \text{Br} \cdots \text{CH}_3$
Die $\text{Br}_2\text{-Br}$ -Bindung wird gebrochen.
- ⑤ Es kommt zur kompletteten Spaltung des Br_2 , CH_3Br entsteht und ein Bromradikal bleibt zurück.
Wiederhole ab ②, bis eine Abbruchreaktion stattfindet.

Da ① über ⑤ liegt, gilt: $\Delta H_m^{\circ} < 0$. Die Reaktion ist exotherm.

Allgemeiner Mechanismus:



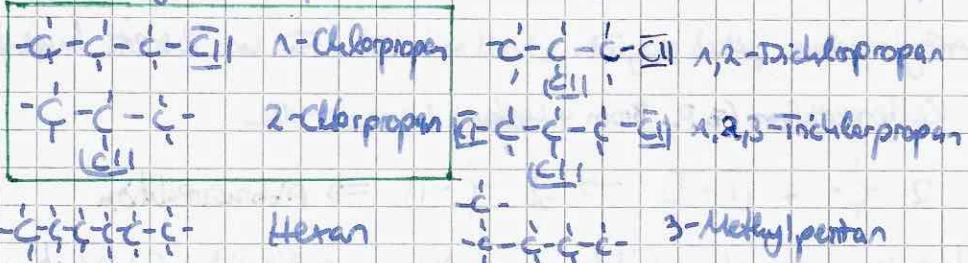
Abbruch:



6.3.3 Regioselektivität

Bei der radikalischen Substitution sind - abgesehen vom Nebenprodukt $X-X$ - isomere Hauptprodukte möglich sowie Verfachsubstituierte Produkte.

Bsp.: Chlorierung von Propan; Produkte: (Chlor = Cl₂)



Dabei entstehen die beiden Produkte 1- und 2-Chlorpropan nicht im zu erwartenden Verhältnis 6:2 (6 CH₂-Bd.: 2 CH-Bd.), sondern im Verhältnis 1:1.

Dies liegt in der Regioselektivität der Chlorradikale begründet, bei der ein Angreifer bestimmte Reaktionszentren eines Moleküls bevorzugt.

Da Prop-2-ylradikale $\begin{array}{c} \cdot \\ | \\ -C-C-C- \end{array}$ stärker durch +I-Effekte stabilisiert sind als Prop-1-ylradikale $\begin{array}{c} \cdot \\ | \\ -C-C-C- \end{array}$, wird bei ihnen weniger Energie zur C-H-Bindungsspaltung benötigt und es entsteht bevorzugt 2-Chlorpropan.

Wie sehr die Regioselektivität ausgeprägt ist, hängt außer von verfügbarer Halogen ab. Wird ein weniger reaktives Halogen wie Brom verwendet, denn es schwieriger fällt, ein weniger stabiles Radikal zu produzieren (wie 1-Chlorpropan), entsteht von diesem Isomer entsprechend weniger (so ist das obige Verhältnis bei einer Bromierung 1:24). Fluor ist dagegen raum gebunden, da es hochreaktiv ist; und wirkt als Inhibitor.

6.4 Reaktionsmechanismus der elektrophilen Addition

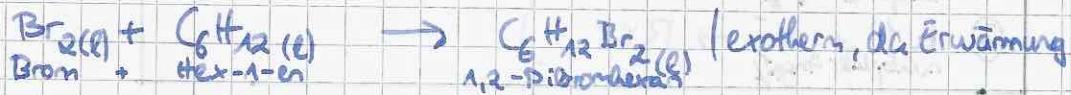
Beispielhafte Betrachtung der Reaktion von Brom mit $\text{HeX}-\text{en}$:

Brom und $\text{HeX}-\text{en}$ werden zusammengegeben, eine Probe wird vor Lichteinfall geschützt.

Beide werden geschrückt, um eine Emulsion zur Beschleunigung der Reaktion zu erzeugen.

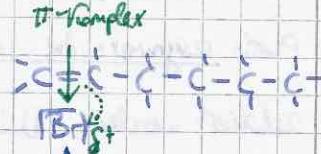
Das Gemisch entfernt sich unabhängig vom Lichteinfall. Ein ptt-Test ergibt Neutralität, die Teilsteinsprobe verläuft positiv. Die Probe erwärmt sich etwas.

\Rightarrow Beide Stoffe haben reagiert. Eine Halogen-verbindung entsteht. Im Gegensatz zur radikalischen Substitution entsteht kein Bromwasserstoff und die Reaktion ist unabhängig vom Lichteinfall, ein anderer Mechanismus muss zugrundeliegen.



Der Reaktionsmechanismus der elektrophilen Addition (A_E) im Detail:

① Das Brommolekül tritt in Wechselwirkung mit der Doppelbindung des Alkens. Es bildet sich ein π -Komplex.



die Doppelbindung polarisiert das Brommolekül durch die Br^- hohe Elektronendichte so stark, dass es schließlich zur heterolytischen Spaltung kommt. ($\text{Br}_2 \rightarrow \text{Br}^+ + \text{Br}^-$)

② Das bei der Heterolyse entstandene Bromidion



Br^- greift die π -Bindung sofort elektrophil an.

Die Doppelbindung wird gespalten und ein zweigliedriges cyclisches Bromoniumion entsteht. Je nach Angriff kann ein acyclisches Carbocation entstehen.

③ Im letzten Schritt greift das Bromidion Br^- das



Bromoniumion nucleophil an. Der Angriff erfolgt aus sterischen Gründen (Abschirmung durch Bromatom) rückseitig. Das Reaktionsprodukt ist das gesättigte Halogenalkan 1,2-Dibromhexan.

Benannt ist der Mechanismus nach dem ersten, elektrophilen Angriff. Angreifer ist immer das Teilchen mit der kleineren Masse, hier das Brommolekül.

A_E bei der Chlorierung von Ethen:

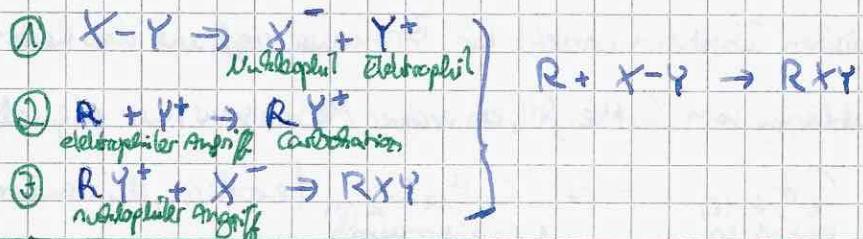
① S.o.

② ... Die Doppelbindung wird gespalten und ein kurzlebiges $\text{H}-\overset{\bullet}{\text{C}}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{H})-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ Carbokation entsteht (anders als beim Brom kommt

keine cyclische Stabilisierung vor).

③ S.o.

Der Mechanismus kann auch vereinfacht notiert werden als:

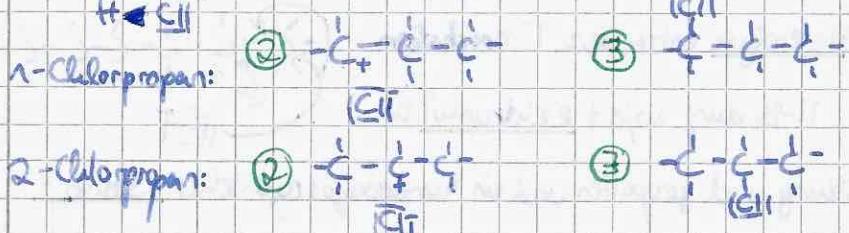


6.4.1 Elektrophile Addition asymmetrischer Verbindungen

Auch asymmetrische (polare) Verbindungen können elektrophil an Alkene addiert werden. Dabei entstehen 2 Produkte.

A_E von Chlorwasserstoff an Propen:

① $\text{C}=\overset{\bullet}{\text{C}}-\overset{\bullet}{\text{C}}-\text{C}$ - Da HCl bereits polarisiert ist, fällt die Heterolyse besonders leicht.



Zwei Produkte entstehen, da beide C-Atome der Doppelbindung angegriffen werden.
s. Markownikow-Regel

Sauer katalysierte Hydrierung von Propen:

Da Wasser ein beschränktes Nukleophil (in Form von O^{2-}) darstellt, läuft die

Reaktion in saurer Umgebung ab. Eine Heterolyse ist nicht notwendig bzw.

erfolgt mit einem Hydroniumion: H_3O^+ Das Proton übernimmt den elektrophilen

angriff (das Carbokation ist nun ausreichend elektrophil), die + Ladung geht dabei auf den Sauerstoff über:
② $\text{C}=\overset{\bullet}{\text{C}}-\overset{\bullet}{\text{C}}-\text{C}$ - ③ $\text{C}-\overset{\bullet}{\text{C}}-\overset{\bullet}{\text{C}}-\text{C}$ - (das Wasserstoffatom ist stark polarisiert)

② $\text{C}=\overset{\bullet}{\text{C}}-\overset{\bullet}{\text{C}}-\text{C}$ - ③ $\text{C}-\overset{\bullet}{\text{C}}-\overset{\bullet}{\text{C}}-\text{C}$ - In Anschluss wird das Kation deprotoniert und

ein Alkohol, 2-Propanol, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ entstanden: $\text{C}-\overset{\bullet}{\text{C}}-\overset{\bullet}{\text{C}}-\text{C} + \text{H}_3\text{O}^+$ H^+ wird als

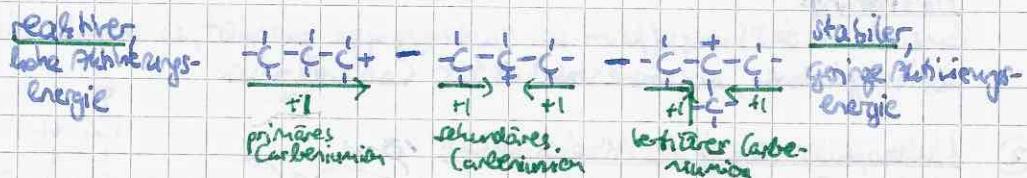
Katalysator, da es sowohl Elektrolyt als auch Reduktant ist.

6.4.2 Markownikow-Regel

Bei der asymmetrischen elektrophilen Addition entstehen zwei isomere Produkte (z.B. 1-Chlorpropan und 2-Chlorpropan). Das Verhältnis, in dem diese Stoffe entstehen, wird (ähnlich wie bei der radikalischen Substitution) durch unterschiedliche Stabilitäten bestimmt.

Es entsteht bevorzugt der Stoff, dessen Zwischenstufe (Carbenium- oder Bromonium-Ion) stabiler / energieärmer / weniger Aktivierungsenergie ist bzw. benötigt. Man betrachtet also die Stabilität von Carbeniumionen.

Hier wird, wie bei Alkyrradikalen, das Ion durch zusätzliche Alkylgruppen stabilisiert, da elektronenschießende +I-Effekte die positive Ladung abschwächen:



Da bei n-Propan das sekundäre Carbeniumion stabiler ist als das primäre und damit weniger Aktivierungsenergie benötigt, wird mehr 2-Chlorpropan entstehen als 1-Chlorpropan, oder, bei der Hydrierung, mehr Propan-2-ol als Propan-1-ol.

In vielen Fällen gilt die verallgemeinerte Markownikow-Regel:

Bei der Anlagerung von Halogenwasserstoffen an asymmetrische Alkene wird (gilt auch für Wasser) das Wasserstoffatom immer an das bereits wasserstoffreichere Kohlenstoffatom gebunden, oder kurz: „Wer hat, dem wird gegeben.“ (mit 25, 29)
(Die Regel gilt nicht, falls andere überlagerte +I- oder M-Effekte wie durch eine Carboxygruppe auftreten.)

Damit beschreibt die Markownikow-Regel eine Anwendung des Prinzips der Regioselektivität.

In wässrigen Lösungen können neben den erwarteten Produkten auch Reaktionen mit den Teilchen H_2O , OH^- , H_3O^+ stattfinden, diese sind allerdings sehr unwahrscheinlich (geriges Überprodukt). Falls weitere Teilchen, z.B. Na^+ / Cl^- gelöst sind, können diese u. U. für den elektrophilen (Na^+) oder den nukleophilen (Cl^-) Angriff in Frage kommen und es entstehen weitere Produkte.

6.5 Additions-Eliminierungsmechanismus

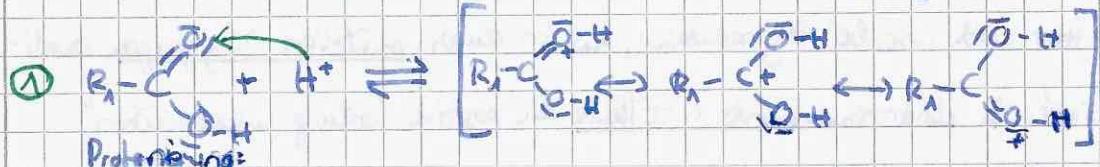
Der Additions-Eliminierungsmechanismus stellt eine Kontaktionsreaktion bzw. eine Hydrolysereaktion dar.

6.5.1 Reaktionsmechanismus der sauer katalysierten Veresterung

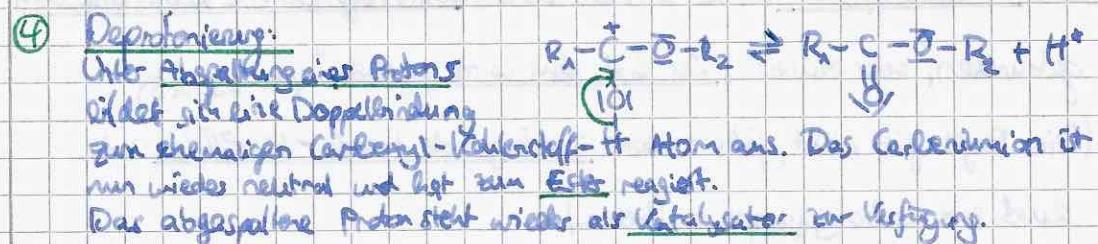
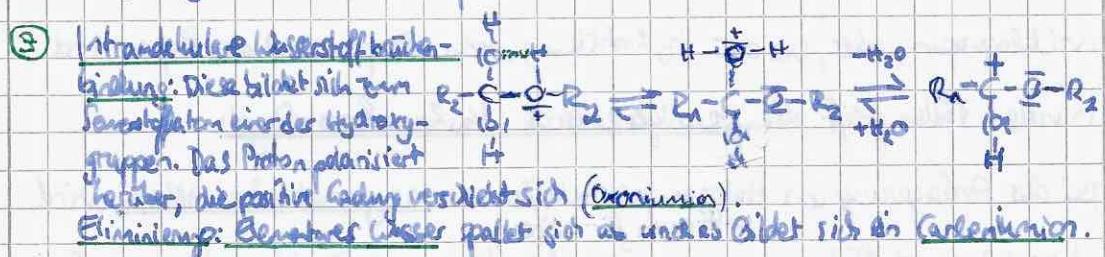
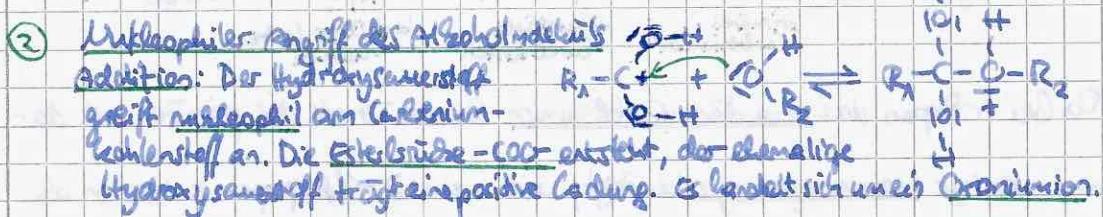
In saurer Lösung reagieren Carbonsäuren mit Alkoholen zu Ethern in einer Reichweiterichtsreaktion: $\text{Carbonsäure} + \text{Alkohol} \xrightleftharpoons{\text{H}^+} \text{Ester} + \text{Wasser}$

Die Hinreaktion heißt (sauer/sauer katalysierte) Veresterung/EsterSynthese.

Die Rückreaktion heißt sauer/katalysierte Esterspaltung/Esterhydrolyse.



Zunächst wird das Sauerstoffatom der Carbonylgruppe protoniert, es entsteht ein positiv geladenes, weniger stabiles Carbeniumion.



Zeitgleich findet der Veresterungsmechanismus in umgekehrter Reihenfolge statt, es findet also eine sauer katalysierte Esterhydrolyse statt (denn es handelt sich um eine Reichweiterichtreaktion). Die Reaktion kann also nach dem Prinzip von Le Chatelier beeinflusst werden.

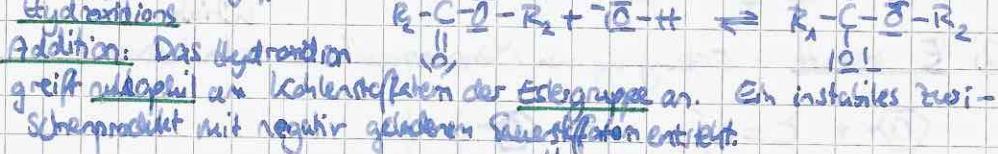
6.5.2 Reaktionsmechanismus der Verseifung

Während Ester in saurer Lösung zur entsprechenden Carbonsäure und Alkohol Hydrolysiert, verläuft die Reaktion in alkalischen Milien (also in Anwesenheit von Hydroxidionen) anders: Ester + Hydronium \rightarrow Carboxylat + Alkohol

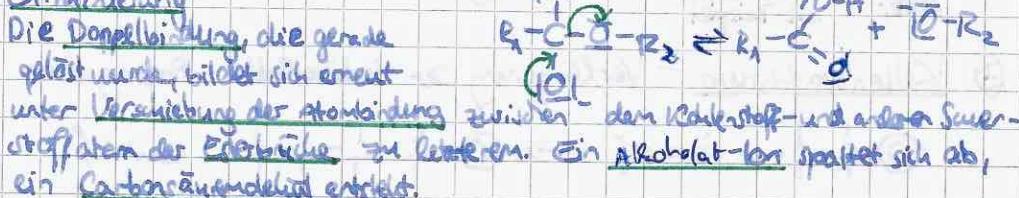
Es entsteht ein Carboxylat sowie ein Alkoholmolekül. Diese Reaktion wird Verseifung oder alkalische / basische Esterhydrolyse genannt.

Auch der Additions-Eliminierungsmechanismus verläuft anders:

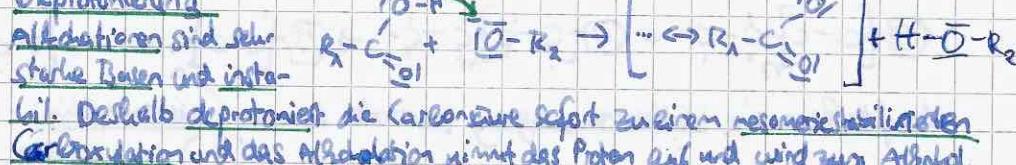
① Nukleophiler Angriff des Hydroxions



② Eliminierung



③ Deprotonierung



Aufgrund der starken Basizität ist der letzte Schritt irreversibel und damit auch die gesamte Reaktion.

Übersicht zu Verseifung und Veresterung:

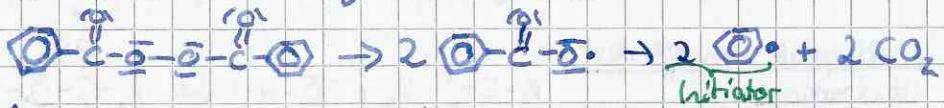
Milieu	Rückreaktion	Reaktion
sauer	umgekehrte Rückreaktion \Rightarrow Veresterung, saure Esterhydrolyse	Carbonsäure + Alkohol \rightleftharpoons Ester + Wasser \Rightarrow Veresterung, saure Esterhydrolyse
alkalisch/ basisch	(irreversibel)	Ester + Hydronium \rightarrow Carboxylat + Alkohol \Rightarrow Verseifung, alkalische/basische Esterhydrolyse

6.6 Reaktionsmechanismus der radikalischen Polymerisation

Bei der Polymerisation reagieren unstabile Monomere in einer Kettenreaktion zu linearen Polymeren. Es bilden sich meist Thermoplaste. Neben der radikalischen gibt es auch die anionische und kationische Polymerisation.

① Erzeugung von Startradikalen

Als Radikalstarters kommt oft D,IBenzoylperoxid zum Einsatz, welches sich beim Erwärmen zu Phenylradikalen zerlegt.



② Kettenstart - Erzeugung von Monomerradikalen - Initiation



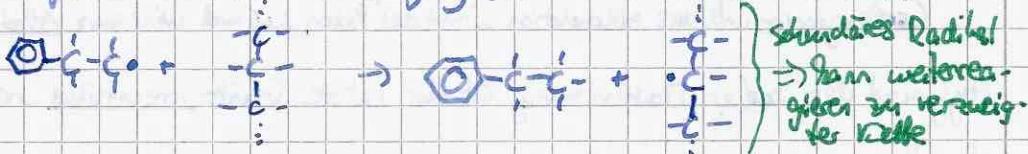
③ Kettenwachstum - Verlängerung der Radikalskette - Propagation



④ Kettenabbruch - Vernichtung von Radikalen - Termination - Rekombination



Ebenfalls kann die Kettenverzweigung zu tunken kommen (Verzweigung):



Die Kettenlänge der auf diese Weise erzeugten Polymere nennt man Polymerisationsgrad. Durch Manipulation der Reaktionsbedingungen (z.B. Druck) können unterschiedliche Polymerisations- und Verzweigungsgrade erreicht werden.

6.6.1 Weitere Polymerisationen

Bei der Polycondensations werden Monomere mit mindestens zwei funktionellen Gruppen unter Abspaltung von H_2O , HCl o.Ä. addiert. Bei einer Poly- \Rightarrow hydroxyethano-Ketogruppe addition wird ein H_2O abgespalten, Wasserstoff wird intramolekular übertragen.

Polycondensations sind: Die Verknüpfung von Aminosäuren zu (Poly-)Peptiden, Uro- zu Polysacchariden und z.B. die Reaktion von Propandiol und Perkondensat zu Polyester.



Allgemein führen bifunktionelle Monome zu Thermoplasten und trifunktionelle zu Diisopropäten.

III.

Donator-Akzeptor-Konzept

1. Redoxreaktionen (Reduktions-Oxidations-Reaktionen)

Redoxreaktionen sind Elektronenübertragungsreaktionen.

Sie bestehen aus zwei Teilreaktionen: Der Elektronenabgabe (Oxidation), und der Elektronenaufnahme (Reduktion).

Der Elektronen abgebende Stoff wird Elektrodonator oder Reduktionsmittel genannt, da er am anderen Stoff die Reduktion bewirkt.

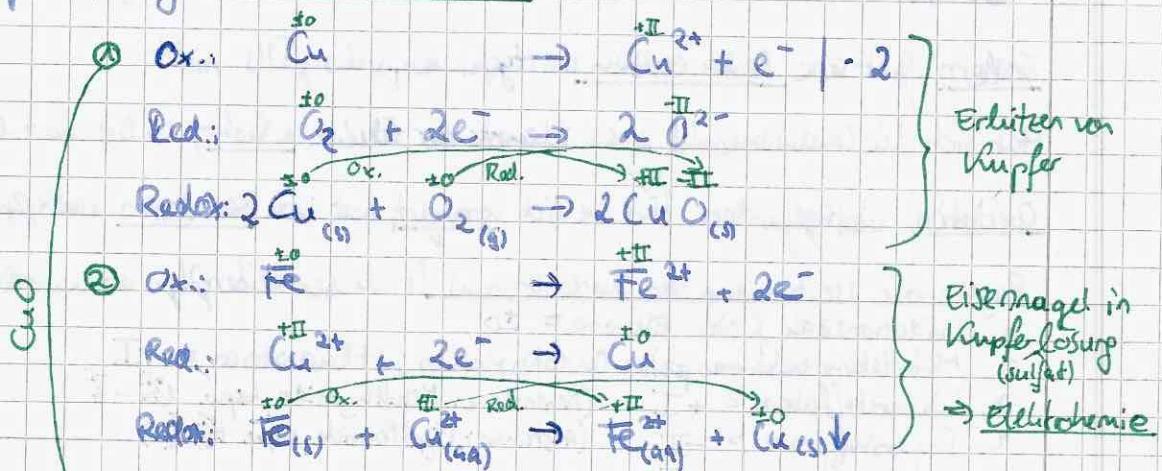
Der Elektronen aufnehmende Stoff wird Elektroacceptor oder Oxidationsmittel genannt, da er am anderen Stoff die Oxidation bewirkt.

Redoxreaktionen sind Donator-Acceptorreaktionen.

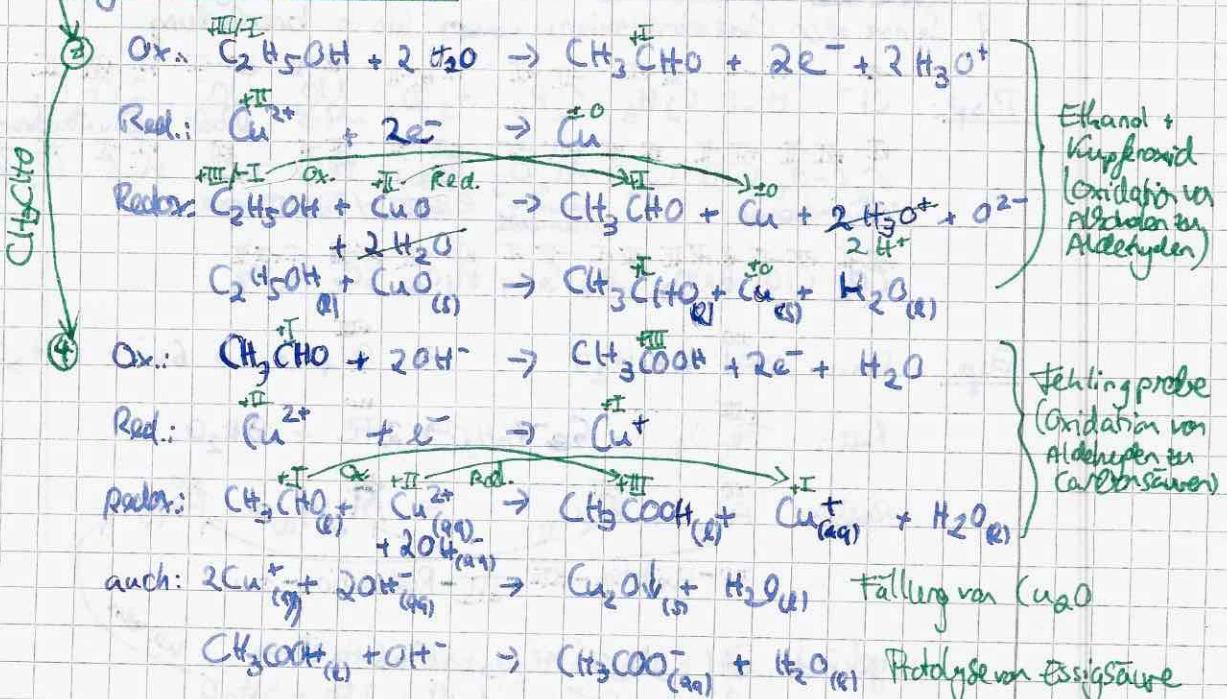
Eine Redoxreaktion kann immer durch eine Summeleichung sowie

zwei Teilgleichungen (Oxidation und Reduktion) dargestellt werden.

Bsp.: Anorganische Redoxreaktionen:



Organische Redoxreaktionen:



1.1 Bestimmung von Oxidationszahlen

Die Oxidationszahl gibt die Ionenladung eines Atoms innerhalb einer Molekül- oder Ionenverbindung an, die vorliegen würde, wenn diese Verbindung aus einatomigen Ionen bestehen würde. Sie wird in römischen Ziffern angegeben: $-I \pm 0 + I$

Um Oxidationszahlen in einer Verbindung zu bestimmen, werden kovalente Bindungen formal heterolytisch gespalten und die Bindungsselektoren dem elektro-negativeren Bindungspartner zugeordnet; bei gleichen Atomen wird eine formale homolytische Spaltung durchgeführt. Mit der Oxidationszahl beschreibt man die formelle Elektronendichte um ein Atom, sie dient u.a. dem stöchiometrischen Ausgleich von Redoxreaktionen. (Mit der tatsächlichen Elektronendichte hat sie nichts zu tun!)

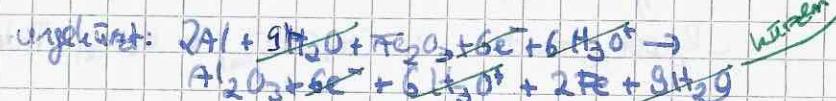
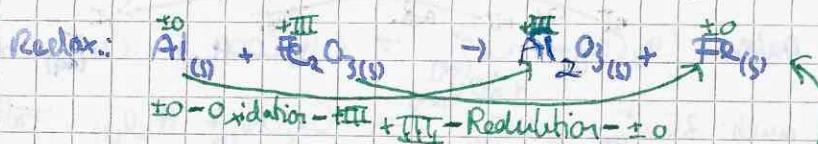
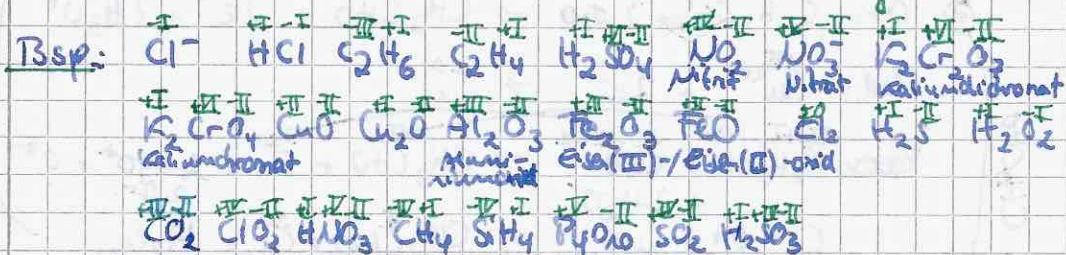
Sie dienen ebenfalls dem Erkennen des Reaktionstyps:

Wenn sich Oxidationszahlen der an einer chemischen Reaktion beteiligten Elemente ändern, hat eine Redoxreaktion stattgefunden, andernfalls nicht.

Hat sich die Oxidationszahl eines Elements der Familie erhöht, so hat dort eine Oxidation stattgefunden. Hat sie sich verringert, hat eine Reduktion stattgefunden.

Regeln zur Bestimmung der Oxidationszahl (in dieser Reihenfolge anzuwenden):

1. Oxidationszahl freier Elemente = ±0
2. Metallatome besitzen positive Oxidationszahlen; Fluoratom = $-I$
3. Wasserstoffatom = $+I$ (Ausnahme: Metallhydride, bspw. $\text{Li}^+ - \text{H}^-$)
4. Sauerstoffatom = $-II$ (Ausnahme: (Hy) Peroxide, bspw. $\text{H}_2\text{O}_2^{\pm}$)
5. Halogenatome = $-I$
6. Summe aller Oxidationszahlen in einer neutralen Verbindung = ± 0
7. Summe aller Oxidationszahlen in einem Ion = Ionenladung

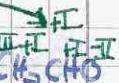
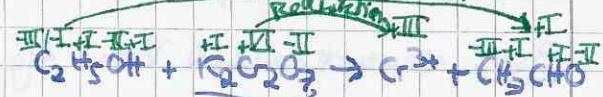


1.2 Aufstellen komplexer Redoxgleichungen

Sind Edukte und Produkte einer Redoxreaktion in Form einer unvollständigen Redoxgleichung gegeben, kann daraus die vollständige Reihung rekonstruiert werden.

Reaktionsgleichung aufstellen am Beispiel des Alkohol-Tests: Oxidation Reduktion

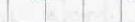
- ① Unvollständige Reaktionsgleichung aufstellen und Oxidationszahlen bestimmen, Ox/Red identifizieren



Änderung der Oxidationszahlen



$\text{I} \rightarrow \text{II} \Rightarrow 2$



$\text{II} \rightarrow \text{III} \Rightarrow -3$

- ② Teilgleichungen aufstellen

- ③ Änderung der Oxidationszahlen durch Elektroden ausgleichen



Cadenzdifferenz -2



-8 $\Rightarrow +6$

- ④ Gadenzdifferenzen zwischen Edukt- und Produktseite ausgleichen:

- in saurer Milie: H_3O^+

- in basischen Milie: OH^-

- falls unbekannt: H_3O^+



- ⑤ So mit Weiterelektroden ergänzen, dass die Stöchiometrie stimmt



- ⑥ Die Elektrodenzahl zum kleinsten gemeinsamen Vielfachen umformen



- ⑦ Die gesamtgleichung durch Addition der Edukt- und Produktseite aufstellen



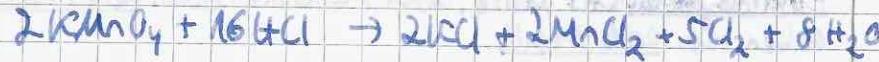
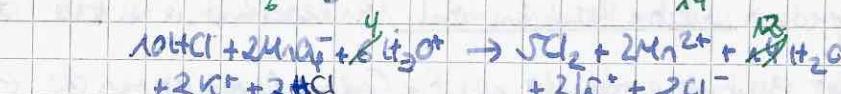
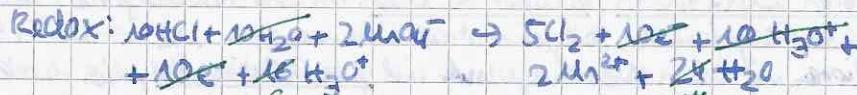
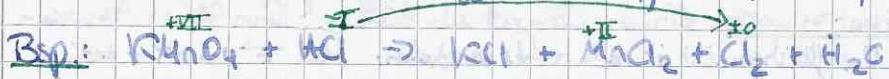
- ⑧ ggf. Begleitreaktionen addieren, je nach Reaktion können diese auch weggelassen werden



- ⑨ Überschüssige Teilchen säzen und brennen als Verbindungsgruppe schreiben



- Siehe: <http://www.willstaetter-gymnasium.de/faecher/chemie/lernprogramm-redox.html>



1.3 Elektrochemie

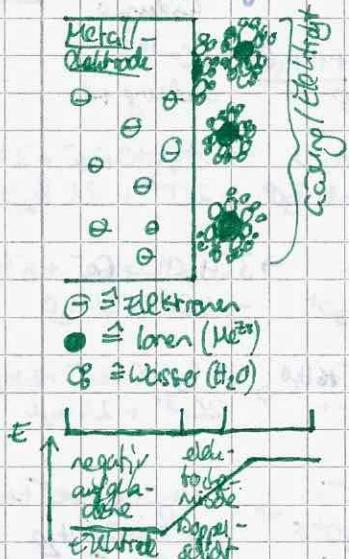
1.3.1 Korrespondierende Redoxpaare

Als Korrespondierender Redoxpaar bezeichnet man die oxidierte und die reduzierte Form eines Redoxsystems (Metall und Metallion oder Nichtmetall und Nichtmetallion).

Bsp.: reduzierte/oxidierte Form Mg/Mg^{2+} Cu/Cu^{2+} Fe/Fe^{2+} $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$
 $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^{4+}$ $2\text{Br}^{-}/\text{Br}_2$ $2\text{F}^{-}/\text{F}_2$

1.3.2 Elektrochemisches Gleichgewicht

Taucht man eine Metallelektrode in eine wässrige Lösung dieser Metallionen, stellt sich ein elektrochemisches Gleichgewicht / Elektrodengleichgewicht / Redoxgleichgewicht ein.



Oxidation / Lösegewinnung:

Metallatome gehen in Lösung und werden hydratisiert, Elektronen bleib in der Elektrode zurück: $\text{Me} \rightarrow \text{Me}^{2+} + 2e^-$

Nach und nach lädt sich die Elektrode durch die überschüssigen Elektronen negativ gegenüber dem Elektrolyt auf.
 Es kommt zur Reduktion / Abscheidungsreaktion:
 $\text{Me}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Me}$

Dies geschieht da die negativ geladene Elektrode die Ionen nun anzieht und diese an der Elektrodenoberfläche reduziert werden. Eine elektrochemische Doppelschicht entsteht.

Nach und nach stellt sich ein Gleichgewicht ein:
 $\text{Me} \rightleftharpoons \text{Me}^{2+} + 2e^-$
 Lösung / Ox. \rightleftharpoons Abscheidung / Red.

Die Lage des Gleichgewichts ist abhängig von - für jedes korrespondierende Redoxpaar individuellen - Abscheidungsdruk und Lösungsdruk.

Lösungsdruk: Das Bestreben eines Metalls, in Lösung zu gehen / Elektronen abzugeben/wandeln zu werden. Ein hoher Lösungsdruk bedeutet einen kleinen Abscheidungsdruk. Das Gleichgewicht ist nach rechts verschoben: $\text{Me} \rightleftharpoons \text{Me}^{2+} + 2e^-$. Metalle mit hohem Lösungsdruk sind gute Reduktionsmittel, die Ionen sind dementsprechend schlechte Oxidationsmittel. Man bezeichnet sie als werte Metalle.

Abscheidungsdruk: Das Bestreben von Metallionen, sich an der Elektrode abzuscheiden / Elektronen aufzunehmen / reduziert zu werden. Ein hoher Abscheidungsdruk bedeutet einen kleinen Lösungsdruk. Das Gleichgewicht ist nach links verschoben: $\text{Me} \rightleftharpoons \text{Me}^{2+} + 2e^-$. Metallionen mit hohem Abscheidungsdruk sind gute Oxidationsmittel, die Metallatome sind dementsprechend schlechte Reduktionsmittel. Man bezeichnet sie als unwerte Metalle.

Die in der Elektrode entstehende negative Ladung bezeichnet man als Elektrodenpotenzial. Dieses ist höher, je weiter das Gleichgewicht nach rechts verschoben ist. Metalle mit hohem Lösungsdruk, also werte Metalle, haben ein positives/negatives Elektrodenpotenzial als Metalle, deren Metallionen einen hohen Abscheidungsdruk haben, also unwerte Metalle.

1.3.2.1 Redoxgleichgewichte

Je nach Phasen gibt es unterschiedliche Typen von Redoxgleichgewichten homogenen Redoxpaare:

- Heterogene Redoxgleichgewichte bestehen aus mehreren Phasen und haben dementsprechend eine Phasengrenze, an der sich eine elektrochemische Doppelschicht bildet. Das können bspw. unterschiedliche Aggregatzustände sein.
Bsp.: Tertiäre Metallelektrode in flüssigem Elektolyt (Me/Me^{2+})
- Homogene Redoxgleichgewichte bestehen aus einer Phase. Oft sind das verschiedene, aber alle gelöste Ionen. Unter Umständen muss eine Kontaktelektrode (Elektrode, die nicht oder kaum reagiert) eingesetzt werden.
Bsp.: Metallionen unterschiedlichen Standardabreustandes ($\text{Me}^{2+}/\text{Me}^+$) wie $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$
Standardwasserstoffelektrode mit einer platinisierten Platin-Elektrode

Auch in homogenen Redoxgleichgewichten stellen sich elektrochemische Gleichgewichte ein, diese können nur weniger anschaulich und nicht mit den Tafelgrafen, Gesetz- und Abscheidungsdrücke dargestellt werden.

1.3.3 Elektrochemische Spannungsreihe

Man kann das Elektrodenpotential von homogenen Redoxpaaren bestimmen,

indem man experimentell die Spannung zwischen ihnen und einer Bezugselektrode,

i. A. die Standardwasserstoffelektrode, misst. (s. folgende Seite)

Wählt man die Redoxpaare nach ihrem Elektrodenpotential geordnet auf, erhält man eine Redox- oder elektrochemische Spannungsreihe, die angibt, wie adol oder wedel die Stoffe sind sowie Aussagen über Cösung- und Abscheidungsdrücke macht:

Anzahl: Red./Ox. Elektrodenpotential

Li: stärkstes Reduktionsmittel, der starkeste Lösung- druck	Li/Li^+	-2,92	Es nimmt ab: - Elektrodenpotential
Ca: schwächeres Reduktionsmittel, der schwächerer Lö- sungdruck	Mg/Mg^{2+}	-2,36	- Oxidierbarkeit der reduzierten Form
Ca: schwächeres Reduktionsmittel, der schwächerer Lö- sungdruck	Fe/Fe^{2+}	-0,41	- reduziert Form
Ca: schwächeres Reduktionsmittel, der schwächerer Lö- sungdruck	H_2/H^{2+}	0,00	- Reduktionsvermögen der reduzierten Form
Ca: schwächeres Reduktionsmittel, der schwächerer Lö- sungdruck	Cu/Cu^{2+}	0,35	- Cösungdruck
Ca: schwächeres Reduktionsmittel, der schwächerer Lö- sungdruck	$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	0,77	
Ca: schwächeres Reduktionsmittel, der schwächerer Lö- sungdruck	Hg/Hg^+	0,80	\Rightarrow die Stoffe werden eher, die reduzierten Formen weniger oxi- diert
Ca: schwächeres Reduktionsmittel, der schwächerer Lö- sungdruck	Br^-/Br^2	1,07	
Ca: schwächeres Reduktionsmittel, der schwächerer Lö- sungdruck	$\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^{4+}$	1,46	Formen weniger oxi- diert
Ca: schwächeres Reduktionsmittel, der schwächerer Lö- sungdruck	$\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0$	2,87	dierbar

↑ Es nimmt ab:
 - Reduktionsvermögen der oxidier-
ten Form
 - Oxidationsvermögen der oxidier-
ten Form
 - Abscheidungsdruk
 \Rightarrow die Stoffe werden wedel,
 die reduzierten Formen adol
 oxidierbar, das Potenzial
 nimmt zu

Man erkennt, dass in dieser Reihe Kalium am besten Elektronen abgibt (da

die Elektrode sehr stark aufgeladen wäre) und Fluor am besten Elektronen akzeptiert (die Elektrode wäre kaum geladen). Man spricht auch

von einem Elektronendruck von Kalium zu Fluor.

1.3.4 Galvanische Elemente

Die Spannungsreihe gibt Auskunft über die Stärke eines Redoxpaares als Reduktionsmittel (Donator) bzw. als Oxidationsmittel (Akzeptor). Eine Reaktion kann jedoch nur stattfinden, wenn ein entsprechender Reaktionspartner vorhanden ist. Dazu kombiniert man zwei Redoxpaare, genannt Halbzellen / Elemente, zu einer galvanischen Zelle / einem galvanischen Element.

Bsp.: Das Daniell-Element ist eine Kombination der Kupfer- und Zink-Halbzellen Cu/Cu^{2+} und Zn/Zn^{2+} . Dabei hat die Halbzelle mit dem größeren Lösungssdruck / niedrigerem Abscheidungssdruck / negativeren Elektrodenpotential die Rolle der Donatorhalbzelle, die anode ist die Akzeptorhalbzelle. $V_{\text{eff}}^{\circ}(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = -0,76 < V_{\text{eff}}^{\circ}(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) = 0,35$ Aufgrund des Lösungssdrucks findet an der Donatorhalbzelle die Oxidation statt: $\text{Zn}_{(\text{s})} \rightarrow \text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+} + 2e^-$

Die dabei freigesetzten Elektronen bewegen an der Akzeptorhalbzelle die Reduktion: $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}_{(\text{s})}$

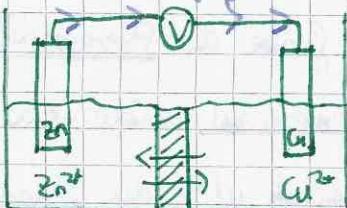
Bei galvanischen Elementen müssen Oxidation und Reduktion immer getrennt voneinander ablaufen. Dazu verbindet man die Elektroden mit einem Draht, der den Elektronenaustausch ermöglicht. Um zu verhindern, dass die in der Lösung enthaltenen Ionen mit der jeweils anderen Elektrode im Rahmen des Redoxgleichgewichtes reagieren ($\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$ bzw. $\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Zn}$), dann würde nämlich kein Strom durch den Draht fließen, verwendet man eine Elektrolyt- / Salzhülle / ein Diaphragma. Es dient dazu, dass Stromkreis einerseits durch Ionen austausch verhindern, andererseits über die beschleunigten Reaktionen zu verhindern. Außerdem erhält es in Konzentrationszellen das \Rightarrow „Kurzschluss“ Konzentrationsgefälle aufrecht (s. folgende Seiten).

Das Diaphragma verhindert einen Kurzschluss, bei dem die Redoxvorgänge direkt an den Elektroden ablaufen, die den Weg über die Hülle verhindern.

Der Ort der Oxidation wird Anode, der Ort der Reduktion Kathode genannt. Aufgrund des Elektronentausches ist die Anode der Minuspole und die Kathode der Pol eines galvanischen Elementes.

Daraus ergibt sich die folgende Versuchsanordnung:

Bsp.:



Anode (links): $Zn_{(s)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^-$
Kathode (rechts): $Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Cu_{(s)}$

In Laufe der Zeit nimmt die Zinkionenkonzentration links zu, die des Kupfers rechts ab. Damit beide Halbzellen elektrisch neutral bleiben, finden Ionenbewegungen durch das Diaphragma statt z.B.

z.B. Zn^{2+} und $SO_4^{2-} \Rightarrow$ Ausgleich des Konzentrationsgradienten (passiver Transport)

Gleichgewicht beim galvanischen Element

Während der Zellreaktion eines galvanischen Elements oxidieren verflüchtigte Zinkatome - die Elektrode wird kleiner, die Konzentration der Atome nimmt zu. Um das elektrochemische Gleichgewicht, nun $Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e^-$, wieder ins Gleichgewicht zu bringen, verschiebt es sich genauso wie Chatelier in Richtung Reduktion: $Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e^-$. Auch an der Kathode stellt sich zunehmend ein neues Gleichgewicht von



Die Zellreaktion kommt dann zum Stillstand, wenn beide Gewichte sich eingesetzt haben (die Oxidations- und Reduktionsstärke gleich groß sind). Dann kann es keine Spannung mehr zwischen den beiden Halbzellen geben. Zu Beginn der Zellreaktion lautet diese also: $Zn + Cu^{2+} \xrightarrow{\text{Zt}} Zn^{2+} \cdot Cu$. Sobald sie den Gleichgewichtszustand erreicht hat, fließt kein Strom mehr.

Energetik

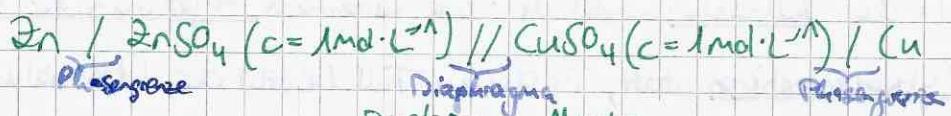
In galvanischen Elementen läuft die Reduktion freiwillig oder exogen ab (die Daniell-Zelle hat das größere Elektrospotential).

In Elektrolysezellen läuft die Reaktion nur ab, wenn sie erzeugt wird (endogen).

Zelldiagramme

Zelldiagramme stellen die Versuchsanordnung galvanischer Zellen dar:

Bsp.: Daniell-Element



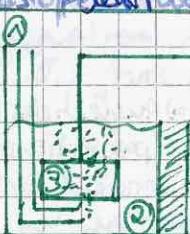
Phasengrenze Phasengrenze
Diaphragma Diaphragma
Donator-Akzeptor-System

Allgemein folgen sie dem Schema Halbzelle // Halbzelle, wobei die anionen-
reichen Formen dem Diaphragma zugewandt und bei allen gelösten Stoffen die
Konzentrationsangabe ergänzt wird. Begefeiern nicht vergessen!

1.3.4.1 Bestimmung von Standardelektrodenpotenzialen

Da die Spannung als relative physikalische Größe der Potenzialdifferenz definiert ist, kann kein absolutes Elektrodenpotential ermittelt werden.

Stattdessen bedeutet man sich über Wiszugsspannung, i.e.g. die Standardwasserstoffelektrode:



① Wasserstoffgas bei Normdruck ($p(H_2) = 1013 \text{ hPa}$)

② Sauerwössrige Lösung ($c = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $\text{pH} = 0$)

③ Platin-Elektrode als Reftelektrode
Standardtemperatur ($T = 298 \text{ K} = 25^\circ \text{C}$)

Misst man nur die Spannung zwischen einem Halbelement und der Standard-Wasserstoff-Elektrode, erhält man das Standardelektrodenpotential oder Standardpotential dieser Halbzelle. positiver Vorsichen: $H_2/H_3O^+ // \dots$
negatives Vorsichen: $\dots // H_3O^+/H_2$
Es hat das Formelzeichen U_{f}° .

Das Standardelektrodenpotential der Standardwasserstoffzelle ist: $U_{\text{f}}^{\circ}(H_2/2H^+) = 0$

1.3.4.2 Konzentrationszellen

Konzentrationszellen oder -elemente sind galvanische Zellen, in denen dasselbe Halbelement, allerdings in unterschiedlicher Konzentration vorliegt.

Bsp.: $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}(c=0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) // \text{Cu}^{2+}(c=1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})/\text{Cu}$

Dabei ist die Zelle mit der verdünnten Lösung die Doxatorzelle / Anode.

In der Zellreaktion findet dann eine zunehmende Angleichung der Elektrolytkonzentrationen statt, in diesem Fall besteht der Potenzialunterschied der beiden Halbzellen aufgrund des Konzentrationsgefälles.

Folglich sind galvanische Zellen abhängig von der Elektrolytkonzentration, sind also Konzentrationsabhängige Gleichgewichte nach Le Chatelier.

Es gibt auch galvanische Zellen, in denen sich sowohl die Halbzellen als auch die Elektrolytkonzentration unterscheiden.

1.3.4.3 Berechnung von Zellspannungen

Sind die Elektrolytkonzentrationen gleich, kann die Zellspannung aus den tabellierten Standardelektrodenpotenzialen berechnet werden:

$$\underbrace{U}_{\text{Zellspannung}} = U_{\text{H}}^{\circ} (\text{Akzeptorhalbzelle}) - U_{\text{H}}^{\circ} (\text{Donatorhalbzelle})$$

Red. / Anode / Pluspol
 Oxid. / Kathode / Minuspol

Bsp.: Daniell-Element: $U = U_{\text{H}}^{\circ} (\text{Cu/Cu}^{2+}) - U_{\text{H}}^{\circ} (\text{Zn/Zn}^{2+})$

$$= 0,35 \text{ V} - (-0,76 \text{ V}) = 1,11 \text{ V}$$

Unterscheiden sich die Elektrolytkonzentrationen voneinander, kommt die Nernst-Gleichung zum Einsatz, die die Konzentrationsabhängigkeit des Elektrodenpotenzials beschreibt:

$$U_{\text{H}} (\text{Red./Ox.}) = U_{\text{H}}^{\circ} (\text{Red./Ox.}) + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{c(\text{Ox.})}{c(\text{Red.})}$$

spezielles Elektrodenpotential

Red. $\hat{=}$ reduzierte Form
 Ox. $\hat{=}$ oxidative Form
 R $\hat{=}$ universelle gaskonstante
 T $\hat{=}$ Temperatur
 z $\hat{=}$ Anzahl übertragener Elektronen
 F $\hat{=}$ Faraday-Konstante

Durch Umformung erhält man die vereinfachte Nernst-Gleichung für 25°C: $U_{\text{H}} (\text{Red./Ox.}) = U_{\text{H}}^{\circ} (\text{Red./Ox.}) + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \cdot \lg \frac{c(\text{Ox.})}{c(\text{Red.})}$

Falls sich die reduzierte Form im festen Aggregatzustand befindet, also z.B. Bei Metallhalbzellen, ist der Nenner im Gleichthamus = 1 und es gilt:

$$U_{\text{H}} (\text{Me/Me}^{2+}) = U_{\text{H}}^{\circ} (\text{Me/Me}^{2+}) + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \cdot \lg \{ c(\text{Me}^{2+}) \}$$

Bsp.: $\text{Zn/Zn}^{2+} (10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) // \text{Pb}^{2+} (10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) / \text{Pb}$

$$U_{\text{H}} (\text{Zn/Zn}^{2+}) = U_{\text{H}}^{\circ} (\text{Zn/Zn}^{2+}) + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \cdot \lg \{ 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \} \approx -0,878 \text{ V} \quad \text{Donatorzelle}$$

$$U_{\text{H}} (\text{Pb/Pb}^{2+}) = U_{\text{H}}^{\circ} (\text{Pb/Pb}^{2+}) + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \cdot \lg \{ 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \} \approx -0,155 \text{ V} \quad \text{Akzeptorzelle}$$

$$U = U_{\text{H}} (\text{Pb/Pb}^{2+}) - U_{\text{H}} (\text{Zn/Zn}^{2+}) \approx 0,7185 \text{ V}$$

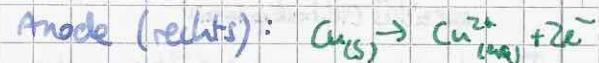
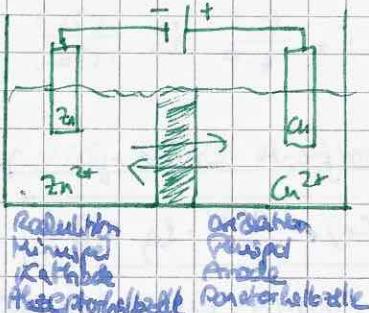
1.3.5 Elektrolysezellen

Elektrolysezellen ähneln im Außenbau galvanischen Zellen, liefern jedoch keinen Strom, da es keine exogenen ablaufende Redoxreaktionen gibt.
- freiwillig

Statt dessen versorgt man die Elektrolysezelle aktiv mit Strom und damit elektrische Energie, wodurch man eine endogenen ablaufende Redoxreaktion erzeugt.

Da die Zellreaktion galvanischer Zellen freiwillig und unter Stromabgabe abläuft, stellt die durch Stromzuführung erzeugte Redoxreaktion die Umkehrreaktion der galvanischen Zellen dar. Dabei laufen alle in der galvanischen Zelle stattfindenden Vorgänge umgekehrt ab.

Bsp.:



Kupfer wird oxidiert (die Kupfertonnen konzentrierlich hinunter); Zink wird reduziert (die Elektrode vergrößert sich, Zinkhart).

Die Gleichstromquelle führt am Minuspol (Kathode) Elektronen zu. Gleichzeitig herrscht am Pluspol (Anode) ein Elektronenmangel. Da sich die Zinkatome einen geringen Abscheidungs- und die Kupferatome einen geringen Siedepunkt haben, werden sie, um die elektrische Neutralität der Zelle zu wahren, zur Reaktion gezwungen. Diese Vorgänge entsprechen den umgekehrten Vorgängen im elektrochemischen Gleichgewicht.

Gießen mehrere Kationen vor, so werden zunächst die mit dem positiveren Elektrodenpotential / dem größeren Abscheidungsdurch reduziert.

Gießen mehrere Anionen vor, so werden zunächst die mit dem negativeren Elektrodenpotential / dem höheren Abscheidungsdurch oxidiert.

(Aufgrund des Diaphragmas ist das oben nicht der Fall.)

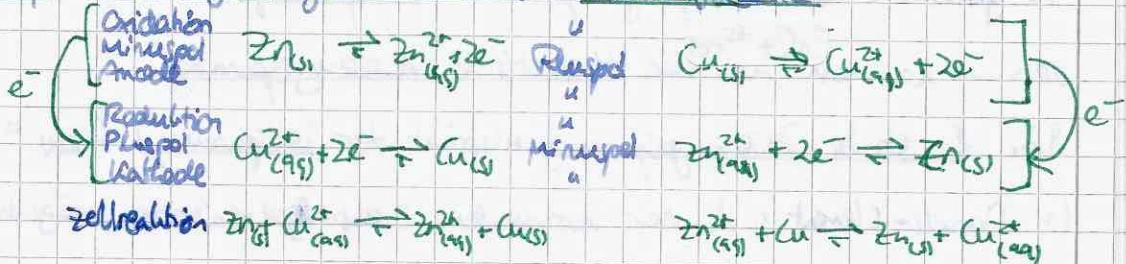
Ist eine galvanische Zelle im Gleichgewicht $\text{Zn}_{(\text{s})} + \text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}_{(\text{s})} + \text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+}$

und liefert keine Spannung mehr, oder auch während sich das Gleichgewicht der Zellreaktion nach einstellt (eine Spannung fließt), ...

bzw. die Teilchen reagieren s., dass der Kationenstrom gleichmäßig kontrahiert.

so kann man diese Reaktion durch Anlegen einer Spannung wieder auf die Seite der Elektrode verschieben (Anfangszustand der galvanisierten Zelle): $\text{Zn}_{(s)} + \text{Cu}^{2+}_{(aq)} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}_{(aq)} + \text{Cu}_{(s)}$.

Bsp.: Zu Beginn: Salvaniische Zelle Elektrolysezelle



Zu Beginn laufen Oxidation und Reduktion in beiden Zellen verstärkt ab. Im Laufe der Zeit „stabilisiert“ sich das Gleichgewicht in der galvanischen Zelle (s. vorherige Seiten) zu $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$. Die Elektrolysezelle tut dies nicht, die Reaktion läuft, bis keine Oxidations- und Reduktionsmittel mit der angelegten Spannung mehr oxidiert/reduziert werden können (s. unten).

Beendet man die Elektrolyse, lässt die Halbzellen jedoch verbunden, fließt man einen Strom – das Gleichgewicht stellt sich in Form des galvanischen Elements erneut ein und ein Strom fließt.

In der Praxis verwendet man die Elektrolyse zur Analyse (=Zerlegung) von Salzen (z.B. Chlorat-Balzert-Elektrolyse) und zur Umladung von galvanischen Elementen (=„Aufladung“) von mobilen Spannungsquellen.

Merkgrüte zu galvanischen und Elektrolysezellen:

Galvanische Zellen

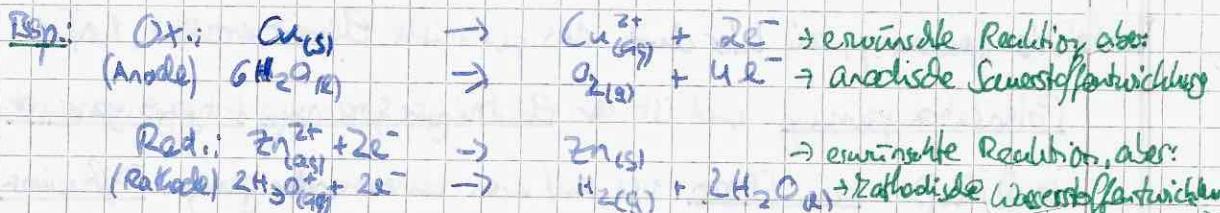
Oxidation }
Mittelpunkt } Oma macht alles freiwillig
Anode } (= erogen).

Elektrolysezellen

Opa muss man bei sei-
ner Tochter zwinge-
n (= endogen).

1.3.5.1 Theoretische Zersetzungsspannung

In Elektrolysezellen kombinieren mehrere Reaktionen, in wässrigen Elektrolyten kommt es z.B. immer zur Reaktion des Ionenproduktes, d.h. von H_2O^+ , Ott und H₂O an Kathode bzw. Anode. So sind für die Elektrolyse des Daniell-Elements folgende Reaktionen möglich:



Dazu kommen noch wtl. Lösungsumgänge an Elektroden. (der nicht kein Daniell-Element)

Legt man an ein Daniell-Element unterschiedlich hohe Spannungen an, so laufen auch unterschiedliche Reaktionen ab.

Damit eine Elektrolysereaktion ablaufen kann, muss mindestens die in der galvanischen Zelle erzeugten freigesetzte Zellspannung eingesetzt werden – das nennt man die theoretische Zersetzungsspannung.

Die theoretische Zersetzungsspannung entspricht der Zellspannung: $U_{ZT} = U$

In Daniell-Element sind vier verschiedene Elektrolysereaktionen möglich:

$$\text{Exp.: } U_{ZT}(\text{Cu/Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = U(\text{Zn} / \text{Zn}^{2+} / \text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = 0,35 \text{ V} - (-0,76 \text{ V}) = 1,11 \text{ V}$$

$$U_{ZT}(\text{Cu/Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}/\text{H}_2^*) = U(\text{H}_2 / 2\text{H}_3\text{O}^+ / \text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = 0,35 \text{ V} - 0,00 \text{ V} = 0,35 \text{ V}$$

$$U_{ZT}(2\text{H}_3\text{O}^+/\text{O}_2^*/\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = U(\text{Zn} / \text{Zn}^{2+} / \text{O}_2 / 2\text{H}_2\text{O}^*) = 1,23 \text{ V} - (-0,76 \text{ V}) = 1,99 \text{ V}$$

$$U_{ZT}(2\text{H}_3\text{O}^+/\text{O}_2^*/\text{Zn}^{2+}/\text{H}_2^*) = U(\text{H}_2 / 2\text{H}_3\text{O}^+ / \text{O}_2 / 2\text{H}_2\text{O}^*) = 1,23 \text{ V} - 0,00 \text{ V} = 1,23 \text{ V}$$

* bei $p\text{H} = 0$, sonst Berechnung mit der Nernst-Gleichung!

Mit diesen Informationen kann man nun gezielt dafür sorgen, dass bestimmte Reaktionen in der Elektrolysezelle ablaufen. Will man z.B. die „normale“ Zink-Kupfer-Reaktion, legt man >1,11V an. Will man, dass nur Wasserstoff und Kupfervon entstehen, wählt man >0,35V.

Alle Reaktionen mit niedrigeren Zersetzungsspannungen als der gerade angelegten laufen ebenfalls ab, will man also Sauerstoff mit >1,99V entziehen lassen, entstehen auch die anderen Produkte (Wasserstoff und Zink sowie Kupfervon).

1.3.5.2 Polarisationsspannung und Diffusionsstrom

Legt man an eine Elektrolysezelle eine Spannung an, die geringer ist als die „theoretische Zersetzungsspannung“ (Sunkel), entstehen durch kleine Mengen der Reaktionsprodukte. Diese werden jedoch von der Elektrode absorbiert, wodurch diese sich elektrisch aufladen: Ein galvanisches Element entsteht. Man kann auch sagen, dass die Elektrolyse zwar abläuft, die Produkte jedoch sofort im Rahmen der galvanischen Zelle zurückgeworfen werden – in der Bilanz fließt kein Strom.

Die Spannung, die hier durch das galvanische Element entsteht, heißt Polarisationsspannung und ist die Elektrolysespannung entgegengesetzt. Es fließt kein Strom bis auf einen zunehmenden geringen Diffusionsstrom, der ebenfalls durch Adsorptionsvorgänge zustande kommt.

1.7.5.3 Zersetzung- und Überspannung

Experimentell stellt man fest, dass die theoretischen Zersetzungsspannungen meistens nicht ausreichen um die Elektrolyse in Gang zu bringen (man misst nur einen geringen Diffusionsstrom), sondern dass die Spannung zusätzlich erhöht werden muss.

Diese Spannung heißt Überspannung und ist von vielen Faktoren abhängig, vor allem vom abzuscheidenden Stoff und vom Elektrodenmaterial. auch Druck, Temperatur etc.

Sie kommt z.B. dadurch zustande, dass bestimmte Elektroden eigene elektrochemische Gleichgewichte haben (dafür verwendet man auch möglichst neue Elektroden).

In Addition zur theoretischen Zersetzungsspannung ergibt die Überspannung (aus Tabellen zu entnehmen) die (praktische) Zersetzungsspannung:

$$U_z = U + U^*$$

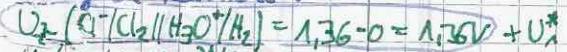
Zersetzungsspannung zellspannung Überspannung

Überspannungen müssen berücksichtigt werden, denn durch sie verändert sich mitunter die Reduktrate. Gerade Sauerstoff hat an platinierter Platin-Elektrode eine hohe Überspannung. (Ist keine Überspannung angeben, vernachlässigt man diese in der Regel.)

Esp.: Kupfer(II)-chlorid-Elektrolyse



Folgende Reaktionen:



Hässt man hier die Reaktion $2\text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{\text{G}} + \text{Cl}_{\text{2G}}$ mit etwas mehr als 1,36V ablaufen (die Überspannung ist hier gering), erwartet man ebenfalls, dass Kupfer und Sauerstoff entstehen, da diese eine geringere (kleinere) Zersetzungsspannung haben.

Tatsächlich entsteht allerdings kein Sauerstoff. Damit Sauerstoff entsteht, muss man die Spannung über 1,36V hinaus erhöhen:

$$U_z(\text{Sauerstoff}) > 1,36 \text{ V}$$

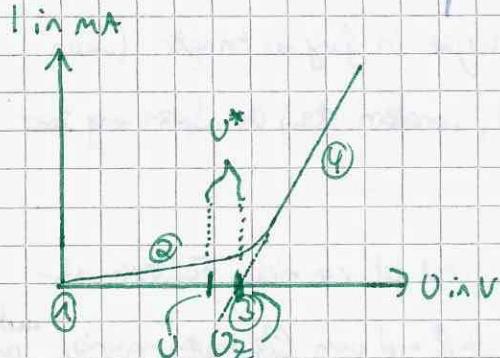
$$U_z = U + U^*, \text{ also: } U + U^* > 1,36 \text{ V}$$

$$1,23 \text{ V} + U^* > 1,36 \text{ V}$$

$$U^* > 0,13 \text{ V}$$

Falls kein Sauerstoff entsteht, muss dessen Überspannung folglich mindestens 0,13V betragen.

Die Zusammenhänge zwischen angewandter Spannung und gemessenen Strom stellt man in einer Strom-Spannungskurve dar.



- ① Die geringe Strommenge wird durch die gegenläufige Polarisationsspannung verursacht.
- ② Diffusionsstrom
- ③ Verlängert man die Gerade ④ nach unten/rechts, bildet der Schnittpunkt mit der $-x$ -Achse die (praktische) Zersetzungsspannung.

Wenn man die Zersetzungsspannung bestimmt und ist die theoretische Zersetzungsspannung (die Zellspannung) bekannt, kann man die Durchgangsspannung berechnen:

$$U^* = U_2 - U$$

Berücksichtigt man Überspannungen zum Berechnen von Zersetzungsspannungen, errechnet sich die Zersetzungsspannung wie folgt:

AhZ. $\stackrel{?}{=}$
Anz. der bei galv. $\Rightarrow U_2 = (U_{\text{H}}^{\circ}(\text{AhZ.}) + U^*(\text{AhZ.})) - (U_{\text{H}}^{\circ}(\text{Don.}) + U^*(\text{Don.}))$

Elektrot.

Don. $\stackrel{?}{=}$ Donator
Reaktion: Wasserstoff und Chlor entstehen. $U_2 = ?$

<u>Überspannungen</u>	Platinierter Platin: Cr_2HCl	$\text{U}_{\text{H}}^{\circ}$	
		$U^*(\text{H}_2) = -0,05 \text{ V}$	$U^*(\text{Cl}_2) = 0,026 \text{ V}$
	Platin: $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$	$0,0 \text{ V}$	$0,0 \text{ V}$
	Blattplatin: $2\text{H}_2 + 2\text{Cl}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	$-0,4 \text{ V}$	$-0,4 \text{ V}$
	$U^*(\text{H}_2) = -0,35 \text{ V}$		
	$U^*(\text{Cl}_2) = 0,054 \text{ V}$		
	Graphit: $\text{U}^*(\text{H}_2) = -0,05 \text{ V}$		
	$U^*(\text{Cl}_2) = 0,25 \text{ V}$		

Da Wasserstoff und Chlor entstehen, werden die anderen Reaktionen hier nicht betrachtet. (Diese finden danach statt!)

Platinierter Platin: $U_2 = (1,36 \text{ V} + 0,026 \text{ V}) - (-0,1 \text{ V} + -0,05 \text{ V}) = 1,44 \text{ V}$

Blattplatin: $U_2 = (1,36 \text{ V} + 0,054 \text{ V}) - (-0 \text{ V} + -0,35 \text{ V}) = 1,76 \text{ V}$

Graphit: $U_2 = (1,36 \text{ V} + 0,25 \text{ V}) - (-0 \text{ V} + -0,5 \text{ V}) = 2,58 \text{ V}$

1.3.5.4 Technische Elektrolysen

Kupfer-Raffination

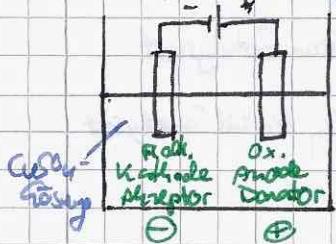
Rohkupfer hat einen Reinheitsgrad von $\approx 99\%$ und enthält unreine Metalle

wie Zink und blei sowie edle Metalle wie Silber und Gold.

Durch elektrolytische Raffination gewinnt man reineres ($99,8\%$?)

Elektrolytkupfer sowie die im Rohkupfer enthaltenen weiteren Metalle.

Versuchsanordnung:

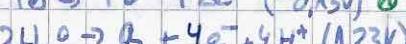


Am Minuspol, der Kathode, scheidet sich reines Kupfer ab und die Elektrode wird größer.

Am Pluspol, der Anode, sedimentiert edelmetallhaltiger Anodenschlamm; die Anode löst sich auf.

$$U_Z = 0,3 \text{ V}$$

Mögliche Reaktionen:



$$(U_A^{\circ})$$

$$\text{Radd.}$$



$$(U_A^{\circ})$$



$$U_H^{\circ} > 0,35 \text{ V}$$

⇒ Zur Elektrolyse des Kupfers ist theoretisch keine Spannung erforderlich:

$$U_Z = 0,35 \text{ V} - 0,35 \text{ V} = 0 \text{ V}.$$

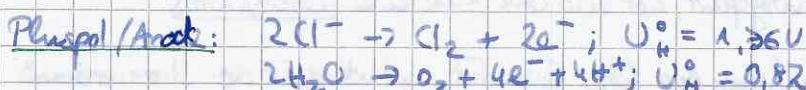
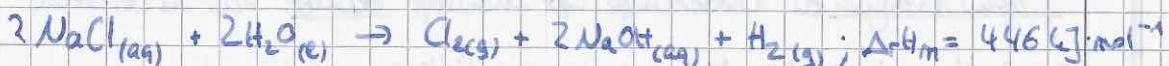
Werdings muss das zunehmend entstehende Konzentrationsgefälle überwunden werden, weshalb man U_Z = 0,3 V wählt.

Unedle Metalle reagieren mit den Cu²⁺-Ionen der Lösung und gehen sofort in Lösung, auch ohne Elektrolyse (Zink und Blei (1)).

Edle Metalle reagieren nicht. Da das Kupfer allerdings reagiert, werden die edleren Metalle langsam aus der Elektrode „gelöst“ und sie sinken als Anoden-Schlamm zu Boden (Silber und Gold (2)).

Chloralkali-Elektrolyse

Bei dieser Elektrolyse werden die chemischen Grundstoffe Chlor und Metallkohle aus wässriger Steinsalzlösung gewonnen. Wasserstoff entsteht ebenfalls:



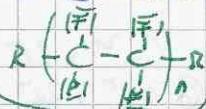
Bei U_Z = 1,23 V entstehen Wasserstoff und Sauerstoff (Elektrolyse des Wassers).

Um Chlor zur Elektrolyse zu bringen, müssen Überspannungsfälle genutzt werden. Es gibt drei gängige Verfahren: Das Membranverfahren, das Diaphragma-Verfahren und das Amalgamverfahren.

Membranverfahren

Dieses arbeitet mit einer Titananode und Nickelkathode. Titan katalysiert die Chlorabscheidung und erhöht die Überspannung des Sauerstoffs, Nickel katalysiert die Wasserstoffabscheidung.

Die eingesetzte NaCl-Lösung muss sorgfältig gereinigt werden, ebenfalls das entstandene Chlor.



Kennzeichnend ist die PTFE-Membran (Teflon), die die Reaktionsräume voneinander trennt, wodurch die gewonnene Natriumlauge eine hohe Qualität hat.

Das Verfahren ist umweltfreundlich und energiesparend.

Diaphragmaverfahren

Hier besteht das Diaphragma / die Membran aus Asbest, welcher gesundheitsschädigend ist und die Natriumlauge nicht rein halten kann. Zwar sind die Ansprüche an die Sole nicht sehr hoch, es ist dennoch keine simulielle Alternative.

Amalgamverfahren

Man verwendet die Schwefelkathode, an der aufgrund der hohen Überspannung, der basischen Lösung und der exothermen Redoxreaktion kein Wasserstoff, sondern Natrium in Form von Natriummangan ($\text{Na} \cdot \text{Hg}_2$) reduziert wird.

In einem zweiten Reaktionsschritt wird das Natriummangan mit Wasser unter Graphitkatalyse zu Natriumlauge und Wasserstoff zersetzt. Das verflüchtige Quecksilber wird zurückgeführt, hat also die Rolle eines Katalysators.

Die produzierten Stoffe haben eine hohe Qualität, allerdings ist der Stromverbrauch hoch, außerdem sind die Quecksilberemissionen sehr problematisch.

=> Mittlerweile setzt man in der Industrie vor allem auf das Membranverfahren.

Die Bewertung solcher Verfahren erfolgt unter Aspekten der Nachhaltigkeit: Wirtschaftlichkeit (Umweltfreundlichkeit, Sicherheit etc.).

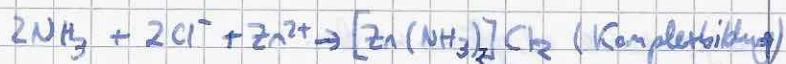
1.3.6 Mobile Spannungsquellen

Man unterscheidet Primär-, Sekundärelemente und Brennstoffzellen.

1.3.6.1 Primärelemente

Primärgitter können nach Entladung nicht wieder aufgeladen werden. Es handelt sich um gewöhnliche metallische Elemente, die aufgrund von Redoxreaktionen nicht zur Elektrolyse gebracht werden können. Man nennt sie auch Batterien. Gewöhnliche Batterien liefern eine Zellspannung von 1,5V.

Gesetzte-Batterie



Die Komplexbildung sorgt hier einheitliche Zinngitter gleich, wodurch das Redoxgleichgewicht nach rechts verschoben und die Zellspannung erhöht wird.

Alkali-Mangan-Batterie

Entspricht der Geckante-Batterie, allerdings wird Zinkpulpa verwendet, was die Oberfläche und damit höhere Entladestrom ermöglicht; außerdem befindet sich das Zinkpulpa inner und das Bromstangenisch außen.



Der Zinkkomplex, der hier entsteht ($\text{Zn}^{2+} + 4\text{OH}^- \rightarrow [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$), ist wasserlöslich und belastet nicht die Kontakte; dank des fehlenden Zinksbedarfs ist die Batterie auslaufsfähiger als das Geckante-Element.

1.3.6.2 Sekundärelemente

Sekundärzellen, Akkumulatoren oder einfach Akkus können nach dem Entladen durch die Umkehrung der Redoxvorgänge in Form der Elektrolyse wieder aufgeladen werden.

Da keine Redoxreaktionen stattfinden, die das Aufladen verhindern und die Zellspannung erhöhen, haben Akkus eine geringere Zellspannung als vergleichbare Batterien.

TBlei-Akumulator

Dieser Akku wird oft als Starterbatterie in Kraftfahrzeugen verwendet.

Die Anode ist aus Blei, die Kathode aus Bleidioxid, Elektrolyt ist wässrige Schwefelsäure. Anode: $Pb \rightarrow Pb^{2+} + 2e^-$



Es handelt sich um eine Sympoxygenationsreaktion:



1.3.6.3 Brennstoffzellen

Brennstoffzellen stellen galvanische Elemente dar, bei denen die Elektrizität kontinuierlich zugeführt und die Produkte entzogen werden. Es handelt sich um eine kontrollierte Verbrennung. Die Frage des Aufladens stellt sich nicht, da die Verbrennungsprodukte abgeführt werden.

Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzelle

Die Knallgaszelle beruht auf der Umsetzung des Elektrolyten von Wasser -

der Knallgasreaktion: $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$



Diese Brennstoffzelle ist umweltfreundlich, allerdings muss immer genug Wasserstoff vorhanden sein, der seinerseits auch synthetisiert werden muss.

Direktmethanol-Brennstoffzelle

Die DMFC (= Direkt Methanol Fuel Cell) beruht auf der Verbrennung von Methanol:



Aufgrund der CO₂-Emissionen ist sie kaum umweltfreundlich.

\Rightarrow Eine sogenannte PEM (= Proton Exchange Membrane) kommt oft bei solchen Brennstoffzellen zum Einsatz, um den Gastransport zu unterstützen.

Auch Inertelektroden sind üblich (z.B. Platinielektroden).

2. Säure-Base-Reaktionen

Säure-Base-Reaktionen sind Protonenübertragungsreaktionen.

Dabei überträgt ein Stoff ein oder mehrere Protonen H^+ an einen anderen Stoff. \Rightarrow Säure-Base-Theorie nach Brønsted
-Wasserstoffatome"

Der Protonen abgebende Stoff wird Säure oder Protonendonator genannt.

Der Protonen aufnehmende Stoff wird Base oder Protonenrezeptor genannt.

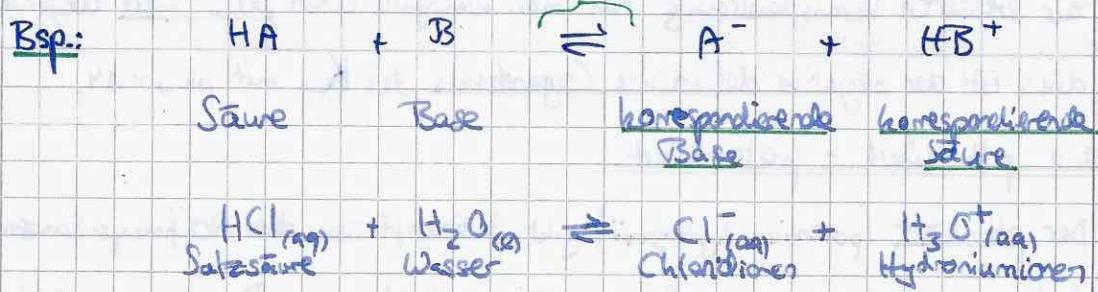
Lösungen, die viele sauer reagierende Teileien enthalten, heißen säure Lösungen. Lösungen, die viele basisch reagierende Teileien enthalten, heißen basische oder alkalische Lösungen.

Säure-Base-Reaktionen sind Donator-Akzeptorereaktionen.

2.1 Korrespondierende Säure-Base-Paare

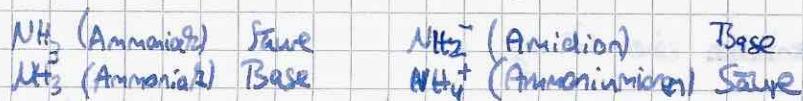
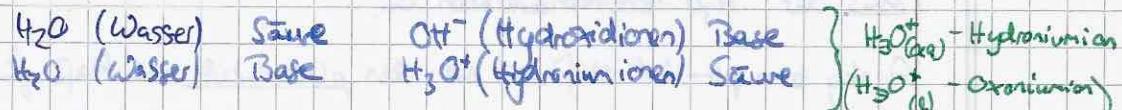
Jede Säure und jede Base hat eine korrespondierende Base bzw. Säure, die dann entsteht, wenn eine Protonenübertragungsreaktion oder Protonolyse stattfindet.

Protonen sind Leitungsmittlereaktionen



Manche Stoffe besitzen sowohl saure als auch basische Eigenschaften - sie können Protonen aufnehmen und abgeben. Man bezeichnet sie als Ampholyte.

Bsp.: Stoff... reagiert als ... zu ... eine korrespondierende...



2.2 Autoprotoolyse des Wassers - Ionenprodukt

Da es ein Ampholyt ist, kann Wasser mit sich selbst reagieren und dabei Protonen übertragen. Man spricht von einer Autoprotoolyse:



Es handelt sich um eine gleichgewichtsreaktion mit dem Massenverhältnisgleichungen:

$$K_c = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c^2(\text{H}_2\text{O})}$$

$c(\text{H}_2\text{O}): V(\text{H}_2\text{O}) = 1\text{ L} \Rightarrow M(\text{H}_2\text{O}) = 1000\text{ g}$
 $n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{1000\text{ g}}{18\text{ g/mol}} = 55,6\text{ mol}$
 $c(\text{H}_2\text{O}) = 55,6\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Für reines Wasser gelten die Werte: $c(\text{H}_3\text{O}^+) = c(\text{OH}^-) = 10^{-7}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Da $c(\text{H}_2\text{O})$ nahezu konstant bei der Reaktion bleibt, kann man es als konstanter Faktor betrachten: $K_c \cdot c^2(\text{H}_2\text{O}) = c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{OH}^-)$
 $\underline{K_w} = (10^{-7}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})^2 = 10^{-14}\text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$

Man bezeichnet dies als das Ionenprodukt des Wassers K_w .
(bei 25°C)

Zur besseren Veranschaulichung hat man ebenfalls einen pH-Wert definiert; dies ist der negative dekadische Logarithmus des K_w mit $\text{p}K_w = 14$.

2.3 pH-Wert - pOH-Wert

Der pH-Wert (potentium hydrogenii) gibt Aufkunft über die Stoffmengenkonzentration der in einer wässrigen Lösung gelösten H_3O^+ -Ionen. Damit wird gleichzeitig angegeben, wie sauer oder basisch eine Lösung ist.

Die pH-Skala reicht von 0 (stark sauer) bis 14 (stark basisch).

Mathematisch geschen stellt der pH-Wert den negativen dekadischen Logarithmus der H_3O^+ -Ionenkonzentration dar.

Analog zum pH-Wert definiert man den pOH-Wert als Maß für die OH^- -Ionenkonzentration einer Lösung.

Das Ionenprodukt verbindet die beiden Größen pH und pOH. Das Produkt der H_3O^+ - und OH^- -Konzentration entspricht dem K_w , folglich ist die Summe aus pH und pOH immer gleich $\text{p}K_w = 14$.

Mathematischer Überblick:

Ionenprodukt/pK_w-Wert

$$K_w = c(H_3O^+) \cdot c(OH^-) \\ = 10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot L^{-2}$$

$$pK_w = -\lg \{K_w\} \\ = 14$$

$$K_w = 10^{-pK_w} \\ \text{mol}^2 \cdot L^{-2}$$

pH-Wert

$$c(H_3O^+)$$

$$pH = -\lg \{c(H_3O^+)\}$$

$$c(H_3O^+) = \\ 10^{-pH} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

pOH-Wert

$$c(OH^-)$$

$$pOH = -\lg \{c(OH^-)\}$$

$$c(OH^-) = \\ 10^{-pOH} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

fürsäliche Größe

logarithmische Größe

{ } → Mengenlogaritmen
mittlere Größe

Zusammenhang:

$$c(H_3O^+) \cdot c(OH^-) = K_w$$

$$pH + pOH = pK_w = 14$$

} ist pH oder pOH gegeben,
kann die andere Größe
bestimmt werden

Bsp.: 2 Liter Wasser enthalten 0,2 mol H₃O⁺. Wie groß ist der pH-/pOH-Wert?

$$c(H_3O^+) = \frac{0,2 \text{ mol}}{2 \text{ L}} = 0,1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$pH = -\lg \{0,1 \text{ mol} \cdot L^{-1}\} = 1$$

$$pOH = pK_w - pH = 14 - 1 = 13$$

2.4 Stärke von Säuren und Basen

Starke Säuren und Basen protolysieren in Wasser (fest) vollständig (→). Schwache

Säuren und Basen protolysieren unvollständig – ein Gleichgewicht stellt sich ein (⇒). Maß für die Säure- und Basestärke ist die Säurekonstante K_a bzw. die Basenkonstante K_b.

Herleitung der Säure Konstante:



$$K_a = K_c \cdot c(H_2O) = \frac{c(A^-) \cdot c(H_3O^+)}{c(HA)} \quad \left. \right\} \text{säurespezifische Gleichgewichtskonstante K}_a$$

pK_a = −lg {K_a} Je größer K_a, desto stärker protolysiert die Säure, je kleiner pK_a, desto stärker protolysiert die Säure ebenfalls.

Herleitung der Basenkonstante:



$$K_b = K_c \cdot c(H_2O) = \frac{c(HB^+) \cdot c(OH^-)}{c(B)} \quad \left. \right\} \text{basenspezifische Gleichgewichtskonstante K}_b$$

pK_b = −lg {K_b} Je größer K_b, desto stärker die Base.

Zusammenhang: Je stärker die Säure, desto schwächer ihre konjuguierte Base. Je stärker die Base, desto schwächer ihre konjuguierte Säure.

$$\text{Dabei gilt: } K_w = K_s \cdot K_B = 10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$$

$$pK_w = pK_s + pK_B = 14$$

Die Einteilung starker und schwächerer Säuren und Basen:

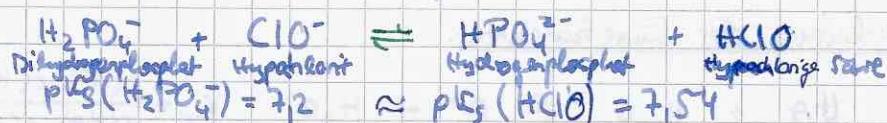
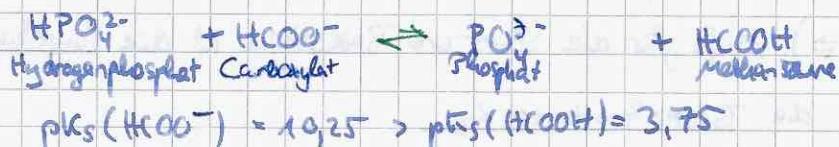
Säuren ↑	stark großer K_s	$< 1,74$	schwach mittelstark $-1,74 - 4$	> 4	Basen großer K_B
kleiner pK_s	schwach > 1		mittelstark $-1,74 - 4$	stark $< 1,74$	kleiner pK_B

Voraussetzung von Protonengleichgewichten:

Für die Reaktion $\text{HA} + \text{B} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{HB}^+$ gilt:

- falls $pK_s(\text{HA}) < pK_s(\text{HB}^+)$, ist HA eine stärkere Säure als HB^+ und das Gleichgewicht ist auf die Produktseite verschoben: \Rightarrow
- falls $pK_s(\text{HA}) > pK_s(\text{HB}^+)$, ist HB^+ stärker und das Gleichgewicht liegt auf der Ereaktionsseite: \Leftarrow

Man beachte auch die Pfeihalbwertsverlagerung nach Le Chatelier!



2.5 Berechnung von pH-Werten



Für starke Säuren gilt: $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

Man darf annehmen: $c(\text{H}_3\text{O}^+) \approx c_s(\text{HA})$
 $c(\text{HA}) \approx 0$

$$\text{Es folgt: } \text{pH} = -\lg \{c_0(\text{HA})\}$$

Für starke Basen gilt analog: $\text{B} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HB}^+ + \text{OH}^-$

$$\text{pOH} = -\lg \{c_0(\text{B})\}$$



Man darf annehmen: $c(\text{HA}) \approx c_0(\text{HA})$
(das Konz. Produkt bleibt unberücksichtigt) $c(\text{A}^-) \approx c(\text{H}_3\text{O}^+)$

$$K_s = \frac{c(\text{A}^-) \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{HA})} \approx \frac{c^2(\text{H}_3\text{O}^+)}{c_0(\text{HA})} \Rightarrow K_s \cdot c_0(\text{HA}) = c^2(\text{H}_3\text{O}^+) \\ c(\text{H}_3\text{O}^+) = \sqrt{K_s \cdot c_0(\text{HA})}$$

$$\text{pH} = -\lg \{c(\text{H}_3\text{O}^+)\} = -\lg \{\sqrt{K_s \cdot c_0(\text{HA})}\} = \frac{1}{2} (\text{p}K_s - \lg \{c_0(\text{HA})\})$$



$$c(\text{OH}^-) \approx c(\text{BH}^+)$$

$$\text{pOH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_b - \lg \{c_0(\text{B})\})$$

Mathematischer Überblick:

	starke ...	schwache ...
... Säure	$\text{pH} = -\lg \{c_0(\text{HA})\}$	$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_s - \lg \{c_0(\text{HA})\})$
... Base	$\text{pOH} = -\lg \{c_0(\text{B})\}$	$\text{pOH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_b - \lg \{c_0(\text{B})\})$

2.6 Puffersysteme

Unter einer Pufferlösung versteht man eine wässrige Lösung,

deren pH-Wert sich bei Zusatz nicht allzu großer Mengen

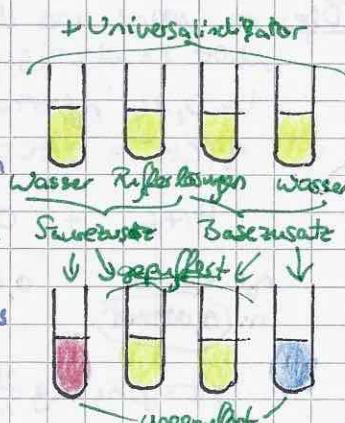
an Säuren oder Basen oder bei Verdünnung nur unver-

entlich ändert. Dadurch halten sie den pH-Wert des

Systems stabil. Geeignete Stoffe sind schwache Säure-

Base-Paare – diese können H_3O^+ -oder OH^- -Ionen binden oder „puffern“.

Bsp.: Essigsäure/Acetatpuffer ($\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$), Ammoniumchlorid/Ammoniak ($\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$)



Die Höhe der Säure-/Basenmenge, die gepuffert werden kann heißt Pufferkapazität und hängt von der Gesamtconzentration eingesetzten Puffers ab.

Quantitativ kann ein Puffersystem durch die Puffergleichung oder Henderson-Hasselbalch-Gleichung beschrieben werden.



Man darf annehmen:

$$c(\text{H}^+) \approx c_0(\text{H}^+)$$

$$c(\text{A}^-) \approx c_0(\text{A}^-)$$

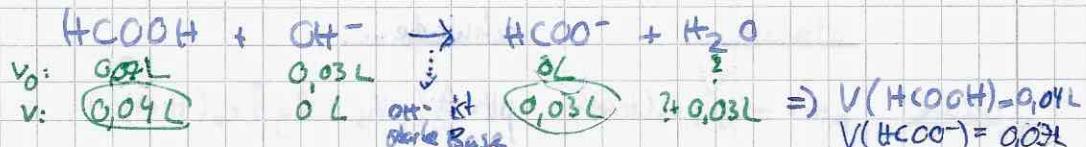
$$K_s = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} \Rightarrow c(\text{H}_3\text{O}^+) = K_s \cdot \frac{c(\text{HA})}{c(\text{A}^-)} \approx K_s \cdot \frac{c_0(\text{H}^+)}{c_0(\text{A}^-)}$$

Daraus folgt die Puffergleichung $\text{pH} = \text{pK}_s + \lg \frac{c_0(\text{A}^-)}{c_0(\text{HA})}$ für Puffersysteme aus schwachen Säure-Base-Paaren.

Für $c_0(\text{H}^+) = c_0(\text{A}^-)$ gilt $\text{pH} = \text{pK}_s$.

Es darf sich auch um Anfangs- oder Gleichgewichtskonzentrationen oder ein Stoffmengenverhältnis handeln! (dannen-)

Bsp.: Zu 70 mL Melkanionslösung ($\text{pK}_s = 3,65$) gibt man 30 mL NaOH-Lösung gleicher Konzentration. $\text{pH} = ?$

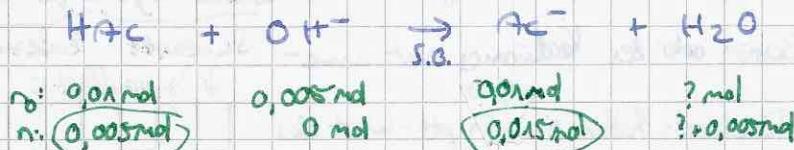


$$\text{pH} = \text{pK}_s + \lg \frac{V(\text{HCOO}^-)}{V(\text{HCOOH})} = 3,65 + \lg \frac{0,03\text{L}}{0,04\text{L}} = 3,53$$

Bsp.: Zu 100 mL eines $\text{H}_2\text{C}/\text{Ac}^-$ -Puffers mit $c(\text{H}_2\text{C}) = c(\text{Ac}^-) = 0,1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ werden 5 mL NaOH ($1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) gegeben. $\text{pH} = ?$

$$V = 0,1\text{ L} \quad n(\text{H}_2\text{C}) = n(\text{Ac}^-) = 0,1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \cdot 0,1\text{ L} = 0,01\text{ mol}$$

$$n(\text{OH}^-) = 0,005\text{ L} \cdot 1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = 0,005\text{ mol}$$



$$\text{pH} = \text{pK}_s + \lg \frac{n(\text{Ac}^-)}{n(\text{H}_2\text{C})} = 4,75 + \lg \frac{0,015\text{ mol}}{0,005\text{ mol}} = 5,23$$

2.6.1 Indikatoren

Bei Indikatoren handelt es sich um die Kombination einer schwachen farbigen

Säure mit einer schwachen farbigen Base. Die verursachte Farbe (In^-)

hängt vom Konzentrationsverhältnis der beiden Stoffe ab. Dieses wiederum

ist vom Protonengleichgewicht abhängig, das von pH-Wert beeinflusst wird.

Dadurch können Indikatoren als Erkennungsmerkmal für pH-Bereiche genutzt werden.

Sind die Konzentrationen gleich groß (1:1), liegt der pH-

Wert nahe am pK_s -Wert der Indikator-Säure und es kommt zu einem

charakteristischen Farbumschlag.

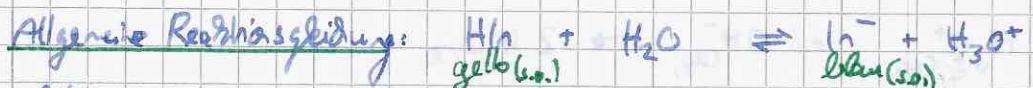
Da Indikatoren Puffersysteme sind, gilt die Puffergleichung.

Am Umschlagnpunkt ist $c(\text{HIn}) = c(\text{In}^-)$,

also $\text{pH} = \text{pK}_\text{a} + \log 1 = \text{pK}_\text{a}$. Das menschliche $\text{pH} \approx 7$

geht man den Umschlagnpunkt nicht exakt wahrnehmen,

deshalb gilt dort der Umschlagnbereich $\text{pH} = \text{pK}_\text{a} \pm 1$. Sucht man also einen Indikator für einen gegebenen pH-Wert, sollte man eine dazu passend starke Indikatorsäure wählen.



Gibt man Säure hinzu, pafft das System H_3O^+ -Ionen und $c(\text{HIn})$ nimmt zu bzw. $c(\text{In}^-)$ nimmt ab. Werden OH^- -Ionen gepafft, nimmt $c(\text{In}^-)$ zu und $c(\text{HIn})$ ab.

Man sollte nur wenige Tropfen Indikatorlösung hinzugeben, da die schwache Pufferwirkung nicht erwünscht ist und bei zu viel Indikator eine Veränderung des pH-Wertes verhindert - wenige Tropfen reichen aus, da die Farbe nur vom Konzentrationsverhältnis, aber nicht der Stoffmenge abhängt.

Universalindikatoren sind Gemische mehrerer Indikatoren, die mehrere Aktivitätsbereiche zulassen.

2.7 pH-Werte von Salzlösungen

Je nach Zusammensetzung des Salzes können wässrige Salzlösungen sauer, basisch oder neutral reagieren. Man betrachtet dazu die Stärke des Kations als Säure und die Stärke des Anions als Säure oder Base.

Reagieren beide Ionen etwa gleich stark sauer bzw. basisch oder neutral, ist die wässrige Lösung neutral.

Beisp:	NaCl (Natriumchlorid)	$\rightarrow \text{Na}^+ / \text{Cl}^-$
	NH_4Cl (Ammoniumchlorid)	$\rightarrow \text{NH}_4^+ / \text{Cl}^-$
	NaAc (Natriumacetat)	$\rightarrow \text{Na}^+ / \text{Ac}^-$
	NaHSO_4 (Natriumsulfatmonofatl)	$\rightarrow \text{Na}^+ / (\text{HSO}_4^-)$
	NH_4Ac (Ammoniumacetat)	$\rightarrow \text{NH}_4^+ / \text{Ac}^-$

Na^+ ist eine sehr schwache Säure Cl^- eine sehr schwache Base.
 NH_4^+ und Ac^- sind eine schwache Säure und eine schwache Base.
 HSO_4^- ist als Base sehr schwach, als Säure jedoch stark.

Salz:

	<u>Säure:</u>
NaCl	Na^+ - sehr schwach
NH_4Cl	NH_4^+ - schwach
NaAc	Na^+ - sehr schwach
NaHSO_4	$(\text{Na}^+) \text{HSO}_4^-$ - stark
NH_4Ac	NH_4^+ - schwach

Base:

Cl^- - sehr schwach	neutral
Cl^- - sehr schwach	sauer
Ac^- - schwach	basisch
HSO_4^- - sehr schwach	sauer
Ac^- - schwach	neutral

zu erwarten: tatsächlich:

$\text{pH} = 7$
$\text{pH} = 4$
$\text{pH} = 8$
$\text{pH} = 2$
$\text{pH} = 7$

2.8 Säure/Base-Titration

Die Titration ist ein messanalytisches Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Stoffmenge oder Konzentration einer Probelösung. Man setzt ein bekanntes Volumen der Probelösung mit unbekannter Konzentration ein und neutralisiert diese mit einer Maßlösung, deren Konzentration und Volumenverbrauch bekannt sind. Das Verfahren beruht auf der Neutralisationsreaktion:



Sobald die Probelösung vollständig durch das zugesetzte Titrermittel umgesetzt wurde, sie also vollständig neutralisiert wurde, ist der Äquivalenzpunkt erreicht, der zugleich Endpunkt der Titration ist.

Bei einer Titration entstehen Salzlösungen, so z.B. eine Natriumchlorid-Lösung bei der Titration von Salzsäure mit Natriumhydroxid. Die entstandene Salzlösung kann sauer oder basisch reagieren (muss aber nicht), sodass der Äquivalenzpunkt nicht mit dem Neutralpunkt ($\text{pH}=7$) übereinstimmen muss. Um den Äquivalenzpunkt zu identifizieren, gibt man eine zum Sätz passende Indikatorlösung hinzu.

Dsp.: $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{NaCl}$ ist neutral, also z.B. Tropfhyazinblau
 $\text{HCl} + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$ ist sauer, also z.B. Methylorange
 $\text{HAc} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaAc} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{NaAc}$ ist basisch, also z.B. Thymolblau

Am Äquivalenzpunkt gilt: $n(\text{zugegebene Säure/Base}) \overset{\cong}{=} \text{Titrermittel}$
 $= n_0(\text{Säure/Base in der Probelösung}) \overset{\cong}{=} \text{Titrand}$

Dsp.: $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow$ Am Äquivalenzpunkt gilt: $n(\text{NaOH}) = n_0(\text{HCl})$
man hat so viel NaOH zugesetzt, wie zu Beginn Salzsäure vorhanden war.

Auswertung einer Titration

Aufstellen der Reaktionsgleichung: $a \text{ Titrand} + b \text{ Titrermittel} \rightarrow \text{Salz} + \text{Wasser}$

Stoffmengenverhältnis ist $a:b: \frac{a}{b} \cdot n_0(\text{Titrand}) = \frac{1}{b} \cdot n(\text{Titrermittel})$

Konzentration berechnen: $\frac{a}{b} \cdot c(\text{Titrand}) \cdot V(\text{Titrand}) = \frac{1}{b} \cdot c(\text{Titrermittel}) \cdot V(\text{Titrermittel})$

$$\Rightarrow c_0(\text{Titrand}) = \frac{\frac{a}{b} \cdot c(\text{Titrermittel}) \cdot V(\text{Titrermittel})}{V_0(\text{Titrand})}$$

Bsp.: Bei der Titration von 25 mL Schwefelsäure erfolgte der Farbumschlag des Indikators Phenolphthalein nach Zugabe von 18,5 mL Natronlauge ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). Berechnen Sie die Konzentration der Schwefelsäure.

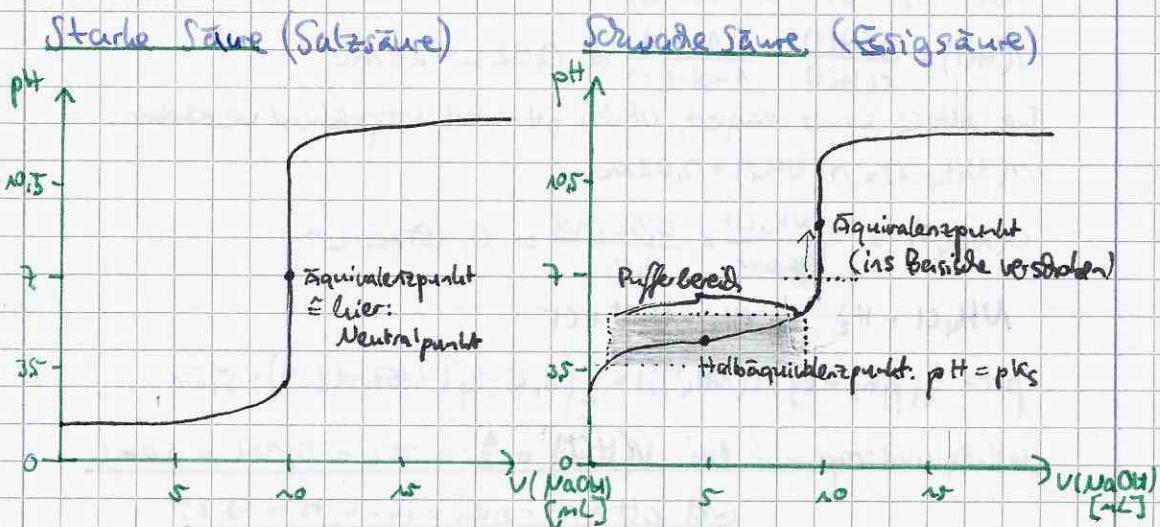
Titriermittel $\hat{=}$ Natronlauge $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $V(\text{NaOH}) = 0,0185 \text{ L}$
 Titrand $\hat{=}$ Schwefelsäure $V_0(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,025 \text{ L}$



$$c_0(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{\sum \cdot 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,0185 \text{ L}}{0,025 \text{ L}} = 0,037 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

2.8.1 Titrationskurven

Führt man eine Titration durch und trägt dabei die durch ein pH-Meter ermittelten pH-Werte gegen das zugegebene Volumen Titriermittel auf, erhält man eine Titrationskurve. Für unterschiedliche Säure-/Basentypen ergeben sich unterschiedliche Titrationsverläufe.



Am Äquivalenzpunkt ist die gesuchte Probenlösung neutralisiert. Da das entstandene Salz NaCl neutral reagiert, ist der Äquivalenzpunkt identisch mit dem Neutralpunkt.

Es gibt einen großen pH-Sprung in der Nähe des Äquivalenzpunktes. Um diesen zu erkennen, sollte man einen entsprechenden Wert wählen.

Die zusammen mit der schwachen Säure allmählich eine Pufferlösung bildet:



Sind HAc und Ac^- in gleichen Mengen vorhanden, ist die Pufferung am stärksten und die Steigung am geringsten. Gemäß der Puffergleichung ist an diesem Punkt der pH-Wert gleich dem pK_a -Wert: $\text{pH} = 7,75 + \lg 1 = 7,75$. Der Pufferbereich, in dem dieser gilt (die Pufferkapazität), beträgt $\text{pH} \pm 1$ um den Halbäquivalenzpunkt herum. Am Halbäquivalenzpunkt ist die Stärke der Probelösung umgesetzt. Dort gilt:

$$n(\text{NaOH}) = \frac{1}{2} n_0(\text{HAc}) \text{ sowie } n(\text{HAc}) = n(\text{Ac}^-).$$

Im Gegensatz zur starken Säure reagiert das entstehende Salz NaAc nicht neutral, sondern basisch – der Äquivalenzpunkt ist ins Basische verschoben.

Zudem gibt es bei der Hälfte der zugegebenen Lösung einen zweiten Wendepunkt, den Halbäquivalenzpunkt.

Dieser kommt dadurch zustande, dass eine schwache Säure im Zuge der Neutralisation zu einer schwachen Base reagiert,

die zusammen mit der schwachen Säure allmählich eine Pufferlösung bildet:

Bsp.: Zeichnen Sie die Titrationskurve für die Titration von 100 mL Ammoniak-Lösung ($c_0 = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) mit Salzsäure ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

⇒ zum Zeichnen benötigt man vier Punkte: Den Startpunkt, Halbäquivalenzpunkt (dem Ammoniak ist eine schwache Base mit $pK_B = 4,75$), Aquivalenzpunkt und Endpunkt (nicht zwingend erforderlich, aber praktisch).

Startpunkt bei $V(\text{HCl}) = 0$ und $\text{pH} = ?$



$$\text{pOH} = \frac{1}{2} (pK_B - \lg \{c_0(\text{NH}_3)\}) = \frac{1}{2} (4,75 - \lg \{0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\}) = 2,72$$

$$\text{pH} = pK_W - \text{pOH} = 14 - 2,72 = 11,28$$

Aquivalenzpunkt bei $V(\text{HCl}) = ?$ und $\text{pH} = ?$

Am Aquivalenzpunkt wurde Ammoniak vollständig umgesetzt:



$$n_0(\text{NH}_3) = c_0(\text{NH}_3) \cdot V_0(\text{NH}_3) = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,1 \text{ L} = 0,02 \text{ mol} = n(\text{HCl})$$

$$V(\text{HCl}) = \frac{n(\text{HCl})}{c(\text{HCl})} = \frac{0,02 \text{ mol}}{1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,02 \text{ L} = 20 \text{ mL}$$

Da NH_4Cl sauer reagiert, ist der pH-Wert entsprechend verschoben:

$$n(\text{NH}_4\text{Cl}) = n(\text{NH}_4^+) = 0,02 \text{ mol}$$

$$c(\text{NH}_4^+) = \frac{n(\text{NH}_4\text{Cl})}{V_{\text{gesamt}}} = \frac{0,02 \text{ mol}}{0,12 \text{ L}} = 0,167 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$



$$\text{pH} = \frac{1}{2} (pK_B - \lg \{c(\text{NH}_4^+)\}) = \frac{1}{2} (4,75 - \lg \{0,167 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\}) = 5,01$$

Halbäquivalenzpunkt bei $V(\text{HCl}) = \frac{1}{2} \cdot 0,02 \text{ L} = 0,01 \text{ L} = 10 \text{ mL}$

$$\text{und } \text{pH} = 14 - \text{pK}_B = 14 - 4,75 = 9,25$$

Endpunkt bspw. bei $V(\text{HCl}) = 30 \text{ mL}$ und $\text{pH} = ?$

Bei $V(\text{HCl}) = 20 \text{ mL}$ liegt eine normale Ammoniumchloridlösung mit $\text{pH} = 5,01$ vor, was jetzt durch Protolyse der Salzsäure weiter in den saureren Bereich verschoben wird: $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

$$\Delta V(\text{HCl}) = 0,01 \text{ L}; \Delta n(\text{HCl}) = 0,01 \text{ L} \cdot 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0,01 \text{ mol} = \Delta n(\text{H}_3\text{O}^+)$$

$$\Delta c(\text{H}_3\text{O}^+) = \frac{\Delta n(\text{H}_3\text{O}^+)}{V_{\text{gesamt}}} = \frac{0,01 \text{ mol}}{0,13 \text{ L}} = 0,077 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = 10 - 5,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} + 0,077 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ \text{folgt nichts genügt} \\ = 0,077 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

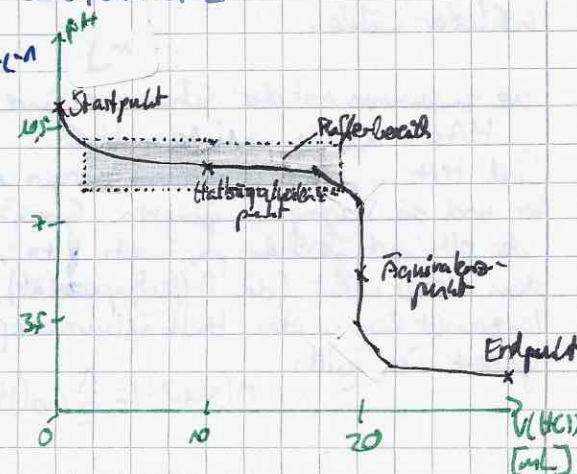
$$\text{pH} = -\lg \{0,077 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\} = 1,11$$

Startpunkt: $(0/11,28)$

Halbäquivalenzpunkt: $(10/9,25)$

Aquivalenzpunkt: $(20/5,01)$

Endpunkt: $(30/1,11)$



IV.

Gleichgewichts-Konzept

1. Reaktionsschwindigkeit - Kinetik

Stoffmengenkonzentration

Die Stoffmengenkonzentration c ist der Quotient aus der Stoffmenge n eines Stoffes X und dem Gesamtvolume der Lösung. Sie wird immer auf ein Mol des Stoffes X bezogen.

$$c(X) = \frac{n(X)}{V(\text{Lösung})} [\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}]$$

(Ein ähnliches Maß stellt die Massenkonzentration ρ $[\text{g} \cdot \text{L}^{-1}]$ dar. Die Summe aller Massenkonzentrationen in einer Lösung ergibt die Dichte ρ $[\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}]$ dieser Lösung, bei Feststoffen ist die Einheit i.d.R. $[\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}]$.)

Reaktionskinetik / Stoffumsatz

In der Reaktionskinetik werden die Gesetzmäßigkeiten zum zelligen Ablauf chemischer Reaktionen beschrieben. Dieser Ablauf wird u.a. daran erkennbar, dass Edukte verbraucht werden und Produkte in proportionaler Weise entstehen. Die Beziehung zwischen Eduktverbrauch und Produktzunahme wird als Stoffumsatz bezeichnet und in Form der Konzentrations- oder Stoffmengeänderung $\Delta c / \Delta t$ sichtbar.

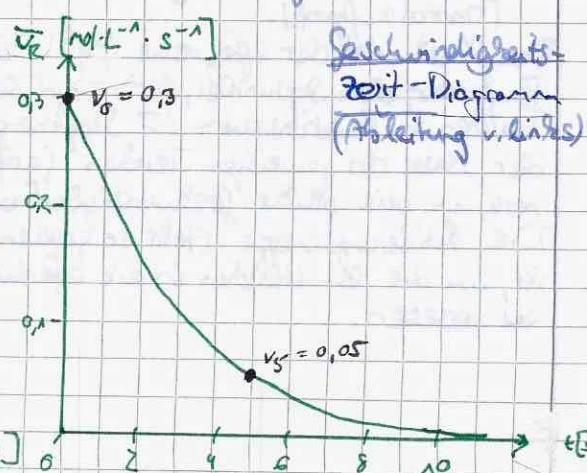
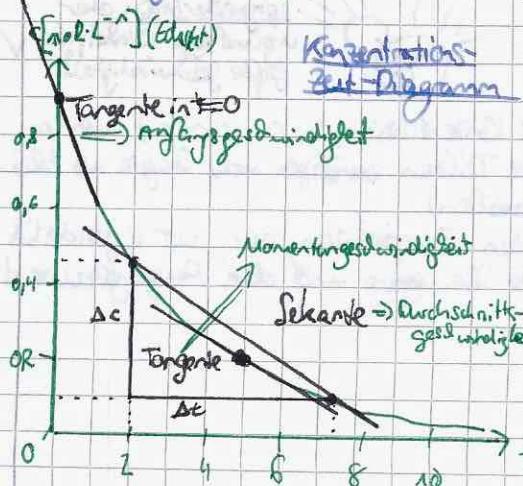
Reaktionsgeschwindigkeit

Betrachtet man den Stoffumsatz in Abhängigkeit von der Zeit, lässt sich die Geschwindigkeit einer Reaktion, die Reaktionsgeschwindigkeit v messen:

$$\overline{v}_R = \frac{\Delta c}{\Delta t} \left[\frac{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}{\text{min} \cdot \text{s}} \right]; \quad -\Delta c(\text{Edukt}) = \Delta c(\text{Produkt})$$

Konzentrations-Zeit-Diagramm

Reaktionsgeschwindigkeiten lassen sich in Konzentrations-Zeit-Diagrammen veranschaulichen:



Dabei entspricht die ...

- Durchschnittsgeschwindigkeit der Sekantensteigung im Diagramm: ✓
- Momentangeschwindigkeit der Tangentensteigung im Diagramm: ✓
- Anfangsgeschwindigkeit der Tangentensteigung im Diagramm zum Zeitpunkt $t=0$

Die Momentangeschwindigkeit v entspricht der Ableitung der Zuordnung

$f(x)$: Konzentration \rightarrow Zeit, also $f'(x)$ mit

$$f'(x) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{f(x + \Delta t) - f(x)}{\Delta t}$$

Differenzenquotient

Man stellt fest: Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt im Reaktionverlauf ab, im gleichen Maße wie die Konzentration des Edukts verändert sich. $f(x)$ beschreibt also begrenztes Wachstum, $f'(t) = k_r \cdot f(t)$ ist proportional zu $f(t)$.

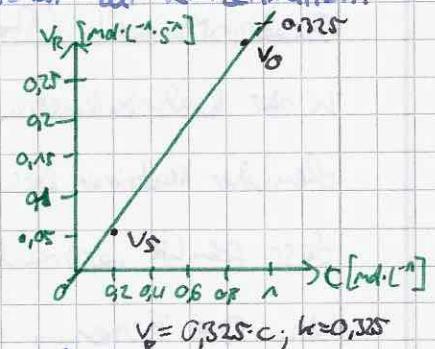
\Rightarrow Die Reaktionsgeschwindigkeit v ist proportional zur Konzentration:

$$v \sim c \quad \text{bzw. } v = k \cdot c$$

geschwindigkeitskonstante

k ist charakteristisch (je nach Reaktion und Temperatur).

Die Proportionalität wird in dem rechts abgebildeten Geschwindigkeits-Konzentration-Diagramm deutlich.

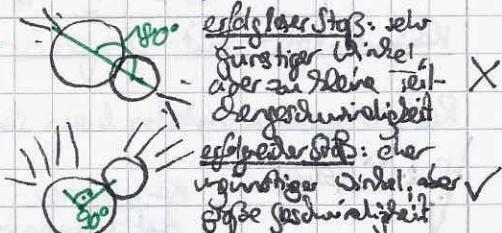


Faktoren, die die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen, sind des Weiteren die Temperatur und - bezogen auf die Stoßtheorie - der Kollisionswinkel und die Masse der beteiligten Teilchen.

1.1 Stoßtheorie

Bei der Stoßtheorie geht man davon aus, dass die Teilchen der Ausgangsstoffe aus kleinen reinen Kugelchen bestehen. Jedes Teilchen hat eine bestimmte Masse, Geschwindigkeit und Bewegungsrichtung. Nach der Stoßtheorie ist eine Kollision dann erfolgreich - es kommt also zu einer Reaktion und zum Aufflammen - wenn folgende Bedingungen erfüllt sind:

- 1.) Die Geschwindigkeit der im Reaktionsraum vorhandenen Eduktteilchen ist groß genug.
- 2.) Der Kollisionswinkel beträgt möglichst 180° (Frontalaufprall).



Beigefügt wird der erfolgreiche Stoß von der Temperatur, dem Stoßwinkel, der Anzahl der Teilchen im Reaktionsraum (\equiv Stoffmenge / Konzentration, s. o. $v \sim c$) und von der Masse der jeweiligen Teilchen (größere Teilchen benötigen mehr Energie als kleinere, um die gleiche Geschwindigkeit zu erreichen).

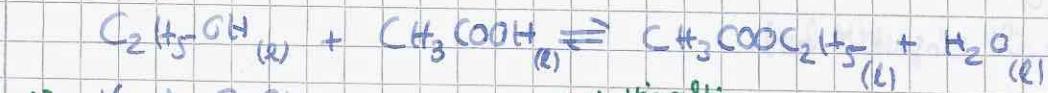
Die Aktivierungsenergie stellt so großen den Energiebetrag dar, der erforderlich ist, um die Eduktteilchen in die erforderliche Bewegung und den Ausgangszustand zu versetzen.

2. Gleichgewichtsreaktionen

Beispiel für eine reversible Reaktion

(aure)

Veresterung von 0,5 mol Ethanol und 0,5 mol Essigsäure:



vDR: Vor der Reaktion:

0,5 mol	0,5 mol	0 mol	0 mol
0,17 mol	0,17 mol	0,33 mol	0,33 mol

(aure)

Hydrolyse von 0,5 mol Essigäureethylester (Ethylethanoat):

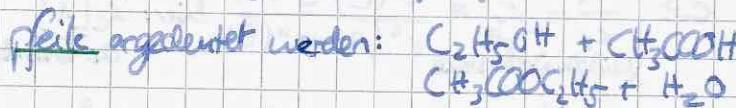


vDR:	0,5 mol	0,5 mol	0 mol	0 mol
nDR:	0,33 mol	0,33 mol	0,17 mol	0,14 mol

⇒ Egal, ob man von der Hin- oder Rückreaktion aus geht, es stellt sich immer dasselbe Gleichgewicht ein, in dem der Ester und Wasser in doppelter Stoffmenge wie die Edukte der Veresterung vorhanden sind.

- Es handelt sich um eine reversible Reaktion.
- Es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen der Edukt- und Produktseite ein, die Stoffmengen sind konstant.
- Betrachtet man Hin- und Rückreaktion separat, hat es den Anschein, als würden beide Reaktionen unvollständig ablaufen.
- Tatsächlich laufen beide Reaktionen jedoch gleichzeitig ab. Deshalb ist das sich einstellende Gleichgewicht kein statisches, sondern ein dynamisches Gleichgew. st.

Die Gage des dynamischen Gleichgewichts kann durch entsprechende Reaktionspfeile angeleitet werden:



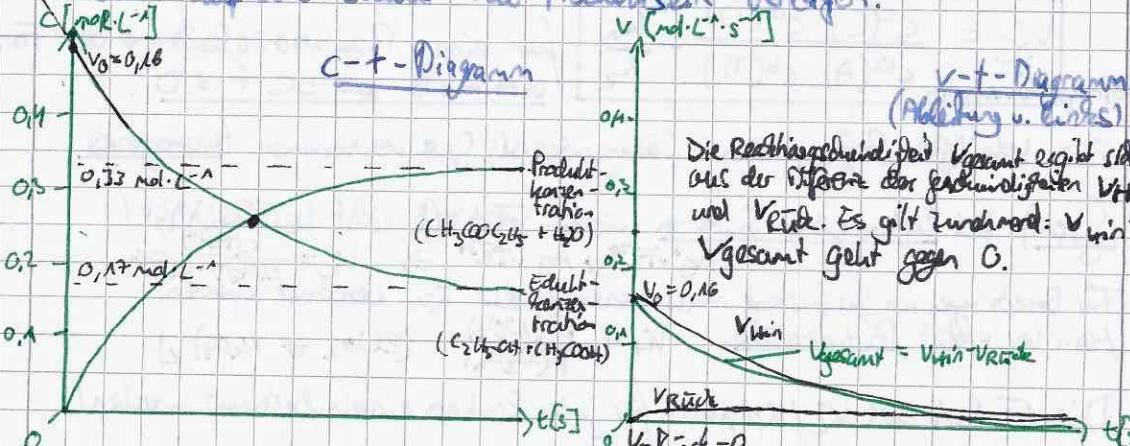
Gleichgewicht liegt..
...ob rechts
(Produkte)
...ob links
(Edukte)

Allgemein verwendet man den Gleichgewichtspfeil \rightleftharpoons .

Sobald das Gleichgewichts zustand erreicht ist, passiert auf der Stoffebene nichts mehr, auf der Teilchenebene laufen jedoch noch kleine Reaktionen ab, allerdings mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten so dass sich das Gleichgewicht

→ die sich allerdings zunehmend angeleben, im Gleichgewichtszustand gilt: $v_{\min} = v_{\max}$, s.u.

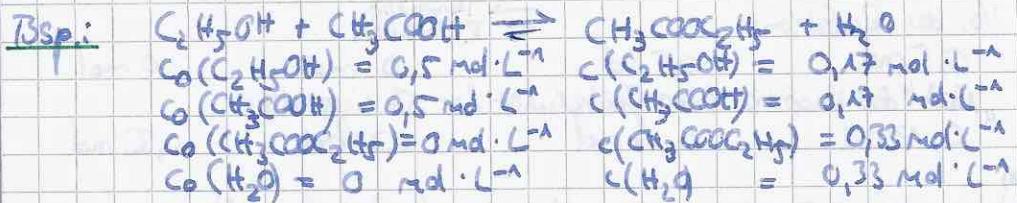
entweder auf die Edukt- oder Produktseite verlagert.



Die Reaktionsgeschwindigkeit V_gesamt ergibt sich aus der Summe der geschwindigkeiten V_min und V_max. Es gilt zunächst: $v_{\min} = v_{\max}$. V_gesamt geht gegen 0.

$$V_{\text{gesamt}} = V_{\text{min}} + V_{\text{max}}$$

Um bei Gleichgewichten zwischen Anfangs- (vDR) und Gleichgewichtskonzentration (GAR) unterscheiden zu können, verwendet man i.d.R. c_0 für Anfangs- und c für Gleichgewichtskonzentrationen (sobald sich das Gleichgewicht eingestellt hat).



2.1 Massenwirkungsgesetz

Ein chemisches Gleichgewicht hat sich dann eingestellt, wenn sich die Stoffmengen (-Konzentrationen) auf Edukt- und Produktseite nicht mehr ändern.

Es gilt also: $v_{\text{Von}} = v_{\text{Rück}}$, falls $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

Reaktionsgeschwindigkeiten sind proportional zur Stoffmengenkonzentration! \hookrightarrow s. I.chemik
 \Rightarrow Gleichgewichtskonzentration c !

$$v_{\text{Von}} \sim c^a(A) \cdot c^b(B) \quad \wedge \quad v_{\text{Rück}} \sim c^c(C) \cdot c^d(D)$$

$$v_{\text{Von}} = k_1 \cdot c^a(A) \cdot c^b(B) \quad \wedge \quad v_{\text{Rück}} = k_2 \cdot c^c(C) \cdot c^d(D) \quad \left. \begin{array}{l} c^a(A) \\ \vdots \\ c^d(D) \end{array} \right\} = k(A)^a$$

k_1 und k_2 sind reaktionsspezifische Geschwindigkeitskonstanten.

Da $v_{\text{Von}} = v_{\text{Rück}}$, gilt: $k_1 \cdot c^a(A) \cdot c^b(B) = k_2 \cdot c^c(C) \cdot c^d(D)$

$$\Leftrightarrow \frac{k_1}{k_2} = \frac{c^c(C) \cdot c^d(D)}{c^a(A) \cdot c^b(B)} \quad \begin{array}{l} \text{gleichgewichtskonstante} \\ \text{hier: } K_c [1] \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{dimensioレス} \\ \text{dimensionslos} \end{array}$$

Daraus folgt: Befindet sich ein geschlossenes System aus Edukten und Produkten bei gleichbleibenden Reaktionsbedingungen im chemischen Gleichgewicht, ist das Verhältnis ihrer Konzentrationsprodukte konstant.
 \Rightarrow Gleichgewichtskonstante K

Die Beschreibung dieses Zusammenhangs genügt folgender Gleichung nach dem

Massenwirkungsgesetz (MWG):

$$K_c = \frac{c^c(C) \cdot c^d(D)}{c^a(A) \cdot c^b(B)} = \frac{k_1}{k_2} \quad \begin{array}{l} \text{für eine Reaktionsgleichung der Form} \\ aA + bB \rightleftharpoons cC + dD \end{array}$$

Die beteiligten Stoffe müssen in Lösung oder als Gas vorliegen (homogenes System).

Bei heterogenen Systemen werden Feststoffe nicht berücksichtigt!

$$\text{Ag}^{+} + \text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Fe}^{3+} \Rightarrow K_c = \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Ag}^{+}) \cdot c(\text{Fe}^{2+})}$$

Für Berechnungen im fiktiven Zustand muss manchmal der K_p verwendet werden.

Man verwendet Partialdrücke: $K_p = \frac{p^2(\text{NO}_2)}{p(\text{N}_2\text{O}_4)} \quad (\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2)$

Die Einheit des K_c / K_p muss für jede Reaktion einzeln bestimmt werden!.

Anwendung des M/G-Gesetzes beim Estergleichgewicht



$$K_C = \frac{c(CH_3COOC_2H_5) \cdot c(H_2O)}{c(C_2H_5OH) \cdot c(CH_3COOH)} = \frac{0,33 \text{ mol} \cdot L^{-1} \cdot 0,33 \text{ mol} \cdot L^{-1}}{0,17 \text{ mol} \cdot L^{-1} \cdot 0,17 \text{ mol} \cdot L^{-1}} = \frac{\left(\frac{1}{3}\right)^2}{\left(\frac{1}{6}\right)^2} = 4$$

$c = \text{Gleichgewichtskonzentration}$ (s.a.)

Bsp.: $c_0(CH_3COOH) = c_0(C_2H_5OH) = 9 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ $C_2H_5OH + CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$
 $c_0(CH_3COOC_2H_5) = c_0(H_2O) = 0 \text{ mol} \cdot L^{-1}$
 $K_C = \frac{c(CH_3COOC_2H_5) \cdot c(H_2O)}{c(C_2H_5OH) \cdot c(CH_3COOH)}$ } gesucht sind alle Gleichgewichtskonzentrationen.

\Rightarrow Alle 4 Gleichgewichtskonzentrationen c sind unbekannt, ergeben sich aber aus dem Stoffumsatz Δc :

$$c(CH_3COOC_2H_5) = c(H_2O) = \Delta c \Rightarrow \text{entstehen immer im Verhältnis 1:1}$$

$$c(C_2H_5OH) = s(C_2H_5OH) - \Delta c = 9 \text{ mol} \cdot L^{-1} - \Delta c \quad \left. \begin{array}{l} \text{werden im Verhältnis} \\ 1:1 \text{ verbraucht} \end{array} \right\}$$

$$c(CH_3COOH) = c_0(CH_3COOH) - \Delta c = 9 \text{ mol} \cdot L^{-1} - \Delta c$$

$$\ln K_C \text{ einsetzen: } \frac{\Delta c}{(9 \text{ mol} \cdot L^{-1} - \Delta c) \cdot (9 \text{ mol} \cdot L^{-1} - \Delta c)} = 4$$

Lösung: $\Delta c = 6 \quad \vee \quad \Delta c = 18$

$$c(CH_3COOC_2H_5) = c(H_2O) = 6 \text{ mol} \cdot L^{-1} \quad c(C_2H_5OH) = 9 \text{ mol} \cdot L^{-1} - 6 \text{ mol} \cdot L^{-1} = 3 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$c(C_2H_5OH) = c(CH_3COOH) = 3 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

Bsp.: $n_0(H_2) = 8,1 \text{ mol}$ } Synthese von Kochsalz (gelöst Flusssäure):

$$n_0(I_2) = 2,94 \text{ mol}$$
 } Siedet ist

$$V_{\text{ges}} = 2,5 \text{ L}$$

$$n(HI) = 5,64 \text{ mol}$$

$$K_C: H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2 HI$$

$$2,82 \text{ mol} \quad 2,82 \text{ mol}$$

$$5,64 \text{ mol}$$

$$(-2 \cdot 2,82 \text{ mol})$$

Zur Erreichung des Gleichgewichtszustandes werden 2,82 mol der Edukte verbraucht (geht aus der Reaktion hervor):

$$n(H_2) = n_0(H_2) - \Delta n = 8,1 \text{ mol} - 2,82 \text{ mol} = 5,28 \text{ mol}$$

$$n(I_2) = n_0(I_2) - \Delta n = 2,94 \text{ mol} - 2,82 \text{ mol} = 0,12 \text{ mol}$$

$$c(HI) = n(HI) / V_{\text{ges}} = 5,64 \text{ mol} / 2,5 \text{ L} = 2,256 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$c(H_2) = n(H_2) / V_{\text{ges}} = 5,28 \text{ mol} / 2,5 \text{ L} = 2,112 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

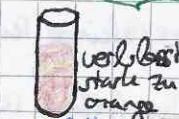
$$c(I_2) = n(I_2) / V_{\text{ges}} = 0,12 \text{ mol} / 2,5 \text{ L} = 0,048 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$K_C = \frac{c(HI)^2}{c(H_2) \cdot c(I_2)} = \frac{(2,256 \text{ mol} \cdot L^{-1})^2}{2,112 \text{ mol} \cdot L^{-1} \cdot 0,048 \text{ mol} \cdot L^{-1}} \approx 50,205$$

2.2 Prinzip von Le Chatelier

Versuch zur Verlegung chemischer Gleichgewichte

Man lässt Eisen(III)-chlorid und Ammonium-Kloroargentat in Wasser, das Eisen-Kloroargentat-Gleichgewicht stellt sich ein; die Lösung färbt sich durch Komplexbildung rot.



Edukte -
verdünnt
zu Eisenton



Zugabe von
NH4Cl -
verdünnt zu
Eisenton



Referenzlösung
- ist im Gleich-
gewicht



Zugabe von FeCl3
- Verdünnung
zu Produkten



Zugabe von NH4SCN
- Verdünnung
zu Produkten

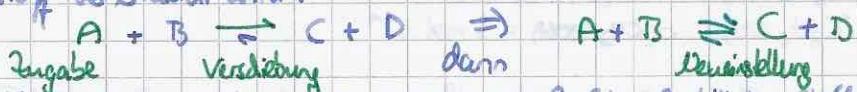
Man stellt fest: Die Reaktionsbedingungen wie Konzentration und Temperatur bewirken eine Herstellung des chemischen Gleichgewichts. Dieser Zusammenhang ist festgehalten im ...

Prinzip von Le Chatelier / Prinzip vom kleinen Zwang

Setzt man auf ein im Gleichgewicht befindliches System einen äußeren Zwang aus, so versucht sich die Gleichgewichtslage so, dass die Wirkung des Zwangs minimiert wird. So ist es möglich, über die Änderung der Konzentrationsverhältnisse, die Wahl der Temperatur oder die Wahl des Drucks bei durchlässigen Gleichgewichten die Lage des chemischen Gleichgewichtes zu verschieben.

Einfluss der Konzentration (s. Verdünnung unten!)

- Erhöht man die Konzentration eines an der Reaktion beteiligten Stoffs so verschiebt sich das chemische Gleichgewicht auf die Seite, bei der der zugeführte Stoff verbraucht wird:



- Vermindert man die Konzentration eines an der Reaktion beteiligten Stoffs, so verschiebt sich das Gleichgewicht auf die Seite, bei der der entzogene Stoff gebildet wird:



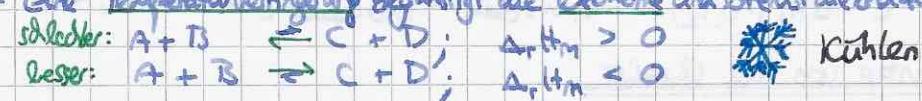
Durch ständige Entnahme von Produkten und Zufuhr von Edukaten (z.B. beim Übergang in den Gaszustand) kann die Produktion maximiert werden: \rightarrow oder sogar \rightarrow .

Einfluss der Temperatur

- Eine Temperaturerhöhung begünstigt die endotherme (energieaufnehmende) Reaktion und bremsst die exotherme (energieabgebende) Reaktion:



- Eine Temperaturerniedrigung begünstigt die exotherme und bremsst die endotherme Reaktion:



Einfluss des Drucks

Eine Reaktion ist nur dann durchlässig, wenn Gas an ihr beteiligt sind und die Anzahl der in den Gasphase befindlichen Teilchen auf der Edukt- und Produktseite ungleich ist. Andernfalls ist sie druckunabhängig und eine Druckänderung hat keinen Einfluss.

- Eine Druckerhöhung/Kompression begünstigt die Reaktion mit Volumenabnahme (kleinerer Teilchenzahl):



- Eine Druckerniedrigung/Dekompression begünstigt die Reaktion mit Volumenzunahme (größere Teilchenzahl):



Das Verdünnen einer Lösung begünstigt ebenfalls die Reaktion mit der größeren Teilchenzahl:



Anwendung des Prinzips von Le Chatelier

Bsp. zum Einfluss der Konzentration:

$$\text{Sei } K_c = \frac{c(A) \cdot c(B)}{c(C) \cdot c(D)} = \frac{1,5 \text{ mol} \cdot L^{-1} \cdot 4,5 \text{ mol} \cdot L^{-1}}{2 \text{ mol} \cdot L^{-1} \cdot 6 \text{ mol} \cdot L^{-1}} = 0,5625 \text{ für } A + B \rightleftharpoons C + D.$$

Wie wirkt sich eine Erhöhung von $c(B) = 4,5 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ auf K_c aus?

⇒ Die jetzigen Konzentrationen c dienen als Anfangskonzentrationen c_0 :

$$\left. \begin{array}{l} c_0(A) = 1,5 \text{ mol} \cdot L^{-1} \\ c_0(B) = 5,5 \text{ mol} \cdot L^{-1} \\ c_0(C) = 2 \text{ mol} \cdot L^{-1} \\ c_0(D) = 6 \text{ mol} \cdot L^{-1} \end{array} \right\} \text{Unter Erhalt von } K_c = 0,5625 \text{ muss ein Stoffumsatz stattfinden, das Gleichgewicht muss sich genauso Le Chatelier auf die Endstufe verschieben:}$$

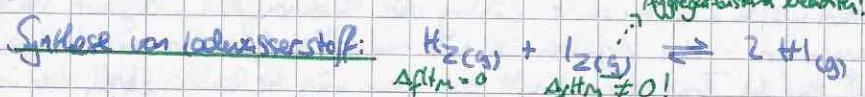
$$\left. \begin{array}{l} c(A) = c_0(A) - \Delta c \\ c(B) = c_0(B) - \Delta c \\ c(C) = c_0(C) + \Delta c \\ c(D) = c_0(D) + \Delta c \end{array} \right\}$$

$$K_c = \frac{(1,5 \text{ mol} \cdot L^{-1} - \Delta c) \cdot (5,5 \text{ mol} \cdot L^{-1} - \Delta c)}{(2 \text{ mol} \cdot L^{-1} + \Delta c) \cdot (6 \text{ mol} \cdot L^{-1} + \Delta c)} = 0,5625$$

$$\text{Gesug: } \Delta c = 0,134 \quad v \quad \Delta c = 25,957 \text{ (Geffüllt, dann groß)}$$

$$\Rightarrow \text{Neues Mittel (neue eingestelltes Gleichgewicht): } K_c = \frac{1,366 \cdot 5,366 \text{ mol}^2 \cdot L^{-2}}{2,134 \cdot 6,134 \text{ mol}^2 \cdot L^{-2}} = 0,5625$$

Bsp. zum Einfluss der Temperatur:



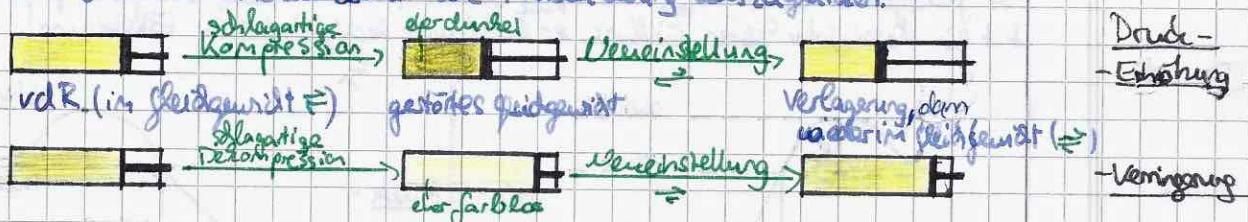
$$\Delta H_{\text{rxn}} \text{ bestimmen: } 2 \cdot \Delta H_{\text{rxn}}(\text{H}_2(\text{g})) = (\Delta H_{\text{rxn}}(\text{H}_2(\text{g})) + \Delta H_{\text{rxn}}(\text{CO}_2(\text{g}))) \\ = 2 \cdot 26 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (0 + 62 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Die Hinreaktion → ist exotherm ($-10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), die Rückreaktion ← endotherm ($+10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Die Produktionsrate ließe sich dann durch Kühlung maximieren.

Bsp. zum Einfluss des Drucks:



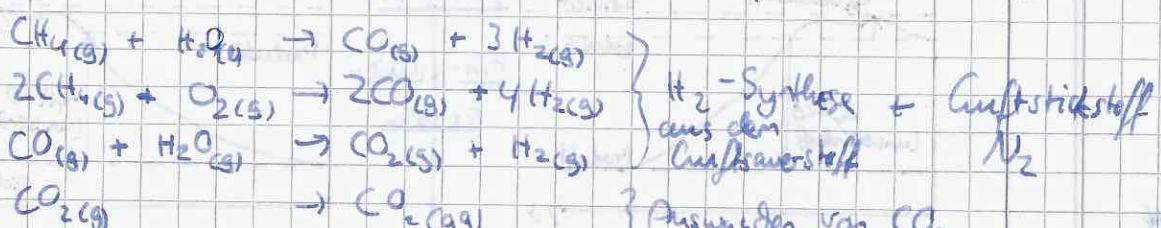
Man füllt das Gasgemisch in einen Kolbenprober und erhöht bzw. verringert den Druck schlagartig. Die Druckveränderung bleibt kurzzeitig bestehen und wird durch Intensivierung/Verdünnen der Farbe deutlich. Dann stellt sich das Gleichgewicht neu ein, das wiederum nicht zu 100% ab. um die Druckänderung auszugleichen.



Le Chatelier in der technischen Synthese von Ammoniak (Haber-Bosch-Verfahren)

Die großtechnische Ammoniaksynthese verläuft in drei Schritten:

1. Herstellung des Synthesegases, das aus einem Teil Stickstoff und 3 Teilen Wasserstoff besteht:



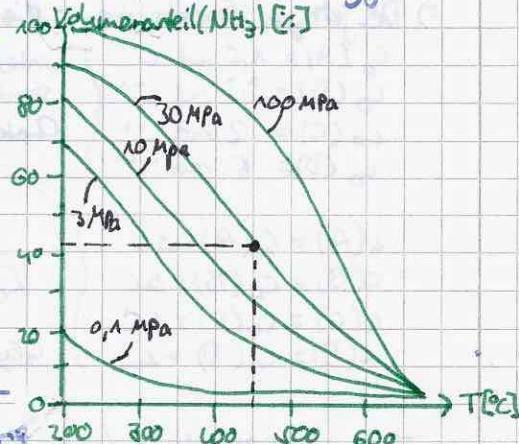
2. Umsetzung des Synthesegases in einer verlagerten Gleichgewichtreaktion:



Der Volumenanteil von Ammoniak wird ganz zur Chotekier maximiert:

Konzentration: Das Produkt wird ständig entnommen (gemeinsam mit den Edukten) und die übersättigten Edukte werden in den Reaktor zurückgeführt.

Druck: Da an der Reaktion Gas beteiligt und die Teilchenzahlen verschieden sind ($4 \rightleftharpoons 2$), kann der Ammoniakanteil durch höheren Druck gesteigert werden. Die technischen Grenzen sowie die Sicherheit erlauben aber nur 30 MPa, außerdem lohnt sich der Sprung von 20-30 MPa prozentual mehr als der von 30-100.



Temperatur: $\Delta rH_m = -46 \frac{kJ}{mol}$, die Reaktion ist exotherm und kann durch Kühlung zu 200-300°C optimiert werden. Dagegen muss sie durch Katalysatoren geprägt, aber vorhandene Aktivierungsenergie, damit die Reaktion überhaupt stattfindet. Außerdem würde eine zu starke Kühlung die Reaktionsgeschwindigkeit stark verlangsamen - das Verfahren soll nicht nur effizient, sondern auch schnell sein. Zu hoch darf die Temperatur auch nicht sein - dann wäre die Reaktion schnell, aber ineffizient.

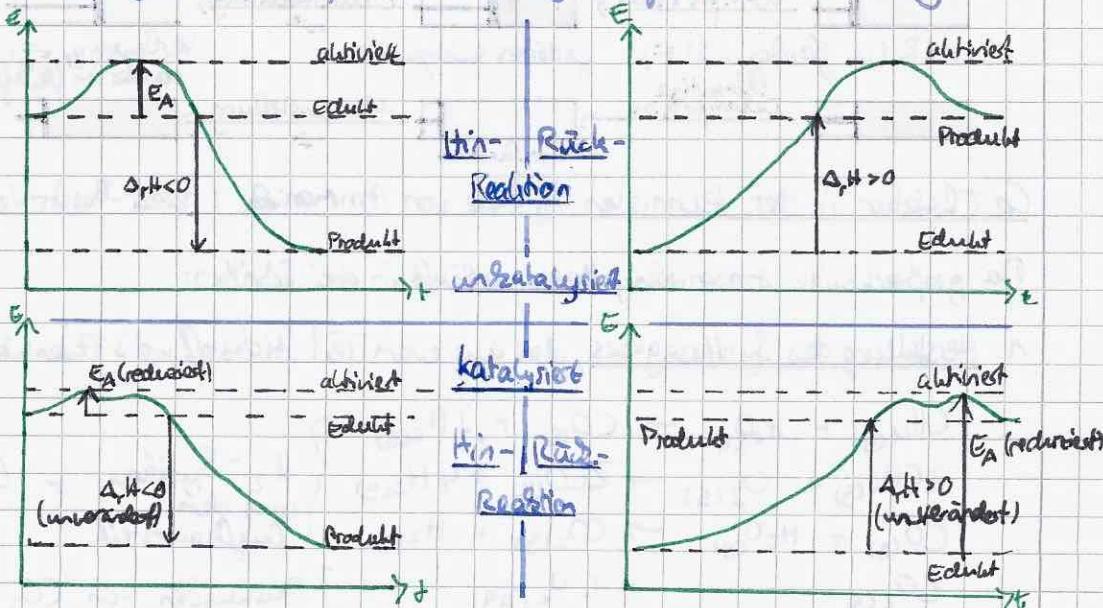
3. Verflüssigung des Ammoniaks mittels eines Wärmetauschers.

3. Katalysatoren

Katalysatoren sind Stoffe, die chemische Reaktionen beschleunigen, am Ende aber wieder in ihrer ursprünglichen Form vorliegen. Im Reaktionsverlauf sind sie an der Bildung von Zwischenstufen beteiligt. Durch senken sie die Aktivierungsenergie (also die Mindestenergie, die ein Teilchen haben muss, damit es zur Reaktion kommt, s. Stoßhäufigkeit) und erhöhen die Reaktionsgeschwindigkeit; oft katalysiert man bisweilen durch bestimmte pH-Bereiche (also H_3O^+ oder OH^- -Ionen).

Bei der heterogenen Katalyse liegen Katalysator und Edukte in unterschiedlichen Aggregatzuständen vor, bei der homogenen Katalyse in der gleichen Phase.

In Gleichgewicht werden minimale und maximale Gleichgewichtserlöste auf die Gleichgewichtslage mit einem Katalysator keinen Einfluss; er beeinflusst lediglich deren Einstellung!



V.

Energie-Konzept

1. Grundbegriffe der Thermodynamik

Die Thermodynamik oder Energie befasst sich mit dem Aspekt der Energieumwandlung bei chemischen Reaktionen sowie der Veränderung des Ordnungsmaßgrades eines Systems (Entropie) bei einer Reaktion.

Zum genaueren Verständnis sind einige Definitionen nötig:

Energie ist gespeicherte Arbeit. Sie kann unterschiedliche Formen annehmen, in der Thermodynamik reicht als Wärmeenergie oder als chemische (Bindungs-)Energie.

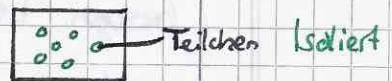
1. Hauptsatz der Thermodynamik (Energieerhaltungssatz)

Die Energie eines isolierten Systems ist konstant. Energie kann weder erzeugt noch vernichtet werden. Der absolute Energiebetrag ist nicht messbar.

Begriff des Systems

Die Erfassung thermischer Effekte erfolgt in einem isolierten System.

Isoliertes System: Es findet weder ein Stoff- noch Energieaustausch mit der Umgebung des Systems statt.



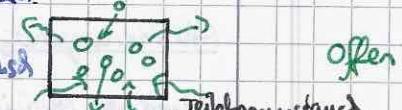
Teilchen Isoliert

Geschlossenes System: Energie kann von außen aufgenommen abgegeben werden.



Energieübertragung geschlossen

Offenes System: Sowohl der Stoff- als auch der Energieaustausch mit der Umgebung des Systems ist möglich.



Offen

Austausch

Energiebegriffe

Bindungsenergie: Maß für die Stärke einer kovalenten Bindung. Beim Lösen der Bindung muss der Betrag aufgewandt werden, beim Knüpfen wieder frei. Lösen einer C-H-Bindung: $-415 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ Knüpfen einer C-H-Bindung: $+415 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Spezifische Bindungsenergie: Spezielle Bindungsenergie, die die Stärke der brennbarungen in einem Ionengitter wie dem von Kochsalz beschreibt. Sie muss aufgewandt werden, um das Salt in den gasförmigen Zustand zu überführen: $\text{NaCl}_{(s)} \rightarrow \text{Na}^+_{(g)} + \text{Cl}^-_{(g)}$

Innere Energie U: Energie, die einem System innerwirdet. Der absolute Betrag ist nicht messbar, wohl aber eine Veränderung des Energiebetrags.

Prozessführungen und Veränderung der innen. Energie

Man unterscheidet zwei Arten von chemischen Reaktionen: Solche, die unter konstantem Volumen ablaufen und solche die bei konstantem Druck ablaufen.

Gängt eine Reaktion unter konstantem Volumen (und variablen Druck)

ab, spricht man von einer isochoren Prozessführung. Bei konstantem Druck

(und variablem Volumen) was der Regel Fall ist, spricht man von isobarer Prozessführung.

Z nach Prozessführung ist die Veränderung der inneren Energie ΔU unterschiedlich definiert:

- isochore Prozesse ($V = \text{const.}$): $\Delta U = \Delta_p H = Q$

die Energiedifferenz des Systems entspricht der abgegebenen/aufgenommenen Wärmeenergie

- isotrope Prozesse ($p = \text{const.}$): $\Delta U = Q + \omega = \Delta_p H - p \cdot \Delta V$

\hookrightarrow iso \rightarrow gleich } $p = \text{const.}$
Var \rightarrow Druck } $p = \text{const.}$

die Energiedifferenz des Systems entspricht der abgegebenen/aufgenommenen Wärmeenergie und der verrichteten Wärmearbeit

Bei isobaren Prozessen muss also, falls sich die Teilchenzahl verändert und

Gase beteiligt sind, die Wärmearbeit berücksichtigt werden.

Reaktionsenthalpie $\Delta_r H$

Die Reaktionsenthalpie entspricht der bei einer bestimmten Reaktion freigesetzten

oder aufgenommenen Wärmeenergie Q . Sie ist auf eine bestimmte Reaktion bezogen.

Ist $\Delta_r H < 0$, wird Energie frei (↓) und die Reaktion ist

exotherm. Ist $\Delta_r H > 0$, wird Energieaufnahme (↑) und die Reaktion ist

endotherm. Sie ergibt sich aus der Energiedifferenz der Produkte und Edukte.

Aktivierungsenergie E_a

Unter der Aktivierungsenergie versteht man den Energiebetrag, der erforderlich ist,

um die Edukte in den angeregten/Aktiviert/instabilen Zustand zu versetzen.

Dies gilt für exo- und endotherme Reaktionen gleichermaßen.

Die Aktivierungsenergie ist immer positiv: $E_a > 0$

Thermodynamische Größen

$\Delta_f H$: Reaktionsenthalpie

$\Delta_f H^\circ$: Bildungsenthalpie

S : Entropie

$\Delta_r S$: Reaktionsentropie

$\Delta_f G$: freie Reaktionsenthalpie

kann um ... mol^{-1} ergänzt werden:

molare ... ; ist auf ein Mol eines der Stoffe bezogen

kann um ... $^\circ$ ergänzt werden:

Standard... ; bezieht sich auf Standardbedingungen
(i.d.R. 298K und 1013 hPa)

In der Formelsammlung findet man:

$\Delta_f H^\circ [\text{kJ/mol}^{-1}]$ - molare Standardbildungsenthalpie

$\Delta_f G^\circ [\text{kJ/mol}^{-1}]$ - molare freie Standardbildungsenthalpie

$S^\circ [\text{J/K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}]$ - molare Standardentropie

2. Kolorimetrische Bestimmung von Reaktionsenthalpien

Bei der Kolorimetrie versucht man die Reaktionsenthalpie experimentell zu bestimmen, indem die Wärmeänderung in einem möglichst gut isolierten System (dem Kolorimeter) gemessen wird. Der Versuch findet in wässriger Lösung statt oder, indem ein Reagenzglas von Wasser umspült wird - das Wasser nimmt die Wärme auf bzw. gibt welche ab und diese Änderung wird durch ein Thermometer gemessen.

Die abgegebene/aufgenommene Wärmenenge liefert die folgende Gleichung:

$$Q = c_p(\text{H}_2\text{O}) \cdot m(\text{H}_2\text{O}) \cdot \Delta T; \quad c_p(\text{H}_2\text{O}) = 4,18 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Masse des Wassers genommene Temperaturänderung spezifische Wärmekapazität von Wasser

Für die reale Reaktionsenthalpie ergibt sich daraus:

$$\Delta_f H_m = - \frac{c_p(\text{H}_2\text{O}) \cdot m(\text{H}_2\text{O}) \cdot \Delta T}{n_F} \quad [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$$

n_F ist die Stoffmenge des Formalinmixtes, so, dass sich $\Delta_f H_m$ auf ein Mol eines der Stoffe bezieht ($\text{A} + 2\text{B} \rightarrow \text{C}; n(\text{A}) = 2 \text{ mol}; n_F = 2 \text{ mol}$).



2,7 g eines stöchiometrischen Gemisches: $M(\text{S}) \cdot n(\text{S}) + M(\text{Fe}) \cdot n(\text{Fe}) = 2,7 \text{ g}$
 M(S): $n(\text{S}) = n(\text{Fe}) \Rightarrow n(\text{S}) = n(\text{Fe}) = 0,03 \text{ mol}$
 $M(\text{S}) \cdot 0,03 \text{ mol} = 0,986 \text{ g Schwefel}; M(\text{Fe}) \cdot 0,03 \text{ mol} = 1,71 \text{ g Eisen}$

Kolorimetrie durchführen: $V = 200 \text{ mL}; \Delta T = 3,3^\circ\text{C} = 3,3 \text{ K}$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = V \cdot 1 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1} = 0,2 \text{ kg}$$

$$\Delta_f H_m = - \frac{4,18 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 0,2 \text{ kg} \cdot 3,3 \text{ K}}{0,03 \text{ mol}} = - 89,51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

wiegt allerdings stark von Temperatur ab



$$c(\text{CuSO}_4) = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}; V(\text{CuSO}_4) = 0,05 \text{ L}$$

$$n = c \cdot V = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,05 \text{ L} = 0,0025 \text{ mol} = 2,5 \text{ mmol}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 0,05 \text{ kg}$$

$$\text{Kolorimetrie durchführen: } \Delta_f H_m = - 4,18 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 0,05 \text{ kg} \cdot 2,3 \text{ K} = - 152,28 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\hookrightarrow \Delta T = 2,3 \text{ K}$

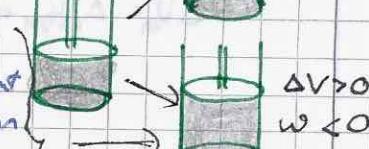
3. Volumenarbeit bei isobaren Prozessen

Sind Gase an einer Reaktion beteiligt und verändert sich im Laufe der Reaktion die Gaszahldichte, so wird Volumenarbeit verrichtet,

$\Delta V < 0$: Nimmt das Volumen ab, wird Arbeit am System $\{$ verrichtet; die Energie des Systems nimmt zu. \rightarrow



$\Delta V > 0$: Nimmt das Volumen zu, wird Arbeit vom System verrichtet; die Energie des Systems nimmt ab, W ist negativ (ähnlich wie bei $\Delta_f H_m$, wenn Wärme absorbiert wird). \rightarrow



Die Größe der Volumenarbeit ergibt sich aus der Formel $w = -p \cdot \Delta V$.

Bei konstantem Druck (isobar) gilt näherungsweise für die molare Volumenarbeit

$$w_m = -p \cdot \Delta v \cdot V_m \quad \begin{array}{l} \text{: Druck} \\ \text{: } \Delta v: \text{Koeffizientenprodukte} - \sum \text{Koeffizienten (Exzesse)} \end{array}$$

Die Einheit $w_m [J \cdot mol^{-1}]$ ergibt für $p = 1013 \text{ hPa}$ / $T = 273 \text{ K}$ (0°C): $22,414 \text{ L} \cdot mol^{-1}$

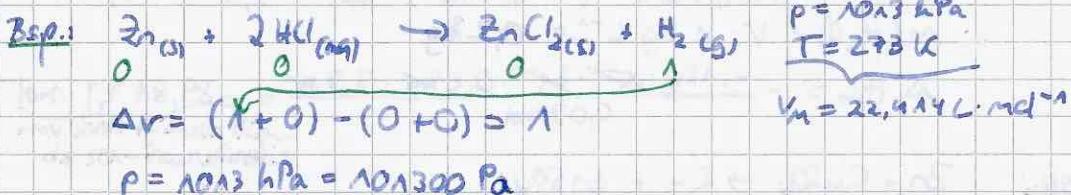
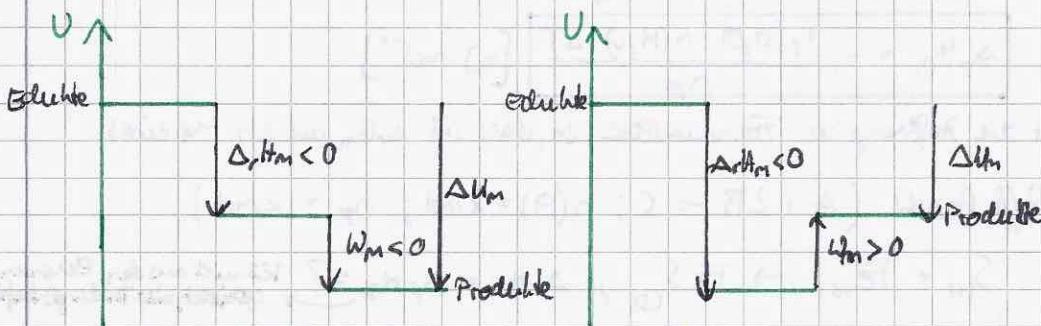
sich, wenn man p in Pascal [Pa] und V_m in $[m^3 \cdot mol^{-1}]$ angibt:

$$w_m [-1 \cdot \text{Pa} \cdot 1 \cdot m^3 \cdot mol^{-1}] = N \cdot m^2 \cdot m^3 \cdot mol^{-1}$$

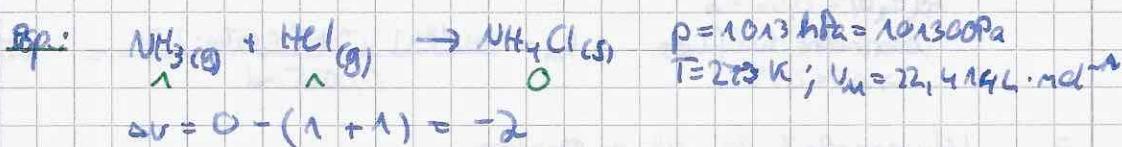
$$= N \cdot m \cdot mol^{-1} = J \cdot mol^{-1}, \text{ denn: } 1 \text{ Pa} = 1 \frac{N}{m^2}; 1 \text{ NM} = 1 \text{ J}$$

In Zusammenhang mit der Reaktionsenthalpie ergibt sich:

$$\Delta U_m = \Delta H_m - p \cdot \Delta v \cdot V_m \quad (\text{s. isobare/isochore Prozesse})$$



$$w_m = -101300 \text{ Pa} \cdot 1 \cdot \frac{22,414 \text{ m}^3 \cdot mol^{-1}}{\cancel{1000}} = -2279538 \text{ J} \cdot mol^{-1} = -227 \text{ kJ} \cdot mol^{-1}$$



$$w_m = -101300 \text{ Pa} \cdot (-2) \cdot \frac{22,414 \text{ L} \cdot mol^{-1}}{\cancel{1000}} = 4541,076 \text{ J} \cdot mol^{-1} = 4,54 \text{ kJ} \cdot mol^{-1}$$

Beispielhafte Berechnung von ΔU_m :

$$\Delta fH_m = \Delta fH_m(NH_4Cl) - (\Delta fH_m(NH_3) + \Delta fH_m(HCl)) = -1772 \text{ J} \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta U_m = \Delta fH_m + w_m = -1772 \text{ J} \cdot mol^{-1} + 4541,076 \text{ J} \cdot mol^{-1} = 4769,36 \text{ J} \cdot mol^{-1}$$

trotz exothermer Reaktion gewinnt das System an Energie

4. Bestimmung von Reaktionsenthalpien aus Bindungsenthalpien

Die Bindungsenergie ist ein Maß für die Stärke kovalenter Bindungen.

Um mit ihr eine Reaktionsenthalpie zu bestimmen, bestimmt man zunächst die Reaktionsgleichung, löst dann rechnerisch alle Bindungen und knüpft neue Bindungen, so dass die Produkte entstehen.

} Im Wesentlichen
für Verbrennungsreaktionen!

Werte für Bindungsenthalpien sind tabelliert und Durchschnittswerte (z.B. kann eine C-H-Bindung stabiler sein und mehr Energie zum Lösen brauchen als eine andere), deshalb ist dieser Weg der Berechnung nicht exakt.

$$\begin{array}{lllll} \text{C-C: } 348 & \text{C=C: } 614 & \text{C≡C: } 839 & \text{C-H: } 415 & \text{C-O: } 358 \\ \text{O=O: } 498 & \text{C=O: } 804 & \text{C≡O: } 1076 & \text{H-H: } 436 & \text{H-O: } 463 \end{array} \quad \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right] \quad \left. \right\} \Delta E_m^{\circ}$$

Bsp.: Stöchiometrische Verbrennung von Dekan



Gehen der Bindungen:

$$\begin{aligned} \text{C}_{10}\text{H}_{22}: \quad & 9 \cdot E(\text{C-C}) + 22 \cdot E(\text{C-H}) = 9 \cdot 348 + 22 \cdot 415 = 12262,87 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \text{O}_2: \quad & 15,5 \cdot E(\text{O=O}) = 15,5 \cdot 498 = 7719 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Knüpfen neuer Bindungen:

$$\begin{aligned} \text{CO}_2: \quad & 10 \cdot E(\text{C=O}) \cdot 2 = 20 \cdot 804 = 16080 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \text{H}_2\text{O:} \quad & 11 \cdot E(\text{H-O}) \cdot 2 = 22 \cdot 463 = 10186 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta H_m^{\circ} = \sum E(\text{hösen}) - \sum E(\text{knüpfen}) = 19581 - 26256 = -6285 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Bsp.: Stöchiometrische Verbrennung von Oläsure



$$\begin{aligned} \text{Gehen: C}_{7,7}\text{H}_{16}\text{COOH:} \quad & 16 \cdot \text{C-C} + 33 \cdot \text{C-H} + \text{C=C} + \text{C-O} + \text{C=O} + \text{O-H} \\ & 16 \cdot 348 + 33 \cdot 415 + 614 + 839 + 804 + 463 = 21502,87 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\text{O}_2: 25,5 \cdot E(\text{O=O}) = 25,5 \cdot 498 = 12699 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{Klüpfen: CO}_2: 18 \cdot E(\text{C=O}) \cdot 2 = 36 \cdot 804 = 28944 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

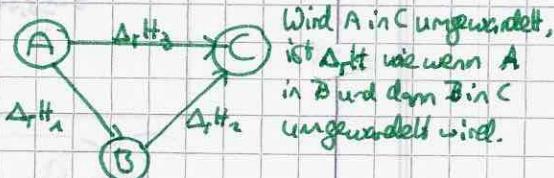
$$\text{H}_2\text{O:} 17 \cdot E(\text{H-O}) \cdot 2 = 34 \cdot 463 = 15742 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_m^{\circ} = 21502 + 12699 - (28944 + 15742) = -10485 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

5. Satz von Hess

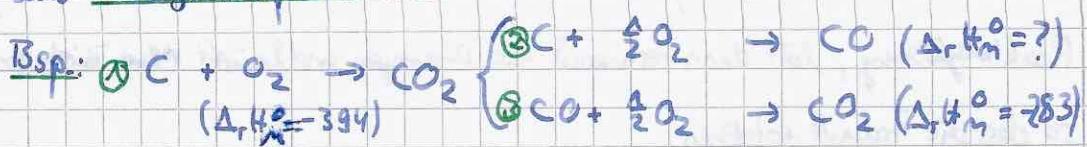
Der Satz von Hess besagt: Reaktionsenthalpien sind unabhängig vom Reaktionsweg. Entscheidend sind also nur der Ausgangs- und Endzustand des Systems.

Mit diesem Satz kann aus zwei Reaktionsenthalpien ggf. eine dritte berechnet werden: $\Delta H_3 = \Delta H_1 + \Delta H_2$



Dies gilt für beliebig viele Umwege ($A \rightarrow D \Leftrightarrow A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D$).

Eine Anwendung des Satzes ist die Berechnung von Reaktionsenthalpien aus Bildungsenthalpien. (s.u.)

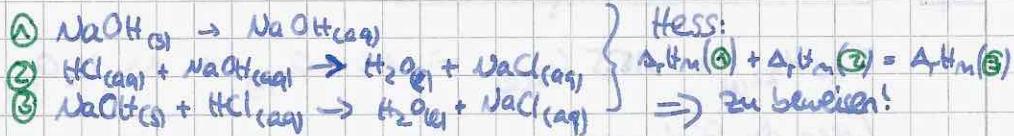


Suchst ist: $\Delta_f H_m^\circ(②)$.

$$\text{Es gilt: } \Delta_f H_m^\circ(①) = \Delta_f H_m^\circ(②) + \Delta_f H_m^\circ(③)$$

$$\Delta_f H_m^\circ(②) = \Delta_f H_m^\circ(①) - \Delta_f H_m^\circ(③) = -394 - (-283) \\ = -111 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Bsp.: ① 4g NaOH werden in 100mL H_2O gelöst. $\Delta T_1 = 9 \text{ K}$
 ② 100mL HCl und 100mL NaOH werden gemischt ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). $\Delta T_2 = 7 \text{ K}$
 ③ 4g NaOH werden in 200mL HCl ($0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) gelöst. $\Delta T_3 = 11,5 \text{ K}$



Kalorimetrische Bestimmung der Reaktionsenthalpien:

$$\textcircled{1} n(NaOH) = \frac{m}{M} = \frac{4 \text{ g}}{40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,1 \text{ mol} \quad \left. \begin{array}{l} \Delta_f H_m^\circ = -4,18 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 0,1 \text{ mol} \cdot 9 \text{ K} \\ = -37,62 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{array} \right\}$$

$$m(H_2O) = 0,1 \text{ L} \cdot 1 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1} = 0,1 \text{ kg}$$

$$\textcircled{2} n(NaOH) = c \cdot V = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,1 \text{ L} = 0,1 \text{ mol} \quad \left. \begin{array}{l} \Delta_f H_m^\circ = -4,18 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 0,2 \text{ kg} \cdot 7 \text{ K} \\ = -58,52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{array} \right\}$$

$$m(H_2O) = 0,2 \text{ L} \cdot 1 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1} = 0,2 \text{ kg}$$

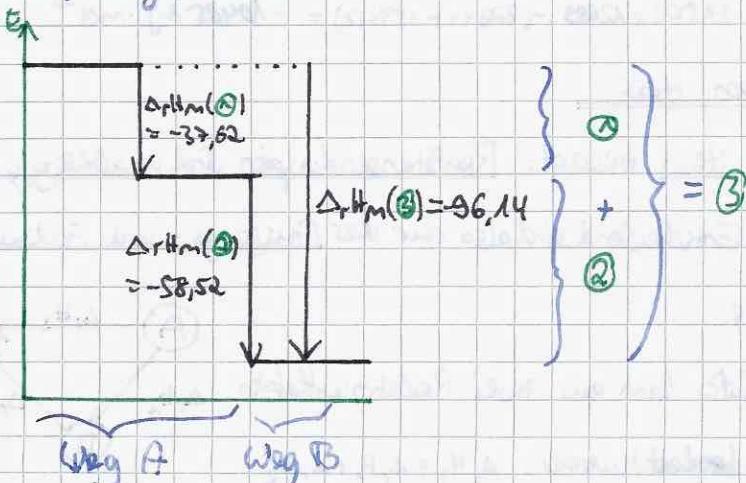
$$\textcircled{3} n(NaOH) = 0,1 \text{ mol} \quad (\text{s. } \textcircled{1}) \quad \left. \begin{array}{l} \Delta_f H_m^\circ = -4,18 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 0,2 \text{ kg} \cdot 11,5 \text{ K} \\ = -36,14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{array} \right\}$$

$$m(H_2O) = 0,2 \text{ kg} \quad (\text{s. } \textcircled{2})$$

Beweis des Hess'schen Satzes:

$$\Delta_f H_m^\circ(①) + \Delta_f H_m^\circ(②) = -37,62 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + (-58,52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ = -96,14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = \Delta_f H_m^\circ(③)$$

Energiebildigramm:

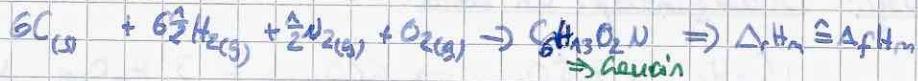


6. Bestimmung von Reaktionsenthalpien aus Bildungsenthalpien

Die molare Standardbildungsenthalpie $\Delta_f H_m^\circ$ einer Verbindung entspricht der bei der Bildung eines Mols der Verbindung bei Standardbedingungen freigesetzten oder aufgenommenen Wärme / Reaktionsenthalpie.

Für stabile Elemente ist $\Delta_f H_m^\circ = 0$, da absolute Energiebeträge nicht messbar sind.

Aggregatzustände müssen beachtet werden (oft hat (g) einen größeren Wert als (s)!).



Die Bildungsenthalpie kann zur Berechnung beliebiger Reaktionsenthalpien genutzt werden: $\boxed{\Delta_r H_m = \sum \Delta_f H_m (\text{Produkte}) - \sum \Delta_f H_m (\text{Edukte})}$

Stöchiometrische Faktoren gehen als Faktor in die Rechnung ein:



$$\Delta_r H_m = c \cdot \Delta_f H_m(C) + d \cdot \Delta_f H_m(D) - (b \cdot \Delta_f H_m(B) + a \cdot \Delta_f H_m(A))$$

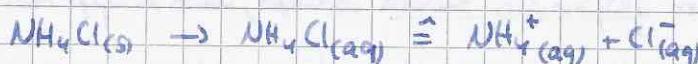
Bsp.: Reaktionsenthalpie der Knallgasreaktion / Bildungsenthalpie von Wasser:



$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\circ &= \Delta_f H_m^\circ(H_2O) - (\Delta_f H_m^\circ(H_2) + \frac{1}{2} \Delta_f H_m^\circ(O_2)) = -286 - (0 + 0) \\ &= -286 \text{ kJ/mol}^{-1} \end{aligned}$$

\Rightarrow exotherm

Bsp.: Auflösen von Ammoniumchlorid:



$$\begin{aligned} \Delta_f H_m^\circ &= \Delta_f H_m^\circ(NH_4^+(aq)) + \Delta_f H_m^\circ(Cl^-(aq)) - \Delta_f H_m^\circ(NH_4Cl(s)) = -132 - 167 + 315 \\ &= 16 \text{ kJ/mol}^{-1} \end{aligned}$$

\Rightarrow endotherm

$\hat{=} \text{ Lösungsenthalpie}$

Bsp.: Berechnung einer Bildungsenthalpie aus einer Reaktionsenthalpie:



$$\text{Hess: } \Delta_f H_m^\circ = 3 \cdot \Delta_f H_m^\circ(CO_2) + 4 \cdot \Delta_f H_m^\circ(H_2O) - (\Delta_f H_m^\circ(O_2) + \Delta_f H_m^\circ(C_3H_8))$$

$$\begin{aligned} \Leftrightarrow \Delta_f H_m^\circ(C_3H_8) &= 3 \cdot \Delta_f H_m^\circ(CO_2) + 4 \cdot \Delta_f H_m^\circ(H_2O) - \Delta_f H_m^\circ(O_2) - \Delta_f H_m^\circ \\ &= 3(-394) + 4 \cdot (-286) - 5 \cdot 0 - (-2220) \\ &= -106 \text{ kJ/mol}^{-1} \Rightarrow \text{passt zum Literaturwert} \end{aligned}$$

Bsp.: Bildungsenthalpie gelöster Metallionen:



$$\begin{aligned} \Delta_f H_m^\circ(Zn^{2+}(aq)) &= \Delta_f H_m^\circ + \Delta_f H_m^\circ(Zn) + 2 \cdot \Delta_f H_m^\circ(H^+) - \Delta_f H_m^\circ(H_2) \\ &= -153 + 0 + 2 \cdot 0 - 0 \\ &= -153 \text{ kJ/mol}^{-1} \end{aligned}$$

7. Bestimmung von Bildungsenthalpien aus Verbrennungsenthalpien

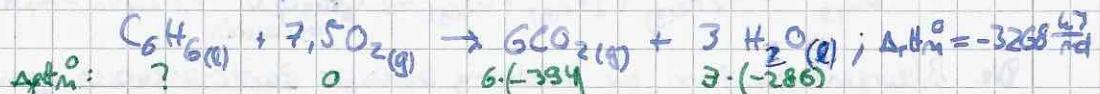
Die Verbrennungsenthalpie ist die Reaktionsenthalpie einer Verbrennungsreaktion.

Sie kann im Gegensatz zur Bildungsenthalpie einfacher experimentell bestimmt werden.

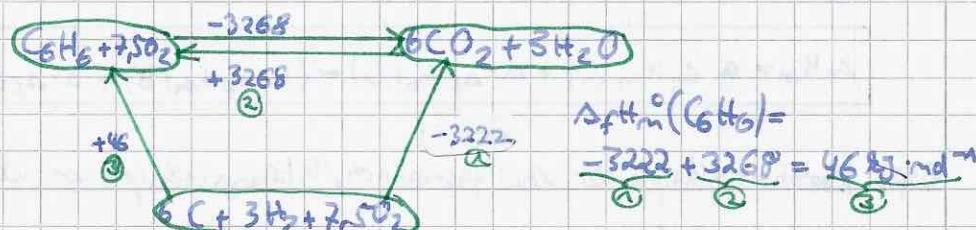
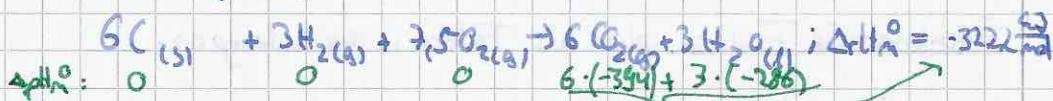
Mit dem Satz von Hess kann man aus gegebenen Verbrennungs- die Bildungsenthalpie eines Stoffes berechnen.

Verbrennungsenthalpie $\Delta_f H_m^\circ$: Wasserstoff $H_2(g)$: -286 $[kJ \cdot mol^{-1}]$
Kohlenstoff $C(s)$: -394 $[kJ \cdot mol^{-1}]$

Bsp.: Bildungsenthalpie von Benzol:



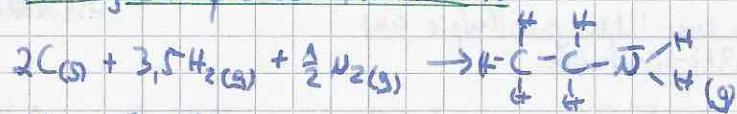
Verbrennung von Graphit und Wasserstoff:



8. Bestimmung von Bildungsenthalpien aus Bildungsenthalpien

Um die Bildungs- aus den Bildungsenthalpien zu bestimmen, müssen die Stoffe zuerst atomar und im gasförmigen Zustand vorliegen; dann grüppft man neue Bindungen wie schon bei der Reaktionsenthalpie oben gezeigt.

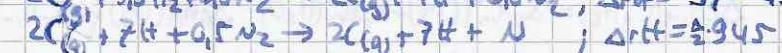
Bsp.: Bildungsenthalpie von Ammoniak



Kohlenstoff sublimieren:



Bindungen lösen:



Bindungen grüppfen:



alle Reaktionsschritte addieren:

$$2 \cdot 717 + 3,5 \cdot 436 + 2 \cdot 945 - 3479 = -46,5 \frac{kJ}{mol}$$

$$\Delta_f H_m^\circ(C_2H_5NH_2) = -46,5 \frac{kJ}{mol}$$

9. Entropie

Die Entropie S beschreibt quantitativ den Ordnungszustand eines Systems. Mit steigender Unordnung nimmt die Entropie zu.

Der größte Ordnungszustand $S=0$ hat $E=0$ bei $T=0\text{K}$. Bei Erwärmung nimmt auch die Entropie proportional zu \ln am Schmelz- und Siedepunkt sogar sprunghaft (Entropie von Gasen ist viel höher als von Feststoffen oder Flüssigkeiten).

Generell streben Stoffe zum Zustand größerer Unordnung; dies geht sogar soweit, dass manche endotherme Vorgänge trotzdem freiwillig ablaufen (s.u.): Es gilt das Prinzip der maximalen Unordnung.

Für Stoffe sind molare Standardentropien S_m° tabelliert.

Für eine Reaktion ergibt sich analog zur Reaktionsenthalpie die molare Standardreaktionsentropie: $\Delta_r S_m^{\circ} = \sum S_m^{\circ}(\text{Produkte}) - \sum S_m^{\circ}(\text{Edukte})$

Für die Reaktion $aA + bB \rightarrow cC + dD$ gilt also:

$$\Delta_r S_m^{\circ} = c \cdot S_m^{\circ}(C) + d \cdot S_m^{\circ}(D) - (b \cdot S_m^{\circ}(B) + a \cdot S_m^{\circ}(A))$$

Bei jeder spontanen Reaktion nimmt die Entropie zu: Das ist der 2. Hauptsatz der Thermodynamik (Entropiesatz).

9.1 Freie Enthalpie

Die freie Enthalpie oder Gibbs-Energie verbindet Enthalpie, Temperatur und Entropie zu einer neuen Größe, die Aussagen über den Reaktionsablauf macht. Sie errechnet sich durch die Gibbs-Helmholtz-Gleichung:

$$\Delta_f G_m = \Delta_f H_m - T \cdot \Delta_r S_m \quad \leftarrow \quad G = H - T \cdot S$$

Man spricht von der molaren freien (Standard-)Reaktionsenthalpie.

Schritte zum Bestimmen der freien Reaktionsenthalpie:

1.) Reaktionsgleichung aufstellen.

2.) $\Delta_f H_m$ bestimmen: $\Delta_f H_m = \sum \Delta_f H_m(\text{Produkte}) - \sum \Delta_f H_m(\text{Edukte})$

3.) $\Delta_r S_m$ bestimmen: $\Delta_r S_m = \sum S_m^{\circ}(\text{Produkte}) - \sum S_m^{\circ}(\text{Edukte})$

4.) $\Delta_f G_m$ bestimmen: $\Delta_f G_m = \Delta_f H_m - T \cdot \Delta_r S_m$

Auch ein kinderzimmer wird immer anordnet
über $\Rightarrow S$ nimmt zu;
es sei denn man investiert Energie und Raum auf
 $\Rightarrow S$ nimmt ab

Ist $\Delta_f G_m < 0$, ist die Reaktion exergon und läuft freiwillig ab.

Ist $\Delta_f G_m > 0$, ist die Reaktion endergon und läuft nicht freiwillig ab.

Durch Verändern der Temperatur kann man $\Delta_f G_m$ beeinflussen und damit auch den freiwilligen Charakter der Reaktion. Ist die Entropieänderung groß genug, können so auch endeotherme Prozesse freiwillig ablaufen.

Im chemischen Gleichgewicht gilt:

$\Delta_f G_m < 0: K_C > 1 \Rightarrow$ Die Produkte überwiegen (\rightleftharpoons). \Rightarrow exergon

$\Delta_f G_m = 0: K_C = 1 \Rightarrow$ Produkte und Edukte sind ausgewogen (\rightleftharpoons).

$\Delta_f G_m > 0: K_C < 1 \Rightarrow$ Die Edukte überwiegen (\rightleftharpoons). \Rightarrow endergon

Dass eine Reaktion freiwillig abläuft, schließt nicht aus, dass sie sehr langsam und somit fast gar nicht abläuft. Solche Systeme heißen metastabile Systeme.



$$\begin{aligned}\Delta_f H_m^\circ &= \Delta_f H_m^\circ(\text{CO}_2) + 2 \cdot \Delta_f H_m^\circ(\text{H}_2\text{O}) - (\Delta_f H_m^\circ(\text{CH}_4) + \Delta_f H_m^\circ(\text{O}_2) \cdot 2) \\ &= -394 + 2 \cdot (-286) - (-75 + 0) \\ &= -891 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_f S_m^\circ &= S_m^\circ(\text{CO}_2) + 2 \cdot S_m^\circ(\text{H}_2\text{O}) - (S_m^\circ(\text{CH}_4) + 2 \cdot S_m^\circ(\text{O}_2)) \\ &= 214 + 2 \cdot 70 - 186 - 2 \cdot 205 \\ &= -242 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = -0,24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_f G_m^\circ &= \Delta_f H_m^\circ - T \cdot \Delta_f S_m^\circ \\ &= -891 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 298 \text{ K} \cdot (0,24) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= -818,88 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$



$$\begin{aligned}\Delta_f S_m^\circ &= S_m^\circ(\text{NH}_4^+) + S_m^\circ(\text{Cl}^-) - S_m^\circ(\text{NH}_4\text{Cl}) \\ &= 113 + 56 - 95 = 74 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 0,074 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

$$\Delta_f G_m^\circ = 16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 0,074 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K} = -6052 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

\Rightarrow Obwohl der Lösungsgang endotherm ist, läuft er freiwillig ab, da die Ordnung stark zunimmt.

$$16 - T \cdot 0,074 > 0 \quad \text{B)} \quad T < 216 \text{ K} / -56,8^\circ\text{C}$$

Erst ab unter -57°C verläuft der Lösungsgang endergon (nicht freiwillig).



$$\Delta_f H_m^\circ = 6 \cdot (-394) + 6 \cdot (-286) - (-1274 + 0) = -2806 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f S_m^\circ = 6 \cdot 214 + 6 \cdot 70 - (212 + 6 \cdot 205) = 0,262 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_f G_m^\circ = -2806 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 298 \text{ K} \cdot 0,262 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

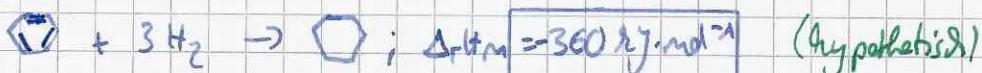
$$= -2884,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

10. Mesomerie-Energie von Benzol

Das Benzolmolekül C_6H_6 ist durch delokalisierte π -Elektronen mesomeriestabilisiert:
$$[\text{Cyclohexa-1,3,5-trien} \leftrightarrow \text{Benzol}] \rightleftharpoons \text{Benzol}$$
 { Grenzstrukturformeln

Durch diese Stabilisierung hat Benzol eine geringere Energie als das hypothetische Cyclohexa-1,3,5-trien. Diese Energiedifferenz nennt man Mesomerie-Energie.

Sie lässt sich durch Vergleich der Reaktionsenthalpien von Hydrierungsreaktionen ermitteln: Die Hydrierung von Cyclohexen C_6H_8 zu Cyclohexan C_6H_{10} liefert $120 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Theoretisch müsste die ^{dreifache} Hydrierung von Cyclohexatrien C_6H_6 zu Cyclohexen C_6H_8 $3 \cdot 120 = 360 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ liefern, im Experiment erhält man aber einen Wert von $-209 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$:



Die Differenz dieser beiden Werte, $\hookrightarrow 151 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, ist die Mesomerie-Energie des Benzols.

Energiediagramm:

