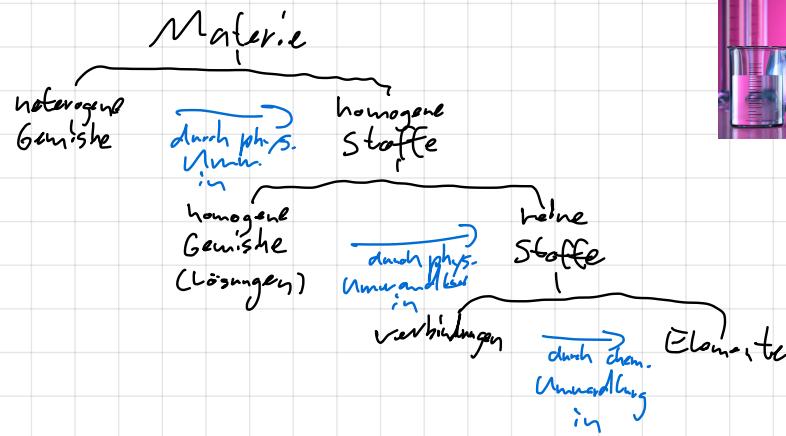


# Einleitung

## Einteilung Materie



Merkmale amorpher fester Stoffe

- phys. Eigenschaften unabhängig von Raumrichtung (isotrop)
- aufgrund fehlender Ordnung energiereicher als kristalline Stoffe

" Kristalliner "

- phys. Eigenschaften abhängig von Raumrichtung (anisotrop)
- regelmässiges räumliches Gitter (Kristallgitter)

Klassifizierung heterogener Gemische

S + S	Gemenge, Konglomerat	Sand	Sortieren
S + l	Suspension	Schlamm	Sedimentieren, Zentrifugieren
l + l	Emulsion	Milch	Zentrifugieren
S + g	Aerosol	Rauch	Sedimentieren
l + g	Aerosol	Nebel	Sedimentieren

chem. Element

kann d. chem. Methoden nicht weiter zerlegt werden

Avogadro'sche Zahl  $N_A$

$$6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

(auch "Loschmidt'sche Zahl  $N_L$ ")

chem Grundgesetz (Grundlagen d. Stöchiomet.)

- $m_{(\text{End})} = m_{(\text{Prod})}$ ,  $\sum m = \text{konst.}$
- konstante Proportionen: Gewichtsverh. zweier sich zu chem. Verb. vereinigender Elemente ist konstant
- multiple Proportionen: Gewichtsverh. d. El. in chem. Verb. ist das einfache ganzer Zahler ( $\rightarrow$  bekannte Reihe (Isotope))  
 $\rightarrow$  zB: Masse (H) : M(O) = 1 : 8  $\rightarrow$  H<sub>2</sub>O      } 8 : 16 = 1 : 2  
 $m_{(\text{H})} : m_{(\text{O})} = 1 : 16 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$       } 8 : 16 = 1 : 2
- Volumenverhältnis ganzzahlig bei chem. Umsetzung
- gleiche Volumina  $\rightarrow$  gleich viele Teilchen

Molvolumen

$V$  von 1 mol gasf. Teilchen  $\left( \frac{22.4 \text{ L}}{24.5 \text{ L}} \left( \begin{array}{l} 0^\circ\text{C}, 1.013 \text{ bar (Normalb.)} \\ (25^\circ\text{C}, 1.013 \text{ bar (Standardb.)}) \end{array} \right) \right)$

1 mol

Anzahl Teilchen  $^{12}\text{C} = N_A = N_L$

Molarität

Anzahl mol / Liter

Größe Atom / Kern

Kern  $10^4$  bis  $10^5$  mal kleiner als Atom

1 Å (Angström)

$100 \text{ pm}$  ( $1 \text{ pm} = 10^{-3} \text{ nm} = 10^{-6} \mu\text{m} = 10^{-9} \text{ mm} = 10^{-12} \text{ m}$ )

1  $\text{N}_A$

$$\frac{1}{12} \text{ d. n eines } ^{12}\text{C-Atoms} = \frac{1}{12} \cdot \frac{12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{6.022 \cdot 10^{23} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1.6605 \cdot 10^{-24} \text{ g} \stackrel{12 \text{ g}}{=} 10^{-12} \text{ m}$$

Elementarteilchen

	Symbol	ladung (e)	Masse (u)
	$e^-$	-1	0.00055
	$p^+$	+1	1.00728
	$n$	0	1.00867

Schreibweise Atome

$M^{\pm}_E$  Ladungszahl (Ionen)  
 $O_2^-$  Atomzahl (Verbindungen)

# Atomkern

Reinelement

anisotopes Element (gibt nur 22)

Isotopeneffekt

untersch. Verhalten isotoper Nukleide

→ generell recht klein, am stärksten bei H

→ D<sub>2</sub> & T<sub>2</sub> höhere Sdp. & Smp.

Massenende fehlt

$\sum m(p^+) \text{ und } m(n) = m(\text{Atomkern})$

→ Kernbindungsenergie der Nukleonen mit  $E=mc^2$  berechnen

radioaktiver Prozess

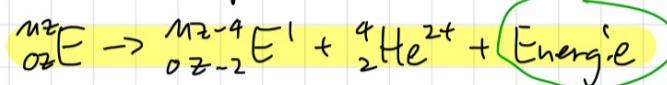
Änderung Zusammensetzung Atomkern

→ tritt besonders bei E. mit hoher Kernladung auf

→ Anwendung: Footprinting mit radioaktiv markierter DNA/RNA

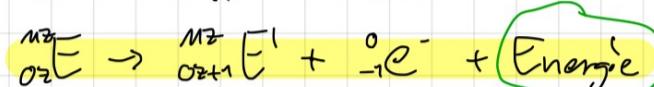
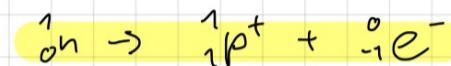
$\alpha$ -Strahlung

${}_{2}^{4}\text{He}^{2+}$  ( $= 2 p^+ + 2n$ )



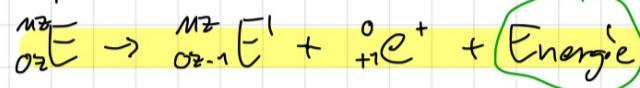
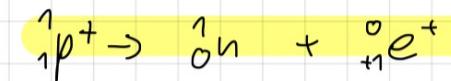
$\beta^-$ -Strahlung

$e^-$  (besonders bei Kernen mit n-Überschuss)



$\beta^+$ -Strahlung

$e^+$  (besonders bei Kernen mit p<sup>+</sup>-Überschuss)



$\gamma$ -Strahlung

elektromagn. Strahlung (sehr kurzwellige Röntgenstrahlung)

→ tritt als Begleitstrahlung bei  $\alpha$ - &  $\beta$ -Strahlung auf (immer)

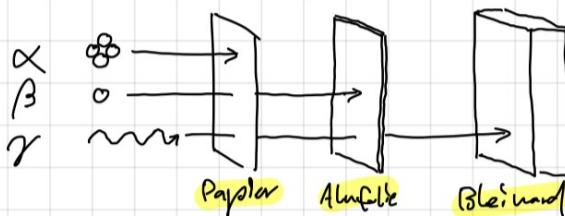
Durchdringungsvermögen von Gewebe

$\alpha$ : wenige nm

$\beta$ : wenige cm

$\gamma$ : nahezu ungebremst (da ungeladen)

Abschirrmung



Zerfallsreihen

Uran - Actinium - ZR

Uran - Radium - ZR

Thorium - ZR

}

3 natürliche ZR auf Erde

→ am Schluss bei allen Pb  
«Actinium, Uranium, Thorium»

Zerfallsgeschw.

$$V = \frac{dC}{dt} = -k \cdot C \quad (k = \text{Zerfallskonstante})$$

2.1

$t_{1/2}$

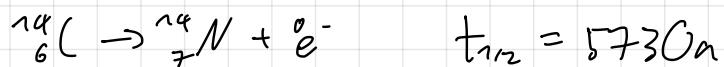
$$\frac{\ln 2}{k} \rightarrow c(t) = N e^{-kt} \rightarrow \frac{1}{2} N = N e^{-kt_{1/2}} \Rightarrow \ln\left(\frac{1}{2}\right) = -k t_{1/2} \Rightarrow \ln 1 - \ln 2 = -k t_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

Radiocarbonmeth.



②  ${}^{14}_6C$  mischt sich in Luft und wird von Organismen aufgenommen  
→ Gleichgewicht:

③ Tod  $\rightarrow$  kein neues  ${}^{14}_6C$



④ Gehalt von  ${}^{14}_6C$  in org. Material  $\rightarrow$  Bestimmung Alter

$$\approx 10 \times t_{1/2}$$

Nachweisgrenze

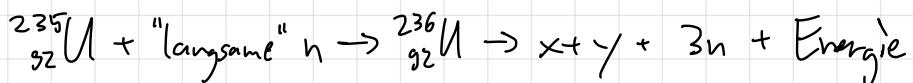
Künstliche E-Umwandlung

nicht natürlich vorkommende Elemente können durch Beschuss mit radioaktiver Strahlung hergestellt werden  
es werden groß 2 Arten unterschieden:

a) Beschuss mit  $p^+$  oder  $\alpha$ -Strahlung  
→ hohe kin. E notwendig (wegen Abstossung vom Atomkern wegen  $+\oplus$ )

b) Beschuss mit n  
→ müssen langsam sein, da ungeladen

schwere Nuklide können durch n-Beschuss unter Freisetzung von Kernbindungsenergie in 2 oder mehr kleinere Kerne gespalten werden  
→ Kernreaktoren (v.a. U und Pu)

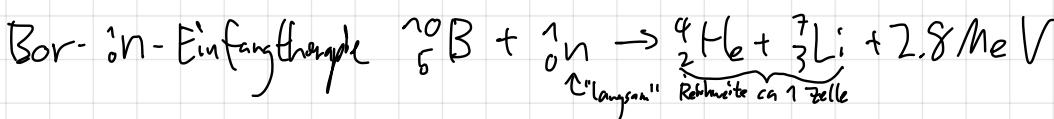


Multiplikationsfaktor

Natur: 99.3%  ${}^{238}_{92}U \Rightarrow$  keine Kettensverzweigung  $\Rightarrow MF < 1$

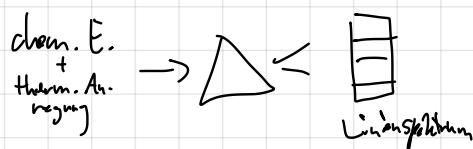
Reaktor: Neutronenfangstäbe  $\Rightarrow MF \sim 1$

Bombe:  $MF > 1 \Rightarrow$  Explosion



2.4 Elektronenhülle

Linenspektrum



Planck'sches Gesetz  $E = h \cdot f = h \frac{c}{\lambda}$  (Strahlung = Transport bestimmt, Leistung  $E$ -Flüsse)

c

$$c = \lambda \cdot f = \lambda \cdot \frac{E}{h}$$

$E_c$  (H-Atom)

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left( -\frac{e \cdot (-e)}{r^2} \right) = \boxed{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r^2}} = \boxed{\frac{mv^2}{r}}$$

$= F_z$  (Zentripetalkraft)

$$\begin{aligned} & \text{mit } r^2 + (vt)^2 = (r+h)^2 \\ & \Rightarrow v^2 t^2 = 2rh \\ & \Rightarrow h = \frac{1}{2} \left( \frac{v^2}{r} \right) t^2 \end{aligned}$$

Bohrsche Quantenbedingung

$$m_e v r = n \frac{h}{2\pi} \Leftrightarrow \boxed{v = n \cdot \frac{h}{2\pi \cdot m_e \cdot r}} \quad (\text{Bahnimpuls ist geprägt!})$$

Bohrscher Bohrradius

$$r = n^2 \cdot \frac{h^2 \epsilon_0}{e^2 \pi m_e} \quad (\rightarrow \textcircled{2} \text{ in } \textcircled{1}, \text{ nach } r \text{ auflösen})$$

$E_{pot}$

$$\int_{\infty}^r \vec{F}_c$$

$$\frac{1}{2} m_e v^2 = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r} \quad (F_c = F_z / \times \frac{1}{2} r)$$

$E_{kin}$

$$\begin{aligned} E_{tot} &= E_{pot} + E_{kin} = \int_{\infty}^r \vec{F}_c + \frac{1}{2} m_e v^2 = \int_{\infty}^r \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r^2} dr + \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r} \\ &= -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r} + \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r} = -\frac{1}{n^2} \cdot \frac{m_e \cdot e^4}{8 \cdot \epsilon_0^2 \cdot h^2} \end{aligned}$$

$\lambda$

$$\frac{c \cdot h}{E}$$

## 2.4 $e^-$ -Hülle - wellenmech. Modell

E

$$\text{Einstein: } E = m \cdot c^2 \quad \text{Planck: } E = h \cdot f = h \cdot \frac{c}{\lambda}$$

 $\lambda$ 

$$\frac{h}{m \cdot c}$$

Welle-Teilchen-Dualismus  $\lambda = \frac{h}{m \cdot v}$  ( $e^-$  kann Wellenlänge zugeordnet werden)

 $\lambda$  im Atom

$$n \cdot \lambda = 2\pi r \quad (\text{durf sich nicht anschließen} \rightarrow \text{ganzes Vielfaches Radius})$$

Heisenb. Unschär.

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{h}{2\pi}$$

Schr. - Gl.  $\xrightarrow{\text{Lösen...}}$   $\psi = \dots$  (Wellenfunktion) $\psi^2$ Auf. w. dichte  $e^-$  an einem  $r$  zu einer Zeit  $t$  $4\pi r^2 \psi^2$ rad. Auf...  $\rightarrow$  Orbital

Elektronenzustand

$$3QZ (s, h.r.-Gl.) + 4 \cdot QZ (e^--\text{spin})$$

Quantenzahlen

① Haupt-QZ  $n: 1, 2, 3, \dots$   $\rightarrow$  Hauptäquivalente Energie② Neben-QZ  $l: 0, 1, 2, 3, \dots (n-1)$   $\rightarrow$  Orbitalform③ magn. QZ  $m: -l, \dots 0, \dots +l$   $\rightarrow$  Orientierung im Raum  
 $\rightarrow$  ohne örtl. Fall  $\rightarrow$  entartet  
( $\cong$  feste E.)④ Spin-QZ  $s: \pm \frac{1}{2}$   $\rightarrow$  Eigendrehimpuls d.  $e^-$ 

Pauli-Prinzip

2  $e^-$  dürfen nicht in allen QT überwesen

Knotenflächen

Auf. w. d. d.  $e^- = 0$ 

Gesamtzahl

 $n-1$ 

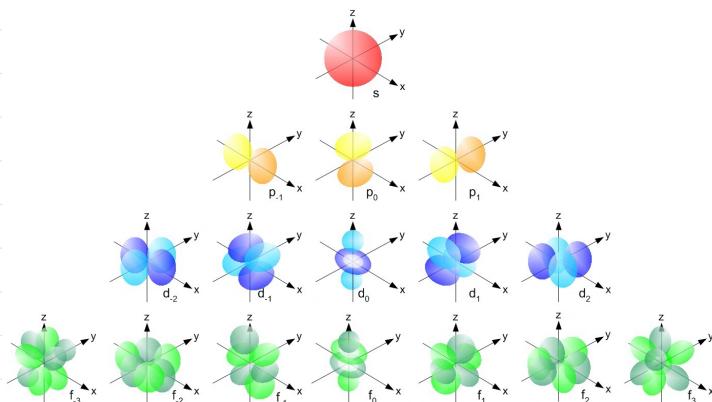
inkelabh.

durch Kern

radiale

n-1-l  $\rightarrow$  kugelsymmetrisch um KernAnzahl  $e^-$  in nmax.  $2n^2$ 

Orbitale



# Periodensystem der Elemente

## Orbitalbesetzung

(1) Pauli-Prinzip

(2) Aufbaum-Prinzip: kein hinzukommendes  $e^-$   $\rightarrow$  energetisch höher, noch verfügbares Orbital

(3) Hund'sche Regel: bei energetisch gleichmäßigen  $\rightarrow$  zunächst einfach besetzt (entarteten)

Reihenfolge niederstener E.  $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p \dots$

2 Ausnahmen

$5d^1$  vor  $4f^x$ ,  $6d^1$  vor  $5f^x$  (späterens ab Fr jedoch  $5d^0 4f^3$ , Vb:  $5d^0 4f^{14}$   
aber  $Gd: 5d^1 4f^7$  ( $Eu: 5d^1 4f^{14}$ ) Lu:  $5d^1 4f^{14}$ )

## Valenze

energiereichen Aussene $e^-$   $\rightarrow$  verantwortlich für chem. Eigenschaften

H-Gemeine:  $e^-$  mit höchster HQZ  $\rightarrow$  s- & p-Orbitale

Übergangselemente: zusätzlich d-Orbitale mit HQZ  $n-1$

$\hookrightarrow f-e^-$  für Chemie nicht so relevant  $\rightarrow$  daher sind Lanthanoide sehr ähnlich  
aber Actinoide sind weniger homogen

## Übergangse.

= II - VI metalle  
= d - Elemente

beim Durchlaufen einer Periode von links nach rechts werden  
 $e^-$  in inneren Schalen eingebaut (3d-, 4d-, 5d-Zustände werden besetzt)  
 $\rightarrow$  Anomalien weil halb- und vollbesetzte Schalen besonders stabil sind  
 $\hookrightarrow$  Cr:  $3d^5 4s^2 \rightarrow 3d^4 4s^2$ ; Cu:  $3d^9 4s^2 \rightarrow 3d^10 4s^1$

## eff. Kernladung

$Z^* = Z - \sigma$  ( $Z$  = Kernladung,  $\sigma$  = Abstufungskonstante)

## Berechnung

### Slater-Regeln

1.  $e^-$  höherer HQZ  $\rightarrow$  hoher Einfluss

2.  $e^-$  gleiche HQZ  $\rightarrow -0.35$

$\hookrightarrow$  innerhalb 1s  $\rightarrow -0.30$

$\hookrightarrow$  betrachtetes  $e^-$  in d/f,  $e^-$  in s/p  $\rightarrow -1.00$

3.  $e^-$   $n-1$  HQZ  $\rightarrow -0.85$

$\hookrightarrow$  betrachtetes  $e^-$  in d/f  $\rightarrow -1.00$

4.  $e^-$  der niedrigen HQZen  $\rightarrow -1.00$

## Atomradius

$r_{K+} < r_{K^0}, r_{A^-} > r_{A^0}$

## Ionisierungsenthalpie

notwendige E, um von einem Atom/Ion (g) das am schwierigsten  
gebundene  $e^-$  vollständig zu entfernen

$r_{\text{differ. } VV} \rightarrow$  falls voll-/halbbesetzte Unterschale erreicht werden kann  $\rightarrow$  Abnahme

## Elektronenaffinität

E, die mit  $e^-$ -Aufnahme durch Atom/Ion/Mol. (g) verbunden ist

$r_{\text{differ. } e^-VV}$

## Elektronegativität

Maß für Besteigen eines Atoms in chem. Bindung  $e^-$  an an sich zu ziehen  
 $F > O > Cl = N > Br > S = C$

## Verteilung d. Elemente

Weltall: 90% H<sub>2</sub>, 9% He, 1% Rest  
 $\hookrightarrow$  Atome

Erdkruste: 50.5%  $\sim \frac{1}{2} O$ , 27.5%  $\sim \frac{1}{4} Si$ , 7.3% Al, 3.38% Fe, ...  
 $\hookrightarrow$  Masse

Mensch: 65% O, 18% C, 10% H, 3% N, 1.5% Ca, 1% P, 0.25% S, ...  
 $\hookrightarrow$  Masse

Verlauf Orbital-  
energien bezogen  
auf O<sub>2</sub>

Abstand d. Energieniveaus hängt auch von der  
Zahl der vorhandenen Elektronen ab  
(→ bspw. wird bei Ionisierung von Übergangselementen häufig  
s-Elektronen vor d-Elektronen entfernt)

e<sup>-</sup> für Bindungen Elemente können nur mit Hilfe der Valenze-Bindungen  
eingehen

innere Übergangselemente f-Elemente

# chemische Bindung

## 8 kovalente Bindung

### Oktettregel & Lewis-Formeln

Um Lewisformeln im Einklang mit der Oktettregel richtig zu formalisieren, muss die Gesamtzahl der Valenz- $e^-$  so auf bindende und einsame  $e^-$ -Paare aufgeteilt werden, dass jedes Atom von  $8 e^-$  und jedes H-Atom von  $2 e^-$  umgeben ist

↳ Anzahl der Bindungs- $e^-$  =

$$2 \cdot (\sum \text{H-Atome}) + 8 \cdot (\text{Eihüge Atome}) - (\text{Valenz-}e^-)$$

→ gibt manchmal mehrere Möglichkeiten ( $\rightarrow$  Mesomerie)

### Formalladung

Formalität entspricht nicht der tatsächlichen Ladungsverteilung wegen EN

↳ in Lewisformel möglichst wenige Atome mit Formalladung

↳ 2 benachbarte Atome nicht die gleiche Formalladung

↳ möglichst kleine Formalladungen

### Grenzstruktur Regeln

- ①  $e^-$ -Paare (freie oder aus Doppelbindung) werden ungedlappt
- ②  $e^-$ -Paare können immer nur zum Nachbaratom gedlappt und nicht über 2 Atome hinweg
- ③ sind an dem Atom, zu dem das  $e^-$ -Paar gedlappt wurde nun zu viele  $e^-$ , so muss hier ein  $e^-$ -Paar weggedlappt werden  
↳ wenn das nicht geht  $\Rightarrow$  diese Grenzstruktur ist nicht möglich

## 9 Molekülschr., Molekülorbitale

### Oktett-Aufweitung ab 3. Periode möglich

### VSEPR

valence-shell electron-pair repulsion theory

→  $e^-$ -Paare stoßen sich ab  $\rightarrow$  größtmöglicher Abstand

→ u.-b.  $e^-$ -Paare "brauchen mehr Platz"  $\rightarrow$  stoßen mehr ab!

→ alle  $e^-$ -Paare durch Valenzschale des Zentralatoms berücksichtigt  
( $\rightarrow$  sowohl am Bindung beteiligte als auch unbeteiligte)

→ trigonale Bi-Pyramide: nih.  $e^-$ -Paare  $\rightarrow$  Äquator (da sie hier geringere Abstand)

→ Mehrfachbindung als Einheit betrachten  $\rightarrow$  "braucht jedoch auch mehr Platz"

→ auch bei mesomeren Grenzformeln anwendbar

## Lewisformeln Regeln

- Anzahl V-e<sup>-</sup> bestimmen
- Anzahl O<sup>-</sup>-Paare =  $\frac{\text{Valenz}-e^-}{2}$
- H einbindig  $\rightarrow$  Rand von Molekül
- Einzelatom oder Atom mit grösster Wertigkeit meist zentral
- alle Atome sollten Oktett (Duett) erreichen
- Elemente der 2. Periode  $\rightarrow$  bzw.  $8e^-$  um sich bauen (haben nur 4 Orbitale zur Verfügung)  
maximal 4 e<sup>-</sup>-Paare
- ab 3. Periode ist Überschreitung des Oktetts mögl., h
- Bindigkeit (= Wertigkeit) so gut wie möglich berücksichtigen
- e<sup>-</sup> um Atome zählen und mit PSE vergleichen  $\rightarrow$  Formalladungen
- ungerade Anzahl V-e<sup>-</sup>  $\rightarrow$  Atom mit grösserer EN bekommt 8,  
als andere
- meistens nicht 2 mal das gleiche Atom aneinander (außer bei C)

id.R.

- 2 benachbarte Atome keine Formalladung mit gleichen Vorzeichen
- wichtigste Grenze: kleinste Anzahl FL / kleinste Beträge  $\rightarrow$  ausgleichen: beide FL
- FL sollte möglichst EN der Atome entsprechen, EN: die Atom  $\rightarrow$  möglichst kleine positive FL

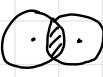
## Grenzformeln behaupten

## «Valence bond» Theorie

<sup>kov</sup> Bindung = Überlappung von Ladungsknoten (Orbitälen) zwischen 2 Atomen  $\rightarrow$  endliche Aufenthaltswahrsch. in Überlappungszone für beide e<sup>-</sup>

Bsp: H<sub>2</sub>

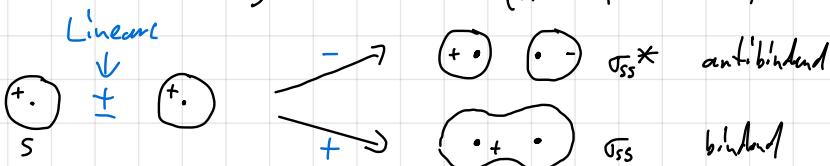
H: 1s<sup>1</sup>



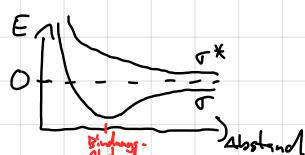
## Molekülorbitaltheorie

Bsp: H<sub>2</sub>

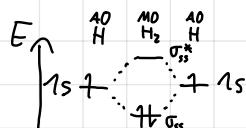
<sup>kov</sup> Bindung = MO (Lineark. gegenseitiger AO)  
 $\hookrightarrow$  durch Wellenfunktion beschreibbar



E-Abstand-Diagramm



MO-Schema



HOMO

highest occupied MO

LUMO

lowest unoccupied MO

HOMO-LUMO-gap

$\Delta E$  zwischen den beiden

Bindungsenergie

Korreliert mit BO (Achtung: H<sub>2</sub>  $\rightarrow$  1s-Orbital  $\rightarrow$  kurze Bindung  $\rightarrow$  hohe E)

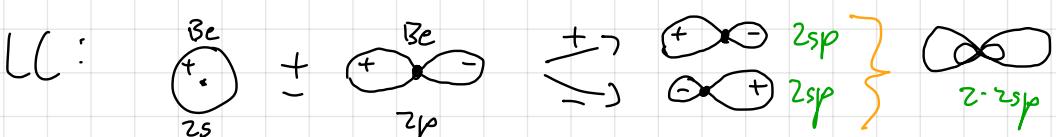
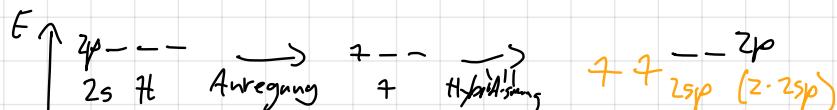
Hybridisierung

MO-Schemata mit  $>2$  Atomen / Komplex  $\rightarrow$  Hybridisierung  
 $\rightarrow$  korrekte B. wieder durch (einfache) VB-Theorie

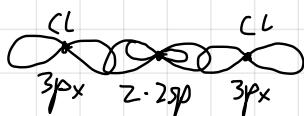
Bsp: BeCl<sub>2</sub>

| Cl - Be - Cl | linear

Be: 2s<sup>2</sup> + 2s<sup>-</sup> --- } Hybridisierung: AO  $\rightarrow$  Hybrid-AO



2. Schritt: Bindungsbildung nach VB:



| Cl - Be - Cl | (Gasphase)

schwache Rückbildung (2sp/3px)

## Atomradius

(halbe) maximale Annäherungsabstand in 2 benachbarten Atomen eines Atomverbandes  
→ keine konstante Größe, hängt von Natur des Atomverbandes ab  
→ gilt auch für **Ionenradius**

## Von der Waals - Radius

halbe max. A. zwischen chemisch nicht verknüpften Atomen  
→ es gilt immer  $r_{VdW} > r_{\text{Bindung}}$

## Kovalente Bindung

Molekülorbital (Linearkombination zweier Atomorbitale) (ähnliche Energie)  
↳ dabei entsteht auch antibindendes MO

## $\sigma$ -Bindung

- rotatklassensymmetrisch
- stärker als  $\pi$ -Bindung ( $e^-$ -Wolken überlappen sehr stark)
- in Mehrfachbindungen immer eine  $\sigma$ -Bindung und  $\pi$ -Bindung (an)

## Bindungsordnung BO

$$\frac{\sum e^-(MO_s) - \sum e^-(MO_s^*)}{2}$$

4.1

## $\pi$ -Bindung

- Kombination aus auf Kernverbindungsachse senkrecht stehender AO<sub>s</sub> → UF durch Bindungsachse

→  $e^-$  alle gepaart  $\Rightarrow$  entgegengesetztes Magnetfeld "magnetisch"  
→ ungepaarte  $e^-$   $\Rightarrow$  verstärken äußeres Magnetfeld im Innen  $\rightarrow$  "magnetisch"

## diamagnetisch paramagnetisch

wenn 2s und 2p energetisch nahe sind  $\rightarrow \sigma$  liegt über  $\pi$   
 $\rightarrow$  bis and mit Gruppe 15 (aber auch NO!) (auch "im O bei N, zB O)"



5

## isostere Moleküle

gleiche Anz. (Valenz-) Elektronen + gleiche Anz. Atome

## isoelektronisch

gleiche Anz. (Valenz-) Elektronen

## Formalladung

Bindungs-e<sup>-</sup> gleichmäßig aufteilen  $\rightarrow$  Differenz zu Valenz-e<sup>-</sup>

## Oxidationszahl OT

e<sup>-</sup> elektronegativeren Partner aufteilen  $\rightarrow$  Differenz zu V-e<sup>-</sup>

## Frontorbitale

HOMO & LUMO (lowest unoccupied MO)

→ für Reaktivität des Moleküls von besonderer Bedeutung

## 4.2.2 Das Konzept der Hybridisierung

## Hybridisierung

fiktiver Vorgang für Veranschaulichung

→ Ziel: einfache Beschreibung **mehratomiger** Moleküle mittels VB-Theorie

→ Problem: teilweise werden mehr Bindungen gebildet als oben fast besetzte AO<sub>s</sub> vorhanden sind (Bsp Be(1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup>)  $\rightarrow$  BeCl<sub>2</sub>)

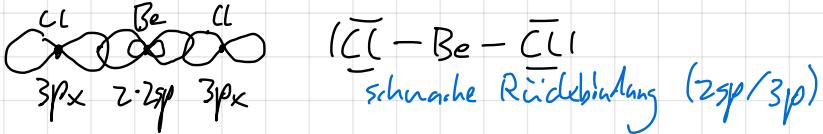
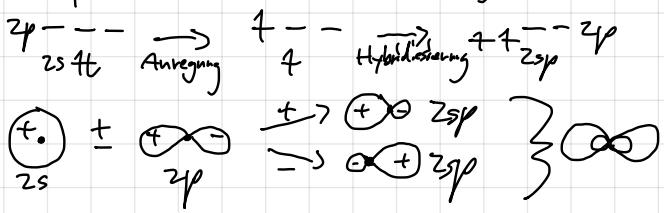
## Hybridisierung bestimmen

n Bindungspartner/freie e<sup>-</sup>-Paare  $\Rightarrow$  sp<sup>n-1</sup> Hybridisierung  
Mehrfachbindung  $\Rightarrow$   $\pi$ -Bindung involviert

$\text{BeCl}_2$  (Gasphase)

- linear
- äquivalente Be-Cl-Bindungen }  $\rightarrow$  sp-Hybridorbitale

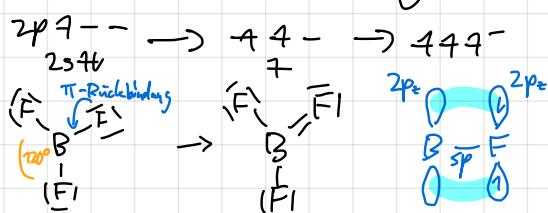
## 4.2



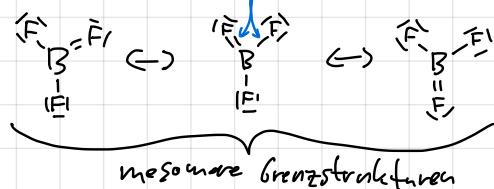
$\text{BF}_3$

- trigonal-planar
- alle Bindungen gleichwertig

}  $\rightarrow$   $sp^2$ -Hybridorbitale

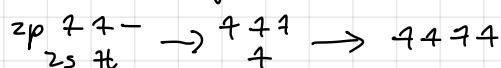


$$\text{Länge zwischen Binär- und Doppelbindung} \Rightarrow BO = 1\frac{1}{3}$$

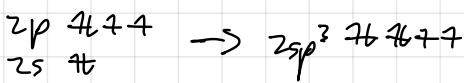


$\text{CH}_4$

- tetraedrisch  
- gleichm rtige B. }  $\rightarrow$   $sp^3$ -Hybridorbitale

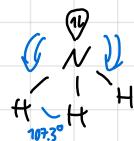
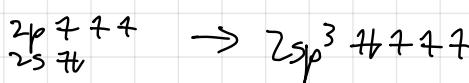


H<sub>2</sub>O



$H_2O \rightarrow 104.5^\circ$	Hybridization: Wedge bond dash bond orbital overlap $\rightarrow$ character!
$H_2S \rightarrow 92^\circ$	
$H_2Se \rightarrow 91^\circ$	
$H_2Te \rightarrow 90^\circ$	

NH<sub>3</sub>



Ethan

$C_2H_6$  tetrahedral,  $109.5^\circ \rightarrow sp^3$

then

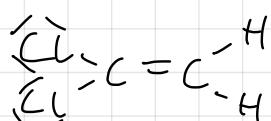
$C_2H_4$  planar,  $120^\circ \rightarrow sp^2 + \pi_{pp}$ -Bindung

Ethlyn

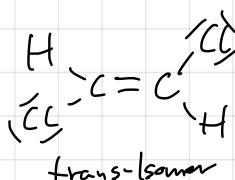
$$C_2H_2 \text{ linear, } 180^\circ \rightarrow S/P + 2\pi_{pp} - 3 \text{ Bindungen}$$

Isomere  $C_2H_2Cl_2$

## 1,1-Chlorethen:



1,2-Dichloroethen:



$$\begin{array}{c} \text{H} & & & \text{H} \\ & \diagdown & & \diagup \\ & \text{C} = \text{C} & & \\ & \diagup & & \diagdown \\ \text{Cl} & & & \text{Cl} \\ & \text{cis-1,2-dichloroethene} \end{array}$$

# Bindungsenergie der Bindungstypen

Kov. B.

Ionenb.

Metallische B.

H-Brückenb.

Dip-Dip-Wechselw.

Dip-induzierte Dip-W.

London-Kräfte

$100 - 400 \text{ kJ mol}^{-1}$  von Internet:

||

||

$8 - 40 \text{ kJ mol}^{-1}$

$4 - 25 \text{ kJ mol}^{-1}$

$0.8 - 8.5 \text{ kJ mol}^{-1}$

$0.5 - 5 \text{ kJ mol}^{-1}$

Name	Bindungsenergie in kJ/mol	Richtungsabhängigkeit
Ionenbindung	600 - 2000	ungerichtet
Atombindung	200 - 1000	gerichtet
Metallbindung	100 - 500	ungerichtet
Wasserstoffbrückenbindung	10 - 100	gerichtet
Dipolkräfte (Keesom-Kräfte)	5 - 10	gerichtet
Dispersionskräfte (London-Kräfte)	0,1 - 6	gerichtet oder ungerichtet

Dass zwischen der Bindungsordnung und der Bindungsenergie eine Korrelation besteht, ist wohl nicht überraschend. Deutlich wird dies an folgenden Beispielen:

Molekül	Bindungsordnung	Bindungsenergie (kJ mol <sup>-1</sup> )
H <sub>2</sub>	1	432
N <sub>2</sub>	3	941
O <sub>2</sub>	2	494
F <sub>2</sub>	1	151
CO	3	1070
NO	2.5	678

Die Bindungsordnung muss also nicht unbedingt eine ganze Zahl sein; so ist z.B. die Existenz von H<sub>2</sub><sup>+</sup> mit einer Bindungsordnung von 0.5 und einer Bindungsenergie von 269 kJ mol<sup>-1</sup> nachgewiesen (vgl. Abschnitt 0).

## A.2.3 Delokalisierte $\pi$ -Orbitale

Benzol

C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> planar,  $120^\circ \rightarrow sp^2 + \pi$   
- delokalisiertes  $\pi$ -System (aus  $6 \cdot 2p$ -Orbitale  $\cong 6e^-$ )



Acetat	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	planar, $120^\circ \rightarrow \text{sp}^2 + \text{delok. } \text{II-System}$
Nitrition	$\text{NO}_2^-$	planar $\rightarrow \text{sp}^2 + \text{delok. } \text{II-System}, 18e^-$
Schwefeldioxid	$\text{SO}_2$	planar $\rightarrow \text{sp}^2 + \text{delok. } \text{II-System}, 18e^- (?)$
Ozon	$\text{O}_3$	planar $\rightarrow \text{sp}^2 + \text{delok. } \text{II-System}, 18e^-$
Carbonat	$\text{CO}_3^{2-}$	planar, $120^\circ \rightarrow \text{sp}^2 + \text{delok. } \text{II-System}, 24e^-$
Nitration	$\text{NO}_3^-$	planar, $120^\circ \rightarrow \text{sp}^2 + \text{delok. } \text{II-System}, 24e^-$
Schwefeltrioxid	$\text{SO}_3$	planar, $120^\circ \rightarrow \text{sp}^2 + \text{delok. } \text{II-System}, 24e^- (?)$

### 4.3 Ionenbindung

#### Ionenbindung

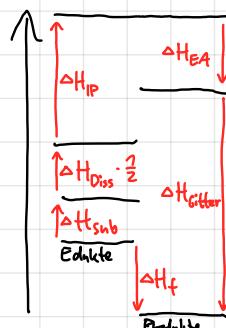
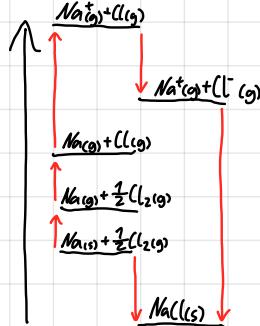
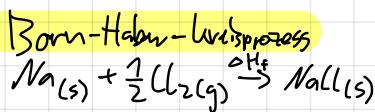
Extremfall d. Elektroanpassungsbildung

$\rightarrow$  Bindungselektronenpaar praktisch komplett bei einem Br. abgespannt  
 $\rightarrow$  1 Punkt  $\rightarrow$  relativ niedriges Ionisierungspotential, andere  $\rightarrow$  relativ grosse Elektronegativität  
 $\rightarrow$  grosse EN-Differenz: Faustregel:  $\Delta EN > 1.7$

$\rightarrow$  Coul.-Kraft wirkt nach alle Seiten  $\rightarrow$  Ionenbindung ist ungerichtet  
 $\rightarrow$  jedes Ion von möglichst vielen Ionen (d. entz. Ladung) umgeben (Koordinationszahl  $K(Z)$ )

$$F_c = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q_1 \cdot q_2}{d^2} \Rightarrow E_c = \sum_{\infty}^d F_c dd = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q_1 \cdot q_2}{d} \quad \begin{array}{l} \text{intensit: } E_c = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q_1 q_2}{d^2} \\ E_c = -\int_{\infty}^d F_c dd \\ \hookrightarrow \text{konst aufs } \infty \text{ geht!} \end{array}$$

#### Coulombkraft, Coulombenergie



Elektronegativität  
 Ionisierungsenthalpie  
 Dissoziationsenthalpie  
 Sublimationsenthalpie  
 Bildungsenthalpie

- Eigenschaften Ionenverb.
- rel. hohe Schmelz- und Siedetemper. (Gitter-E!)
  - hart & spröde
  - leiten Strom ( $\rightarrow$  Ionenwandlung)

#### Molekülonen

Nitrat	$\text{NO}_3^-$
Nitrit	$\text{NO}_2^-$
Nitrid	$\text{N}^{3-}$
Sulfat	$\text{SO}_4^{2-}$
Sulfit	$\text{SO}_3^{2-}$
Sulfid	$\text{S}^{2-}$
Phosphat	$\text{PO}_4^{3-}$
Carbonat	$\text{CO}_3^{2-}$
Acetat	$\text{CH}_3\text{COO}^-$
Hydroxid	$\text{OH}^-$



# Aggregatzustände

AZ abhängt von

T & p

## 5.1 Festkörper

Eigensch.

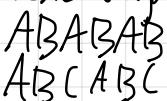
- formstabil
- nicht komprimierbar
- Teilchen bewegen sich nicht
- amorph oder kristallin
  - amorph: unregelm. Anordnung d. Teilchen
  - kristallin: hohe Ordnung
    - meist langsamer Prozess
    - wird (L, A, R) E (rel)

### 5.1.1 Kristallstrukturen

Bestrebun

KZ

dichteste Kugelpackung



kubische Gitterformen

kubisch-flächenzentriert

KZ; Abstand

Kugel/EZ

kubisch-innenzentriert

KZ; Abstand

Kugel/EZ

kubisch-einfach

KZ; Abstand

Kugel/EZ

größtmögliche Raumfüllung / Packungsdichte

Koordinatenanzahl: Anzahl der nächsten Nachbarn

dichteste Packung, die möglich ist (74%)

$\equiv$  hexagonal-dichteste } beide gleiche Raumfüllung (74%),

$\equiv$  kubisch-dichteste } KZ=12

3. Schicht über Lücken von 1. Schicht, die nicht von 2. Schicht bedeckt sind

= kubisch-dichteste = ABCABC

$$12; \sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2} = \frac{a\sqrt{2}}{2}$$

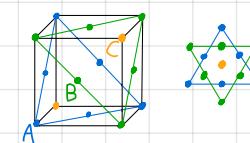
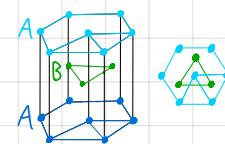
$$\frac{1}{8} \cdot 8 + \frac{1}{2} \cdot 6 = 4$$

= kubisch-raumzentriert

$$8; \sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2} = \frac{a\sqrt{3}}{2}$$

$$\frac{1}{8} \cdot 8 + 1 = 2$$

weniger dicht



6.1

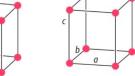
Rechtwinklige Achsenysteme:



Kubisch



tetragonal



(ortho-)rhombisch

Schiefwinklige Achsenysteme:



hexagonal, trigonal



monoklin



triclin

Kristallsysteme

→ gibt 7 verschiedene



→ Alle Kristalle können in diese eingeordnet werden

→ unterscheiden sich in Kantenlängen und Winkel

→ gibt rechtwinklige & schiefwinklige Achsenysteme

### 5.1.2 Einteilung der Festkörper nach der Art ihrer Bausteine

#### (1) Molekülgitter

Baustein

Bindung im Molekül

Bind. zw. benachb. Molekü

Molekül (Sonderfall Edelgase: Atome)

kovalente Bindung

meist schwache ZMK

$T_m / \Delta H_{sub}$

widrig / klein

- (2) kovalente Atomgitter  
 Bandbreite  
 $\Delta EN$   
 Konsistenz  
 $T_m$
- durch kovalente Bindungen verknüpft  
 relativ klein  
 hart  
 hoch

Diamant

$\rightarrow sp^3$ -Hybridisierung  
 $\rightarrow$  Sesselkonformation



Graphit

$\rightarrow sp^2$ -Hybridisierung, delokalisiertes  $\pi$ -System ( $p$ )  
 $\rightarrow$  Schichtstruktur  
 $\rightarrow$  schwache London-Kräfte zw. Schichten  
 $\rightarrow$  Leitfähigkeit parallel zu Schichten (= anisotrope Leiter)  
 $\rightarrow$  spaltbar, Schmelzstoff

- (3) metallische Atomgitter  
 Packung

- Metalle (elementar, Legierungen)  
 meist kubisch- oder hexagonal-dichteste Packung ( $KZ = 12$ )  
 selten kubisch-kwadratische ( $KZ = 8$ )

Legierung  
 Gründe

andere/bessere Eigenschaften, günstiger, schöner

Typen

- (a) Substitutionsal. (unref. Stöchiometrie): Atome etwa gleich gross  $\rightarrow$  gleicher Gitter  
 (b) intermetallische Verbindungen (ref. St.): Aufreitung/Sprengung des Gitters  
 (c) Einlagerungsverbindungen: Nichtmetallatome gehen in Lücken des Metallgitters

- (4) Ionengitter

$\Delta EN$

$KZ$

$T_m$

Konsistenz

Gitter

$KZ$  Berechnung

gross  $\rightarrow$  Ladungstreppung, Kationen + Anionen (Salze)

gross

hoch

hart

d.h. R  $r(K^+) < r(A^-) \Rightarrow A^- \rightarrow$  Geist,  $K^+ \rightarrow$  Gitterlücken

$N_A \cdot M \cdot E_{Coulomb}$  (M hängt von Gittertyp ab)

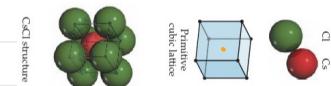
$$\rightarrow K_{Gitter} \sim E_{Coulomb} \quad (E_{Coul.} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q_1 \cdot q_2}{d})$$

Hängt von Stöchiometrie und Radialgradienten  $\frac{r(K^+)}{r(A^-)}$  ab

Gittertyp

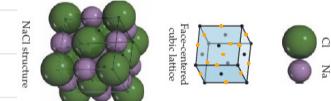
CsCl-Typ

$A^-$ : kubisch-einfache Packung,  
 $K^+$ : kubische Lücken, }  $KZ = 8$



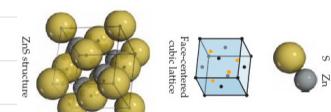
NaCl-Typ

$A^-$ : kubisch-dichteste Packung,  
 $K^+$ : alle Oktaederlücken, }  $KZ = 6$



Zinkblende-Typ

$A^-$ : kubisch-dichteste P.,  
 $K^+$ : jede zweite Tetraederrinne, }  $KZ = 4$



## Fluorit - Typ

$K^{2+}$ : kubisch-dichteste P.,  
 $A^-$ : alle Tetraederlücken,

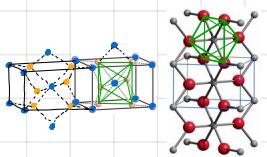
$KZ = 8$ ,  
 $KZ = 4$

seltene

## Rutil - Typ

$K^{2+}$ : Tetraeder + 1 in Mitte,  
 $A^-$ : dreieckig-planar von K umgeben,

$KZ = 6$ ,  
 $KZ = 3$



Einfluss Radien-quotient auf Gittertyp  
(1:1 Gitter)

$\frac{r(K^+)}{r(A^-)}$	Packungsdichte	Koordinationspolyeder	$KZ$	Gittertyp
gross	gross	Würfel	8	CsCl
mittel	mittel	Oktaeder	6	NaCl
klein	klein	Tetraeder	4	ZnS

## Kristallwasser

$H_2O$ -Moleküle nehmen feste Gitterplätze in Salzkristall ein  
 → entsteht oft wenn Salze aus wässrigen Lösungen kristallisieren  
 →  $Salz \cdot n H_2O$

## 5.2 Flüssigkeiten

### Eigenschaften

- allgemein nicht formstabil
- kann komprimierbar
- ca 70% Volumenzunahme beim Schmelzen
- Moleküle bewegen sich
- Anziehungskräfte
  - Kohäsionskräfte: ZMK
  - Oberflächenspannung: ZMK am Oberfläche nur in Richtung d. Flüssigkeit  
 ⇒ Bestecken Oberfläche so weit, um möglich zu halten (→ Tropfenbildung)

### 5.2.1 Oberflächenspannung

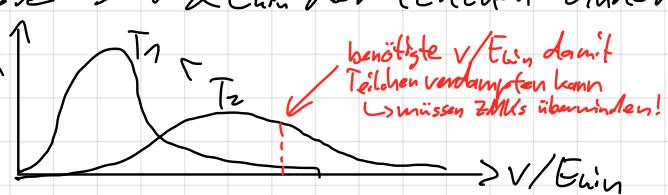
#### Lotuseffekt

- hydrophil
  - hydrophob
  - superhydrophob
- 

### 5.2.2 Dampfdruck und Siedepunkt

#### Geschwindigkeitsverteilung

Zusammenfasse  $\Rightarrow v \& E_{kin}$  der Teilchen ändert sich ständig



# Dampfdruck

Druck der Gasphase über Flüssigkeit  
 → im flüssigkeitszustand verlassen durch viele Teilchen wieder konstant  
 → nimmt mit steigender T zu  
 → falls Dampfdruck = Außendruck  $\Rightarrow$  Sieden,  $T = \text{Siedepunkt}$   
 ( $\hookrightarrow$  T bleibt konstant bis gesamte Flüssigkeit verdampft ist)

## 5.3 Gase

### Eigenschaften

- nicht formstabil
- komprimierbar
- kann z. M. W.
- unregelmäßige Zusammenstöße
- stoßen auch gegen Gefäßwand  $\Rightarrow$  Druck =  $\frac{\text{Kraft}}{\text{Fläche}}$
- näherungsweise "ideal"

### ideales Gas

kein Eigenvolumen, keine WW

### reelles Gas

Eigenvolumen, WW

### Boyle & Mariotte

$$p \cdot V = \text{konstant}$$

### Einheiten Druck

$$1 \text{ atm} \hat{=} 760 \text{ mmHg} \hat{=} 760 \text{ Torr} \hat{=} 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa} \hat{=} 1.013 \text{ bar}$$

### Gay-Lussac

$$\frac{V}{T} = \text{konstant}, \frac{P}{T} = \text{konstant}$$

### ideale Gasgleichung

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$R = 0.0831 \text{ L} \cdot \text{bar} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 8.31 \text{ m}^3 \cdot \text{Pa} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$R = N_A \cdot k$

### Molvolumen

a) Normalbed.

$$0^\circ \text{C}, 1.013 \text{ bar}: V_m = \frac{V}{n} = \frac{RT}{P} = \frac{0.0831 \text{ bar} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 273.15 \text{ K}}{1.013 \text{ bar}} = 22.41 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

b) Standardbed.

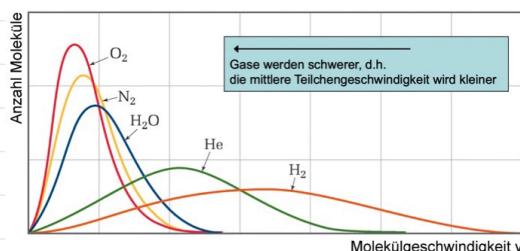
$$25^\circ \text{C}, 1.013 \text{ bar}: V_m = 24.5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

### $\bar{V}$ eines Gasmoleküls

$$\bar{V} = \sqrt{3 \frac{R}{M} T / m} = \sqrt{3 k T / m}$$

### Ekin eines Gasmol.

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{3}{2} k T \quad (\rightarrow \text{hängt nur von abs. T. ab})$$



### Wärmekapazität $C_V$

thermische E, die notwendig ist, um 1 Mol um  $1^\circ$  zu erwärmen

Famregel einatomiger Gase

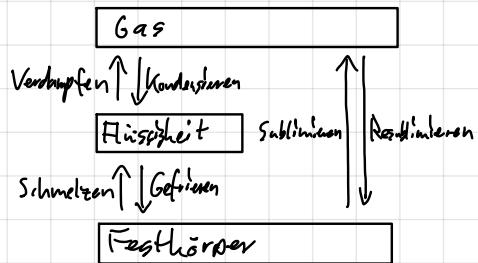
$$C_V = \frac{\Delta E_{\text{kin}}}{\Delta T} = \frac{3}{2} R$$

### Diffusion (s, l, g)

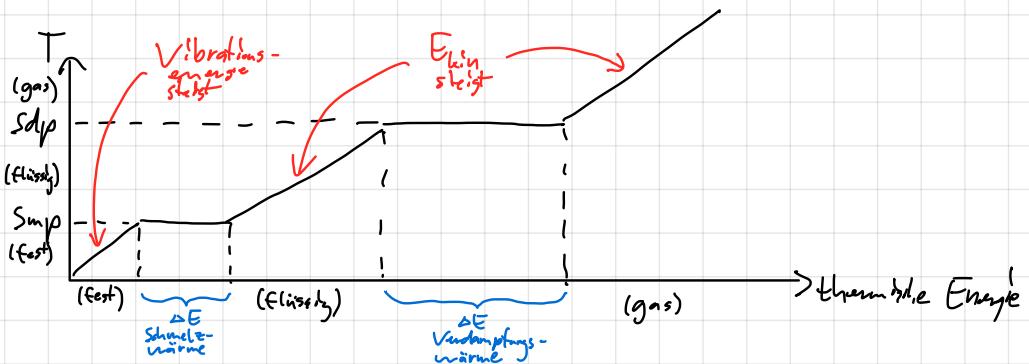
s: praktisch nicht, l: langsam (kleine mittlere Freie Weglänge), g: rasch

## 5.4 Phasenumwandlungen

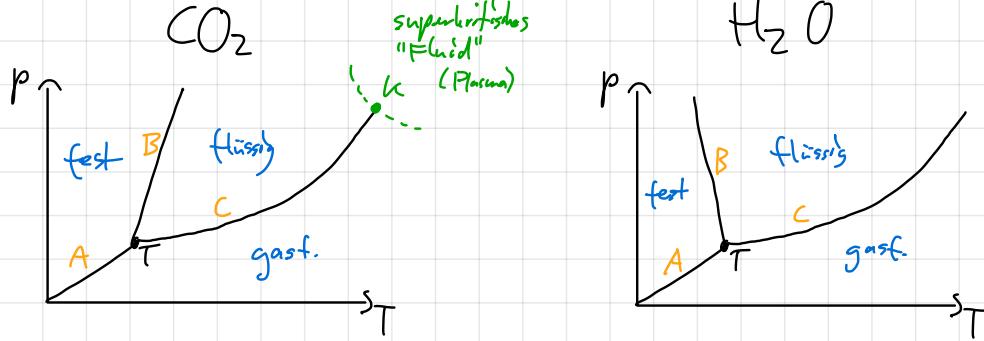
Begriffe



Temperaturverlauf  
in Abhängigkeit  
der zugeführten  
Energie



Phasendiagramme  
 $\text{CO}_2$  &  $\text{H}_2\text{O}$



$T$  = Tripelpunkt (fest, fl., gasf.)

A = Sublimationsdruckkurve

B = Schmelzdruckkurve

C = Dampfdruckkurve

K = kritischer Punkt

# Thermodynamik

untersucht

Energieänderungen zw. Anfangs- und Endzustand  
 ↳ Kinetik: Weg von A zu E-Zustand

innere Energie U  
 eines Systems

$$U = E_e + E_{kin}$$

$$E_{kin} \ll E_e$$

$E_e$ : elektronische Energie (Bindungsenergie, e-ant-Bahn)

$E_{kin}$ : Schwingungsenergie, Rotationsenergie, Bewegungsenergie

$\Delta U$

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W^*$$

$$= \Delta Q - p \cdot \Delta V$$

$\Delta Q$ : ausgetauschte Wärmemenge

$\Delta W$ : Volumenarbeit;  $-p \cdot \Delta V$  \* = gegenüber Umgebung

$\Delta U$  ist die gesamte mit Umgebung ausgetauschte Energie

Enthalpie H

$$H = U + p \cdot V$$

$p \cdot V$ : Volumenenergie / Verdrängungsarbeit

$\Delta H$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(p \cdot V)$$

$$= \Delta U + \Delta p \cdot V + p \cdot \Delta V$$

$$= \Delta Q + \Delta p \cdot V$$

a)  $\Delta V = 0$

$$\Delta U = \Delta Q$$

$\Rightarrow$  gesamter Energieumsatz erfolgt als Wärmeumsatz

↳ Kalorimeter

$$\Delta H = \Delta U + \Delta p \cdot V$$

$$= \Delta Q + \Delta p \cdot V$$

b)  $\Delta p = 0$

$$\Delta U = \Delta Q - p \cdot \Delta V$$

$\Rightarrow$  «übliche» Reaktionsbedingungen offenes Gefäß

$$\Delta H = \Delta U + p \cdot \Delta V$$

$$= \Delta Q$$

c)  $\Delta p = \Delta V = 0$

$$\Delta U = \Delta Q$$

$$\Delta H = \Delta U = \Delta Q$$

Beispiel

isobar $\Delta p = 0$	$\Delta U = \Delta Q - p \Delta V$	$50 \quad 100 \quad 50$
	$\Delta H = \Delta U + p \Delta V$	$50 \quad 50 \quad 50$
isochor $\Delta V = 0$	$\Delta U = \Delta Q$	$50 \quad 50$
	$\Delta H = \Delta U + p \Delta V$	$50 \quad 50$

$H^\circ$

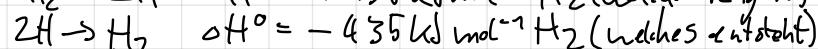
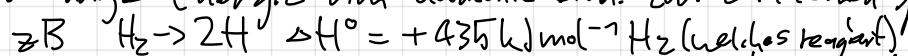
$H^\circ$  von Elementen

Standardenthalpie [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ]: H bei Standardbedingungen

$\hookrightarrow p = 1.013 \text{ bar}, T = 298.15 \text{ K}$

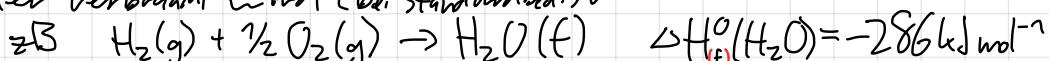
Bindungsenthalpie,  
resp. -energie

notwendige Energie um kovalente Bind. zw. 2 Atomen zu trennen



Standardbildungsenthalpie  $\Delta H_f^\circ$

Energie, die bei Bildung einer Verbindung aus Elementen freigesetzt oder verbraucht wird (bei Standardbed.)



## Reaktionsenthalpie

$$\Delta H_r^\circ = \sum \nu \cdot \Delta H_f^\circ (\text{Prod}) - \sum \nu \cdot \Delta H_f^\circ (\text{Ed})$$

## Hess'sches Gesetz

Kreisprozess (chem. R., Änderung Aggr. z., Änderung p & T mit Endzustand = Anfangszustand)  $\Rightarrow \sum \Delta H^\circ = 0$

## Entropie S

Mass für Unordnung, nimmt bei spontanen Prozessen eines Systems zu  
 → steigt mit T  
 → A Stoffe:  $S_{\text{fest}} < S_{\text{flüssig}} < S_{\text{gasf.}}$   
 → Vorgang in isolierten System nur möglich, wenn  $\Delta S_{\text{total}} > 0$

## Entropieänderung dS

$dS = \frac{dQ}{T}$  - gilt bei unendlich kleinen Temperaturunterschieden, bzw.  
 bei  $T = \text{konstant}$  (z.B. bei Phasenübergängen)

## Entropieänderung $\overset{\text{des Sys}}{\delta S}$ für Temperaturbereich

$$dS = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V \cdot dT}{T} = C_V \cdot \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T} dT = C_V \ln(T) \Big|_{T_1}^{T_2} = C_V \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

Bsp: 1 mol Eis  
 -10°C → 30°C

$$dS = \int_{263.15}^{273.15} \frac{C_{\text{Eis}}}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{schmelzen}}}{273.15} + \int_{273.15}^{303.15} \frac{C_{\text{Wasser}}}{T} dT$$

$$= C_{\text{Eis}} \ln \frac{273.15 \text{ K}}{263.15 \text{ K}} + \frac{6007 \text{ J mol}^{-1}}{273.15 \text{ K}} + C_{\text{Wasser}} \ln \frac{303.15 \text{ K}}{273.15 \text{ K}} = 31.2 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$> 0 \Rightarrow \text{spontan}$

$$3. HS \quad S = 0, \text{ wenn } T = 0 \text{ K} \quad -2.86 + 27.8 + 1.38$$

## Standard-Entropie $S^\circ$ Entropie einer Substanz bei Standardbedingungen

## Standardreaktions-entropie

$$\Delta S_r^\circ = \sum \nu S^\circ (\text{Prod}) - \sum \nu S^\circ (\text{Ed})$$

## Entropie Trends

AZ

harte Festkörper → kleine S-Werte

AZ-Änderung

f → l  $\Rightarrow \Delta S$  relativ klein, l → g  $\Rightarrow \Delta S$  relativ gross

Struktur Stoff

je komplizierter → desto grösser ist S

Hauptanteil der Entropie eines Stoffes

translatorische Freiheit seiner Partikel

$$\text{Bsp: } S_{\text{8(gas)}} \rightarrow 8S_{\text{(gas)}}, \quad \Delta S = 92 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Prozess läuft abfalls  $\Delta S_{\text{ges}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{umg}} > 0$  (bei  $\Delta S_{\text{ges}} = 0$  gestoppt)

$$\Delta S_{\text{umg}} = -\frac{\Delta H}{T} \quad T = \text{konstant}$$

Bsp: Wasser  $\rightarrow$  Eis

be:  $x \text{ K}$

Sys:

Wasser ( $x \text{ K}$ )

$$\xrightarrow{\Delta S_{\text{sys}}} \text{Eis} (x \text{ K})$$

$$\downarrow \int_{273.15}^x \frac{C_w \cdot dT}{T} = C_w \cdot \ln \frac{x}{273.15}$$

Wasser (273.15 K)

$$\frac{-\Delta H_{\text{fus}}}{273.15}$$

$$\uparrow \int_{273.15}^x \frac{C_E \cdot dT}{T} = C_E \cdot \ln \frac{x}{273.15}$$

Eis (273.15 K)

$$\text{Umg: } \Delta S_{\text{umg}} = -\left(\frac{-\Delta H_{\text{fus}}}{x}\right) = \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{x}$$

$$\text{ges: } \Delta S_{\text{ges}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{umg}}$$

$$\text{be: } 273.15 \text{ K} \quad \text{Sys: } \Delta S_{\text{sys}} = \frac{-\Delta H_{\text{fus}}}{273.15}$$

$$\text{Umg: } \Delta S_{\text{umg}} = -\left(\frac{-\Delta H_{\text{fus}}}{273.15}\right) = \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{273.15}$$

$$\Delta S_{\text{ges}} = 0 \Rightarrow \text{System im GG}$$

endotherme R

$$\Delta H > 0$$

$\rightarrow$  Energieentnahme aus Umg  
 $\rightarrow \Delta S_{\text{umg}} \text{ negativ} (= -\frac{\Delta H}{T})$

$\rightarrow$  je höher T desto kleinere Entropiezunahme d. Umg  
 $\rightarrow$  begünstigt durch  $T \uparrow$ ; ungünstig umkehrbar durch  $T \downarrow$

exootherme R

$$\Delta H < 0$$

$\rightarrow$  Energiedabgabe an Umg

$\rightarrow \Delta S_{\text{umg}} \text{ positiv} (= -\frac{\Delta H}{T})$

$\rightarrow$  je höher T desto kleinere Entropiezunahme d. Umg

$\rightarrow$  begünstigt durch  $T \downarrow$ ; ungünstig umkehrbar durch  $T \uparrow$

freie Enthalpie G

$$-T \cdot \Delta S_{\text{ges}} = -T \cdot (\Delta S_{\text{sys}} - \frac{\Delta H}{T}) = -T \Delta S_{\text{sys}} + \Delta H$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S_{\text{sys}}, \quad \text{bzw } G = H - TS_{\text{sys}}$$

$\Delta G < 0$ exergon: spontan / freiwillig (kann jedoch sein, dass  $\Delta E_A$  natürlich) $\Delta G = 0$ 

System im GG

 $\Delta G > 0$ endergon: nicht spontan ( $\rightarrow$  Spontan in umgekehrter Richtung)

$\hookrightarrow$  können ablaufen, falls an andere exogene Prozesse gekoppelt  
 $\hookrightarrow$  Aminosäuren  $\rightarrow$  Proteine ( $\Delta G > 0$ ) mit ATP-Hydrolyse

Einfluss von  $\Delta H$   
und  $\Delta S_{sys}$  auf  
 $\Delta G$

	$\Delta H$	$\Delta S_{sys}$	$\Delta G$
exotherm neg	pos	neg	
endotham pos	neg	pos	
exotherm neg	neg	neg bei $T \downarrow$ pos bei $T \uparrow$	Enthalpieterm überwiegt Entropieterm überwiegt
endotham pos	pos	pos bei $T \downarrow$ neg bei $T \uparrow$	Enthalpieterm überwiegt Entropieterm überwiegt

Reaktion

immer spontan

nicht spontan

spontan

nicht spontan

nicht spontan

spontan

{ } ✓

{ } T!

# Zusammenfassung / Reperitition

+ q  
- q  
+ w  
- w

vom System aufgenommene Wärme (endo therm)  
vom System abgegebene Wärme  
am System geleistete Arbeit  
vom System geleistete Arbeit

Umwandlung Arbeit  $\Leftrightarrow$  Wärme Arbeit kann vollständig in Wärme umgewandelt werden, umgedreht nicht

extensive Größen

Wert hängt von Größe d. Systems, daher Angaben mol<sup>-1</sup>  
 → Energie, Masse, Stoffmenge, Volumen

intensive Größen

Wert hängt nicht von Größe d. Systems ab  
 → Druck, Temp., Dichte

Energieaustausch zw. System und Umgebung kann in Form von Wärme und/oder Arbeit erfolgen

- **Wärme**: erhöhte zufällige Bewegung von Molekülen (inh. oder S.)
- **Arbeit**: geordnete Bewegung von Komponenten (der U. oder des S.)

dU<sub>total</sub>

$$dU_{\text{total}} = dU_{\text{System}} + dU_{\text{Umgebung}} = 0 \quad (\text{E-Erhaltung})$$

dU<sub>System</sub>

$$dU_{\text{System}} = -dU_{\text{Umgebung}}$$

$\Delta U_{\text{System}}$   
 V=konstant

$$\Delta U_{\text{System}} = q + w$$

$$\Delta U_{\text{Sys}} = q$$

$\Delta H$

$$q = \Delta U_{\text{sys}} - w = \Delta U_{\text{sys}} - (-P_{\text{ext}} \Delta V) = \Delta U_{\text{sys}} + P_{\text{ext}} \Delta V = \Delta H$$

- entspricht gemessener Wärme einer Reaktion bei konstantem Druck (biol. Systeme)
- entspricht der um Volumenarbeit korrigierten inneren Energie

P $\Delta$ V

$$\Delta nRT \quad (\text{allg. Gasgleichung})$$

spontane Prozesse

alle spontanen (thermodyn. begünstigten) Prozesse streben Gleichgewichtszustand an

↳ auf dem Weg zu diesem GG wird nutzbar E freigesetzt

↳ Systeme streben von Ausgangszustand in Endzustand, der wahrscheinlicher ist

S

$$S = k_b \ln W \quad (\text{J/K}) \quad (k_b = \frac{R}{N_A}), \quad W = \text{Häufigkeitswahrscheinlichkeit}$$

S bei abs. Nullpunkt

$$= 0$$

S<sub>gas</sub>

$$S_{\text{ges}} = S_{\text{sys}} + S_{\text{umg}}$$

$$\Delta S_{\text{ges}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{umg}} > 0$$

$\Delta S_{\text{sys}}$

$$\Delta S_{\text{sys}} = \frac{q_{\text{sys}}}{T}$$

$\Delta S_{\text{umg}}$

$$\Delta S_{\text{umg}} = \frac{q_{\text{umg}}}{T} = -\frac{q_{\text{sys}}}{T} \stackrel{!}{=} -\frac{\Delta H}{T}$$

$$\Delta S_{\text{ges}}$$

$$\Delta G = -T \cdot \Delta S_{\text{ges}}$$

$$\Delta S_{\text{gas}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{ung}} = \Delta S_{\text{sys}} - \frac{\Delta H}{T}$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S_{\text{sys}}$$

exergon  
endergon

$\Delta G < 0 \Rightarrow$  Reaktion thermodynamisch begünstigt

$\Delta G > 0 \Rightarrow$  R. th. NICHT begünstigt (aber Rückreaktion)

$\Delta G \leftrightarrow$  endo-/exo therm

$\Delta H$	$\Delta S$	tiefe T	hohe T
+	+	$\Delta G$ positiv	$\Delta G$ negativ
+	-	$\Delta G$ positiv	$\Delta G$ positiv
-	+	$\Delta G$ negativ	$\Delta G$ negativ
-	-	$\Delta G$ negativ	$\Delta G$ positiv

falls  $S_{\text{sys}} < 0$

$S_{\text{sys}} < 0 \Rightarrow \Delta H < 0$  (damit  $\Delta G < 0$ )

→ Lebewesen verbrauchen Energie, um Ordnung zu generieren  
 (z.B. Makromoleküle Organe)

$G_a$  einer Substanz

$$G_a = G_a^{\circ} + RT \ln[A]$$

$\Delta G$  einer Reaktion

$$\Delta G = c G_c + d G_d - a G_a - b G_b = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

$$L = c G_c + d G_d - a G_a - b G_b$$

$\Delta G^{\circ}$

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K \quad (\text{da } \Delta G = 0 \text{ und } Q = K \text{ im GG})$$

$$K = e^{-\frac{\Delta G^{\circ}}{RT}}$$

$\Delta G$

$$\Delta G = RT \ln Q/K$$

2 Tendenzen bei (bio-) chemischen Reaktion

- Enthalpie: stabilsten Bindungszustand erreichen
- Entropie: größtmögliche Unordnung erreichen

Triebkraft für Reaktion

$$\text{freie Enthalpie: } \Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ}$$

(für bestimmte Reaktion konstant (unter Standardb.))

$\Delta G$

weitere Faktoren schaffen

Variable, die von  $\Delta G^{\circ}$ , T & Q abhängt

- unabhängig vom Weg
- additiv

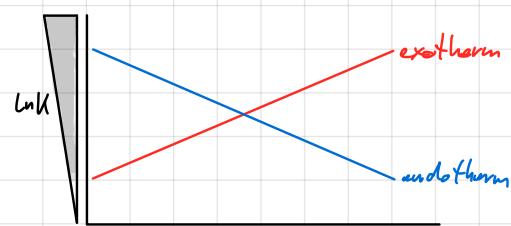
Temperaturabhängigkeit von K

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K$$

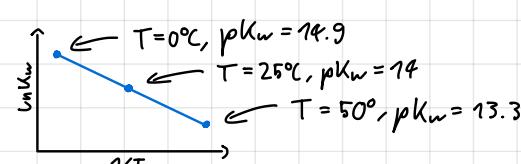
$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ} \quad \} \Rightarrow -RT \ln K = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ}$$

$$\Rightarrow \ln K = -\frac{\Delta H^{\circ}}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^{\circ}}{R}$$

vant Hoff Gleichung



vant Hoff Analyse K



# Chemisches Gleichgewicht

Prinzip von Le Chatelier

Störung eines GG durch Veränderung von p, T oder c bewirkt die Reaktion, die tendiert die Störung aufzuhören

MWG

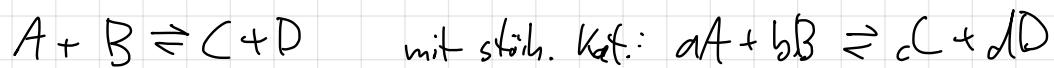
$$V_H = - \frac{d[A]}{dt} = - \frac{d[B]}{dt} = k_H [A][B]$$



$$V_R = - \frac{d[C]}{dt} = - \frac{d[D]}{dt} = k_R [C][D]$$

GG-Zustand

im zeitvar. Lauten, d.h. GG-Zustand gilt:



$$V_H = V_R$$

$$k_H [A][B] = k_R [C][D]$$

c  
:  
:  
:

$$\frac{[C][D]}{[A][B]} = \frac{k_H}{k_R} = K_{GL} \quad \text{mit stöchi. Kof.: } K_{GL} = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

→ eigentlich nicht Konzentration c sondern Aktivität  $\alpha$ ...

→ Feste Stoffe  $\rightarrow c \approx 1$ , Gase  $\rightarrow p \approx \alpha$  ( $p$  in bar)

gekoppelte Reaktionen

$$(1) \ A \rightleftharpoons B \quad \text{mit } K_1 = \frac{[B]}{[A]}$$

$$(2) \ B \rightleftharpoons C \quad \text{mit } K_2 = \frac{[C]}{[B]}$$

$$(3) \ A \rightleftharpoons C \quad \Rightarrow \ K_3 = K_1 \cdot K_2 = \frac{[C]}{[A]}$$

Beziehung  $\Delta G$  und Q (Reakt.-Koeff.) (allg.)

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} \stackrel{!}{=} Q \quad R = 8.31 \cdot 10^{-3} \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

in GL

$$\Delta G = 0 \text{ und } Q = K_{GL} \Rightarrow \Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K_{GL} \quad \begin{matrix} \text{Lösung} \rightarrow K_C \\ \text{Gas} \rightarrow K_p \end{matrix}$$

Umrechnung  $K_C \leftrightarrow K_p$

$$K_C = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} = \frac{\left(\frac{P_C}{RT}\right)^c \left(\frac{P_D}{RT}\right)^d}{\left(\frac{P_A}{RT}\right)^a \left(\frac{P_B}{RT}\right)^b} = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} (RT)^{-c-d+a+b} = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} (RT)^{-(c+d)-(a+b)}$$

$$\Rightarrow K_C = K_p \cdot (RT)^{-\Delta G} \Leftrightarrow K_p = K_C \cdot (RT)^{\Delta G} \quad R = 0.0831 \text{ bar} \cdot \frac{\text{mol}}{\text{K} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

Heterogene GL

Konzentration reiner Feststoffe konstant  $\rightarrow$  können in  $K_{GL}$  integriert werden  $\Rightarrow$  ergibt  $K_{GL}' (\neq K_{GL})$

Ionenprodukt IP

$$[A^+][B^-] \quad (\text{auch für Systeme nicht in GL})$$

Löslichkeitsprodukt  $L$   $K_L = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]} \Leftrightarrow K_{G1} \cdot [AB] = [A^+] \cdot [B^-] = L_{AB}$

$\text{NaCl}$  in  $\text{H}_2\text{O}$  lösen

$$[\text{Na}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$$

klein  
mitte  
gross

Beobachtung

Lösung

(Grenzfall: gesättigte Lösung)  
Niederschlag

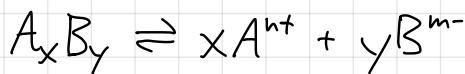
Vergleich IP & L

IP < L

IP = L

IP > L

Molarität einer gesättigten Lösung



$$[A_x B_y]_{\text{gelöst}} \rightleftharpoons \frac{[A^{n+}]}{x} \Rightarrow [A^{n+}] = x [A_x B_y]_{\text{gelöst}}$$

$$[A_x B_y]_{\text{gelöst}} \rightleftharpoons \frac{[B^{m-}]}{y} \Rightarrow [B^{m-}] = y [A_x B_y]_{\text{gelöst}}$$

$$IP = L = [A^{n+}]^x [B^{m-}]^y$$

$$L = (x [A_x B_y]_{\text{gelöst}})^x (y [A_x B_y]_{\text{gelöst}})^y$$

$$L = x^x [A_x B_y]_{\text{gelöst}}^x y^y [A_x B_y]_{\text{gelöst}}^y$$

$$L = x^x y^y [A_x B_y]_{\text{gelöst}}^{x+y}$$

$$\Rightarrow \frac{L}{x^x y^y} = [A_x B_y]_{\text{gelöst}}^{x+y}$$

$$\Rightarrow [A_x B_y]_{\text{gelöst}} = \sqrt[x+y]{\frac{L}{x^x y^y}}$$

Löslichkeit und Löslichkeitsprodukt

$$[A_x B_y]_{\text{gelöst}} = \frac{n}{V} = \frac{Mn}{MV} = \frac{m}{M} = \frac{\text{Löslichkeit}}{\text{mol. Masse}} \leqq \frac{[A^{n+}]}{[B^{m-}]}$$

$$\Rightarrow L = [A^{n+}]^x [B^{m-}]^y$$

Verteilungssatz

Verhältnis d. Konzentrationen eines Stoffes, der sich zwischen 2 Phasen verteilt, ist im Gleichgewicht konstant

$$K = \frac{[A]_{\text{Phase}(1)}}{[A]_{\text{Phase}(2)}}$$

$K$  = Verteilungskonstante, Verteilungskoeffizient

# Lösungen und ihre Eigenschaften

8.2 echte Lsg's  $\rightarrow 70^{-70} - 10^{-9} \text{ m}$

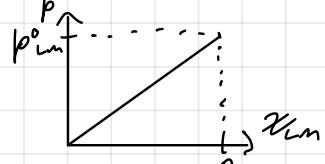
$T_e$  (Schadstoffkoeffizient)  $10^{-70} - 10^{-9} \text{ m}$

Dampfdr. vern.  
Gründe

- Bet. an Wärmebew.  $\rightarrow$  fangen teilweise Schüsse der Molek. des LM ab
- WW  $\rightarrow$  reduzieren Brüderlichkeit d. M. d. LM  
 $\hookrightarrow$  SolvatationsE (für  $\text{Li}^+$  grösse höhere Ladungsd.)

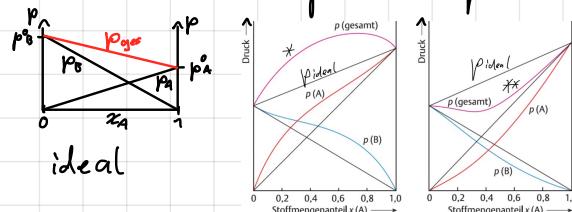
Raoutsches Gesetz  $P_{\text{LM}} = \chi_{\text{LM}} \cdot p_{\text{LM}}^{\circ}$

$$\chi_{\text{LM}} = \frac{n_{\text{LM}}}{n_{\text{ges}}} = \frac{n_{\text{LM}}}{n_{\text{LM+ngel. Subst.}}} = 1 - \chi_{\text{ngel. Subst.}}$$



Mischung LMs  $P_{\text{ges}} = P_A + P_B = \chi_A \cdot p_A^{\circ} + \chi_B \cdot p_B^{\circ}$  (ideale Lsg.)

ideale vs  
reale LM



Rückschluss auf intermol. Kräfte:

- \* Abstossung  $\Leftarrow P_{\text{ges,real}} > P_{\text{ges,ideal}}$
- \*\* Anziehung  $\Leftarrow P_{\text{ges,real}} < P_{\text{ges,ideal}}$

Siedepunktsenk. resultiert direkt aus Dampftafelwerten.

$\Delta T_b$

$$\Delta T_b = K_b \cdot b$$

$K_b$ : ebul. Konst.  $\hat{=}$  molare  $T_b$ -Erhöhung (Stoffkonstante des LM!)

$b$ : Molalität gel. St.  $\rightarrow \frac{\text{mol}}{\text{kg(LM)}}$  (Molarität  $\rightarrow \frac{\text{mol}}{\text{L(LM)}}$ )

Gefrierpunktssenk.

gel. Teilchen stören Aufbau Kristallgitter aus LM

$\Delta T_f$

$$\Delta T_f = -K_f \cdot b$$

$_0$

$K_f$ : kryos. Konst

Von't Hoff Faktor:  $\Delta T_f, \text{ berechnet} > \Delta T_f, \text{ experimentell}$ , da gelöste Teilchen unabsorbierbar  
 $\rightarrow$  unvollst. Dissoz.:  $AB \rightleftharpoons A + B$  (auch wenn  $IP < L!$ )

$$i = (1-\alpha) + \alpha \cdot q \Leftrightarrow i = 1 + \alpha(q-1)$$

$\alpha$ : Dissoziationsgrad

$$\alpha = \frac{[A]_{\text{GL}}}{[AB]_0} = \frac{[B]_{\text{GL}}}{[AB]_0} = 0.6$$

$$1 - \alpha = \frac{[AB]_{\text{GL}}}{[AB]_0} = 0.4$$

Assoziationsgrad

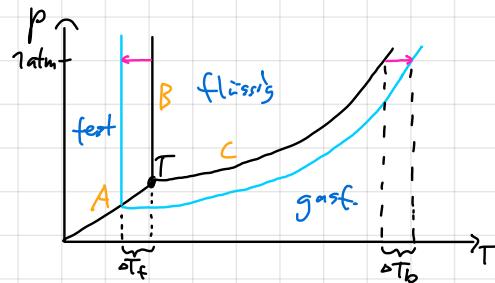
$q$ : Zahl Teilchen in Lösung unter Annahme  $\alpha=1$   
 $\hookrightarrow$  hier:  $1(A) + 1(B) = 2$

$$i = \underbrace{\frac{[AB]}{[AB]_0}}_{1-\alpha} + \underbrace{\frac{[A]}{[AB]_0}}_{0.6} + \underbrace{\frac{[B]}{[AB]_0}}_{0.6} = 1.6$$

$b_{\alpha=0}, b_{\text{eff}}$

$$\frac{b_{\text{eff}}}{b_{\alpha=0}} = i \Leftrightarrow b_{\text{eff}} = i \cdot b_{\alpha=0}$$

# Phasendiagramm Lösung



$T$  = Tripelpunkt (fest, fl., gasf.)  
 $A$  = Sublimationsdruckkurve  
 $B$  = Schmelzdruckkurve  
 $C$  = Dampfdruckkurve

## Osmose

Diffusion von Molekülen des LM durch semip. Membran auf Grund der geringeren Konzentration des LM in der Lösung

### Ursache

thermische Bewegung der Moleküle

osmotischer Druck  $\Pi$

$$\Pi = C \cdot R \cdot T \cdot i$$

$$\rho = \frac{n}{V} \cdot R \cdot T = C \cdot R \cdot T$$

## 8.3 Kolloidale Lsg's / Sole

Teilchenradius:  $10^{-9}$  -  $10^{-6}$  m (kleiner als  $\lambda$  des sichtb. L.  $\rightarrow$  erscheint kugig)

Dispersionen?

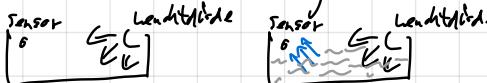
gehören auch zu kolloidalen L., faks disperse Phase fein verteilt

Tyndall-Effekt

Weg des sichtb. L. wird sichtbar, wenn man ihn von Seite betrachtet, da koll. Teilchen Licht bringen können

Anwendung

optische Kontaktlinsen:



stabil, wenn

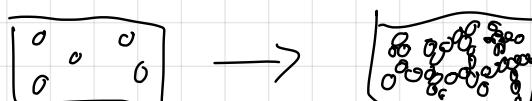
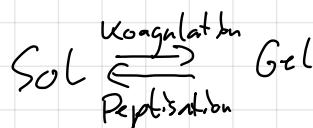
kolloid verteilte Teilchen sich nicht zusammenlagern können  
 $\hookrightarrow$  z.B. Adsorption, so dass diese sich gegenseitig abstoßen

Gel

kann bei punkt. Entf. des LM entstehen

Struktur

kolloidale Bauteile an einzelnen Punkten verknüpft  $\rightarrow$  weitreichendes Netz  $\rightarrow$  mechan. Eigenschaften einer Flüss. gehen verloren, Diffusion bleibt jedoch erhalten



## 8.4 Elektrolytlösungen

Elektrolyte

Verbindungen, die in Lösung oder im fl. Zustand Ionen bilden und somit el. Strom leiten (z.B. Salze, Säuren & Basen)  
 $\rightarrow$  el. Lösungen

Aktivität von Ionen

$$\alpha = f \cdot c$$

$f$ : Aktivitätskoeffizient: in der Regel  $< 1$ , geht mit wachsender Verdünnung gegen 1

## Solvatations- / Hydratations-enthalpie

wird bestimmt durch

$\Delta t$  |  
solv

→ Kationen meist hörschen größer

- (i) Ladung der Ionen
  - (ii) Größe der Ionen / Ladungsdichte  $\rightarrow$  Atome kleiner Ionen größer

## Hydrogenations - Sphäle

H<sup>+</sup>

bei vielen <sup>metallorganischen</sup> Katalysatoren  $\rightarrow \text{H}_2\text{O}$ -Austausch

wenige Metallketten mit stabile und geometrisch definierte Hydrathülle

Sonderfall, da nur aus Kern besteht

→ in wässr. L. immer an  $\text{H}_2\text{O}$  angelagert  
→  $\text{H}_2\beta^+$

→ nach Kosttheit:  $HgCl_2$

⑦  $\rightarrow \text{H}-\overset{\text{noch}}{\underset{\text{nicht}}{\text{O}}}^{\oplus}-\text{H}$        $\text{H}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{O}}}\cdots\text{H}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{O}}}-\text{H}\cdots\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{O}}}-\text{H}$

## 8.6 Der Lögevorgang

exotherm falls  $| \Delta H_{\text{rxn}} | > | U | \rightarrow \Delta H \text{ ist insgesamt negat.} \rightarrow \text{Lösungsvarme wird frei}$   
 endotherm falls  $| \Delta H_{\text{rxn}} | < | U | \rightarrow E \text{ wird der Umgebung entzogen} \rightarrow \text{kühlt sich ab}$

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \Rightarrow \text{Entropieeinfluss}$$

Vorzeichenkristall: hochgeordnet  
Lösung: geringe Ordnung }  $\Rightarrow \Delta S$  meist positiv

$\Delta G$  und  $\Delta H$  grosse Entropiezunahme kann dazu führen, dass endothermer Vorgang abläuft

Kommt teilweise jedoch auch zu Entropiedekreme beim Lösungsprozess, wenn Hydrathülle höheren Ordnungszustand aufweist als Kristall

unpolare Subst falls gel. S. & LM unpolare  $\Rightarrow \Delta G \approx -T \cdot \Delta S$

# Säure-Base-Reaktionen

## Definition

Arrhenius-

Säure:  $\text{H}^+$  abgeben  
Base:  $\text{OH}^-$  abgeben

veraltet  
auf w. L. beschränkt (Nichto.i.)

Braunsted -

Säure:  $\text{H}^+$  abgeben  
Base:  $\text{H}^+$  aufnehmen

Lewis -

Säure:  $e^-$ -Paar-Akzeptor (elektrophil)  $\rightarrow e^-$ -Paar-Lücke(n) (in Säure d. Ed.)  
Base:  $e^-$ -Paar-Donor (nukleophil)  $\rightarrow$  n.-b.  $e^-$ -Paare(n) (gash.)

konj. S-B-P.

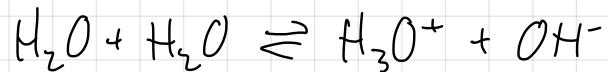
$\text{HB} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{B}^-$   $\rightarrow$  an Protonierung je 2 Paare beteiligt, da  
in w. L. keine freien  $\text{H}^+$   
 $\rightarrow$  stärkere S. gibt  $\text{H}^+$  ab, stärkere B. bindet  $\text{H}^+$

Amphol.-t

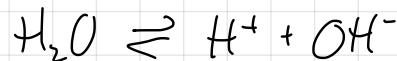
kann  $\text{H}^+$  abgeben und aufnehmen

## 9.4 Eigend.s. $\text{H}_2\text{O}$ & pH-Skala

Autoprotolyse



verschwindet



MW G

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} \quad [\text{H}_2\text{O}] \approx \text{konstant}: \frac{1000\text{g}}{18\text{g mol}^{-1}\text{L}} = 55,6 \text{ mol L}^{-1}$$

( $P_{\text{H}_2\text{O}} = K_w$ )

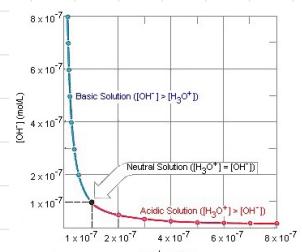
$$K_w = K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ M}^2$$

p $K_w$

$$-\log K_w = 14 = p\text{H} + p\text{OH}$$

pH, pOH

$$-\log[\text{H}^+], -\log[\text{OH}^-]$$



## 9.5 Acidität einer L. und Säurestärke

$K_s$ ,  $\text{p}K_s$

$$K_s = \frac{[\text{B}^-][\text{H}^+]}{[\text{HB}]} \quad , \quad \text{p}K_s = -\log K_s$$

$[\text{H}^+]$  bestimmen

allgemein

$$K_s = \frac{[\text{B}^-][\text{H}^+]}{[\text{HB}]} \stackrel{\text{nur HB}}{\Downarrow} \frac{[\text{H}^+]^2}{C_{\text{tot}} - [\text{H}^+]} \Leftrightarrow [\text{H}^+] = -\frac{K_s}{2} + \sqrt{\frac{K_s^2}{4} + K_s \cdot C_{\text{tot}}}$$

$[\text{HB}]$  bestimmen

$$[\text{HB}] = \frac{[\text{H}^+][\text{B}^-]}{K_s}$$

schwache Säure  
 $\text{p}K_s \geq 4$ )

$$K_s = \frac{[\text{B}^-][\text{H}^+]}{[\text{HB}]} \Downarrow \approx \frac{[\text{H}^+]^2}{C_{\text{tot}}} \Leftrightarrow [\text{H}^+] = \sqrt{K_s \cdot C_{\text{tot}}}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = -\frac{1}{2} \log(K_s \cdot C_{\text{tot}}) = -\frac{1}{2} (\log K_s + \log C_{\text{tot}}) = \frac{1}{2} (\text{p}K_s - \log C_{\text{tot}})$$

Vereinfachung

schwach, stark

Säurestärke	$K_s$	$pK_s$	$pK_B$	$K_B$	Basestärke
stark	$> 10^0$	< 0	> 14	$< 10^{-14}$	
mittelstark	$10^{-4} - 10^0$	0-4	$10 - 14$	$10^{-14} - 10^{-10}$	
schwach	$< 10^{-4}$	> 4	< 10	$> 10^{-10}$	schwach
	$> 10^{-10}$	< 10	> 4	$< 10^{-4}$	
	$10^{-14} - 10^{-10}$	$10 - 14$	0-4	$10^{-4} - 10^0$	mittelstark
	$< 10^{-14}$	> 14	< 0	$> 10^0$	stark

} Vereinfachungen gelten

Konj. S.-B.-Paar

$$K_w = [OH^-][H^+] = \frac{[B^-]}{[HB]} \cdot \frac{[H^+]}{1} \cdot \frac{[OH^-]}{[B^-]} \cdot \frac{[HB]}{[B^-]} = \frac{[B^-][H^+]}{[HB]} \cdot \frac{[OH^-][HB]}{[B^-]} = K_s \cdot K_B$$

Zugabe Konjug.  
Base

$$K_s = \frac{[H^+][B^-]}{[HB]} = \frac{x \cdot (b+x)}{a-x}$$

Säuremenge: a  
Zug.-Base: b

starke Säure

$$\Rightarrow x \hat{=} [H^+] \approx a \Rightarrow \text{kein Einfluss auf } pH$$

schwache Säure

$$\Rightarrow x \hat{=} [H^+] \ll a, b \Rightarrow \text{signif. Einfluss}$$

$$\Rightarrow K_s = \frac{x \cdot (b+x)}{a-x} \approx x \cdot \frac{b}{a} \Leftrightarrow x = K_s \cdot \frac{a}{b} = [H^+]$$

$$\Rightarrow pH = pK_s - \log\left(\frac{a}{b}\right) = pK_s + \log\left(\frac{b}{a}\right)$$

↪ kleinere Zusätze ändern Verhältnis  $\frac{b}{a}$  relativ wenig  
 $\Rightarrow$  Puffer

↪ falls  $a=b \Rightarrow pH = pK_s$

↪ Puffergebiet:  $pH = pK_s \pm 1$  ( $pK_s + \log \frac{10}{1}$  bis  $\log \frac{1}{10}$ )

↪ Pufferkapazität hängt von Konzentration des S.-B.-Paares ab

Dissoziationsgrad  
schwacher Säuren  
(Zusammenhang  $K_s$ )

$$\alpha = \frac{[B^-]}{C_{tot}} = \frac{[B^-]}{[HB] + [B^-]} , \quad 1-\alpha = \frac{[HB]}{C_{tot}}$$

$$\alpha = \frac{[B^-]}{[HB] + [B^-]} = \frac{[B^-]}{K_s^{-1}[B][H^+] + [B^-]} = \frac{1}{K_s^{-1}[H^+] + 1} = \frac{K_s}{[H^+] + K_s}$$

$$\alpha = \frac{[B^-]}{C_{tot}} = \frac{[H^+]}{C_{tot}}$$

Indikator

schwarze org. Säure, bei der Deprotonierung zu Farbänderung führt

# Titration

starke S.

$$\text{pH} = -\log(c_{\text{tot}} - [\text{OH}^-])$$

schwache S.

0 Åq. Länge

$$K_s = \frac{[\text{B}^-][\text{H}^+]}{[\text{HB}]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{c_{\text{tot}} - [\text{H}^+]} \approx \frac{[\text{H}^+]^2}{c_{\text{tot}}} \Rightarrow [\text{H}^+] = \sqrt{c_{\text{tot}} \cdot K_s}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_s - \log(c_{\text{tot}}))$$

0.5 Åq. Länge

$$[\text{HB}] = [\text{B}^-] \Rightarrow K_s = [\text{H}^+] \Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_s$$

1 Åq. Länge

$[\text{B}^-] = c_{\text{tot}}$   $\rightarrow$  aber ist Base, daher:

$$K_{\text{BS}} = \frac{[\text{HB}][\text{OH}^-]}{[\text{B}^-]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c_{\text{tot}} - [\text{OH}^-]} \approx \frac{[\text{OH}^-]^2}{c_{\text{tot}}} \Rightarrow [\text{OH}^-] = \sqrt{c_{\text{tot}} \cdot K_{\text{BS}}}$$

$$\Rightarrow \text{pOH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{\text{BS}} - \log(c_{\text{tot}}))$$

$$\text{pH} = \text{p}K_s \pm 1$$

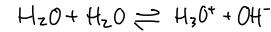
$$\text{pH} = \text{p}K_s + \log \frac{[\text{B}^-]}{[\text{HB}]}$$

$$+1 \hat{=} \log \frac{10 \text{ Teile}}{1 \text{ Teil}} \stackrel{!}{=} \log \frac{[\text{B}^-]}{[\text{HB}]} = \log \frac{\frac{10}{11}}{\frac{1}{11}} \text{ Åq. Länge} = 0.909$$

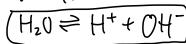
$$-1 \hat{=} \log \frac{1 \text{ Teil}}{10 \text{ Teile}} \stackrel{!}{=} \log \frac{[\text{B}^-]}{[\text{HB}]} = \log \frac{\frac{1}{11}}{\frac{10}{11}} \text{ Åq. Länge} = 0.091$$

mehrprotonige Säure siehe Mindmap / Skript / Skript Aufgaben

## Auto-protolyse $H_2O$



vereinfacht:



$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

$$[H_2O] = \frac{1000g}{18\text{ g/mol} \cdot L} = 55.6 \text{ mol/L}$$

(wenig reaktiv & unreaktiv Lösungen)

$$\Rightarrow [OH^-][H^+] = K \cdot [H_2O] = K_w \rightarrow \text{konstant} \\ = 10^{-14} \text{ M}^2 \quad (25^\circ C)$$

$$pK_w = -\log [OH^-][H^+] = 14$$

$$pH = -\log [H^+], \quad pOH = -\log [OH^-]$$

$$pH + pOH = pK_w \quad (25^\circ C)$$

$$-\log [H^+] = pH = x \Leftrightarrow [H^+] = 10^{-x}$$



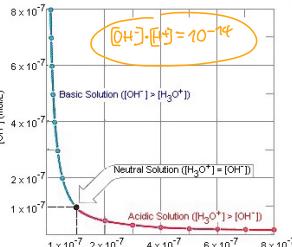
konjugiertes S.-B.-Paar

$\hookrightarrow$  starke S.  $\Rightarrow$  schwache B.

schwache S.  $\Rightarrow$  starke B.

$\Rightarrow$  schwach H<sup>+</sup> abgeben, bzw. am nehmen

Ampholyte & ampholare Verbindungen = stoffe, welche H<sup>+</sup> ab- & nehmen & wachsen & abbrechen können



## Acidität einer Lösung & Säurestärke

$$K_s = K \cdot [H_2O] = \frac{[H^+][B^-]}{[HB]} = 10^{-x}$$

$$K_s = \frac{[H^+][B^-]}{[HB]} \stackrel{x}{=} \frac{[H^+]^2}{[HB]_0 - [H^+]}$$

$$\Rightarrow [H^+] = -\frac{K_s}{2} + \sqrt{\left(\frac{K_s}{2}\right)^2 + [HB]_0 \cdot K_s}$$

starke Säure  $\rightarrow pK_s < 0$   
mittelst. Säure  $\rightarrow 0 < pK_s < 4$   
schwache Säure  $\rightarrow 4 < pK_s$

$$\begin{aligned} \text{Vereinfachung schwache S.} \\ \Rightarrow \text{schwache S.} \Rightarrow [HB]_0 - [H^+] \approx [HB]_0 \\ \Rightarrow \frac{[H^+]^2}{[HB]_0} = K_s \Rightarrow [H^+] = \sqrt{K_s \cdot [HB]_0} \\ \text{pH} = \frac{1}{2}(pK_s - \log [HB]_0) \end{aligned}$$

Puffer = schwache Säure + konj. Base  
 $[H^+] = K_s \cdot \frac{[B^-]}{[HB]}$  falls  $[B^-] = [HB]$   $\rightarrow$  pH = pK<sub>s</sub>

$$\text{pH} = pK_s + \log \frac{[B^-]}{[HB]}$$

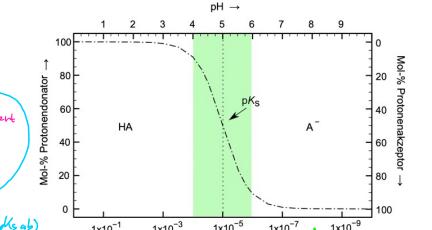
Log  $\frac{1}{2}$  bis Log  $\frac{1}{2}$

Zugabe H<sup>+</sup>:

$$K_s = \frac{[B^-]_0 - x}{[HB]_0 - x} \cdot \frac{[H^+] + H^+ \text{ zugesetzten} - x}{[HB]_0 + x}$$

puffergehalt: pH = pK<sub>s</sub> ± 1 (hängt von pK<sub>s</sub> ab)

pufferkapazität: hängt von Konzentrationen ab



## starke Säure:

Zugabe konj. Base starke Säure:

$$K_s = \frac{[H^+][B^-]}{[HB]} = \frac{x \cdot (\text{eingetragene B}^-) + x}{[HB]_0 - x}$$

↑ Da K<sub>s</sub> bei st. S. gross  $\Rightarrow x \cdot (x[H^+])$  fast unverändert

(aber genau messen)

## schwache Säure:

Zugabe konj. Base schwache Säure:

$$K_s = \frac{[H^+][B^-]}{[HB]} = \frac{x \cdot (\text{eingetragene B}^-) + x}{[HB]_0 - x}$$

↑ Da K<sub>s</sub> bei schw. S. klein  $\Rightarrow x \cdot (x[H^+])$  weitaus grösser als ohne Zugabe

bei 1:1 Mischung von schwacher Säure + schw. Base

$$\Rightarrow [H^+] = K_s \quad \text{Puffer}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \text{pK}_s$$

Dissociationsgrad schwacher Säuren

$$X = \frac{[B^-]}{[HB] + [B^-]} = \frac{[B^-]}{[B^-] + [H^+]}$$

$$= \frac{[B^-]}{[B^-] \cdot [H^+] \cdot \frac{1}{K_s}} = \frac{1}{[H^+] \cdot \frac{1}{K_s}}$$

$$1 - X = \frac{[HB]}{[HB] + [B^-]} = \frac{[HB]}{[HB] + \frac{1}{K_s} \cdot [H^+]}$$

$$K_s = \frac{[H^+][B^-]}{[HB]} = \frac{[H^+] \cdot X \cdot [B^-]}{[H^+] \cdot X + [H^+] \cdot \frac{1}{K_s}}$$

$$= \frac{X^2}{1 - X + \frac{1}{K_s}}$$

$$\Rightarrow \frac{X^2}{1 - X} = \frac{K_s}{K_s + 1}$$

$$\Rightarrow X \approx \sqrt{\frac{K_s}{K_s + 1}}$$

falls  $X \ll 1 \Rightarrow X = \sqrt{\frac{K_s}{K_s + 1}}$

## 9. Säure-Basen-Reaktionen

Da die Wasserstoffionenkonzentration eine wichtige Rolle spielt und dementsprechend häufig angegeben wird, und da in Lösungen von Säuren und Basen  $[H^+]$  und  $[OH^-]$  beträchtlich variieren können, hat sich folgende abkürzende Schreibweise eingebürgert:

$$pH = -\log [H^+]$$

und analog, wenn auch weniger gebräuchlich

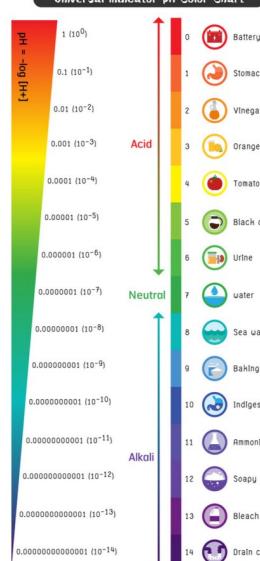
$$pOH = -\log [OH^-]$$

Diese Größen (pH und pOH) sind verknüpft durch folgende Gleichung:

$$pH + pOH = -\log K_w = pK_w = 14 \quad (25^\circ C)$$

## pH-Skala in wässriger Lösung (25°C)

### Universal Indicator pH Color Chart



$[H_3O^+]$	pH	$[OH^-]$	pOH
1	0	$10^{-14}$	14
$10^{-1}$	1	$10^{-13}$	13
$10^{-2}$	2	$10^{-12}$	12
$10^{-3}$	3	$10^{-11}$	11
$10^{-4}$	4	$10^{-10}$	10
$10^{-5}$	5	$10^{-9}$	9
$10^{-6}$	6	$10^{-8}$	8
$10^{-7}$	7	$10^{-7}$	7
$10^{-8}$	8	$10^{-6}$	6
$10^{-9}$	9	$10^{-5}$	5
$10^{-10}$	10	$10^{-4}$	4
$10^{-11}$	11	$10^{-3}$	3
$10^{-12}$	12	$10^{-2}$	2
$10^{-13}$	13	$10^{-1}$	1
$10^{-14}$	14	1	0

sauer, d.h. pH < 7

neutral, d.h. pH = 7

alkalisch, d.h. pH > 7

### Titrationskurven (mit starken Basen)

starke Säure ( $pK_s < 0$ )

$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$$

$$pH = -\log ([HB]_0 - [OH^-]) \quad (\text{für } pH < 7)$$

$$K_s = \frac{[H^+][B^-]}{[HB]}$$

$$= \frac{[H^+] \cdot [B^-]}{[H^+] \cdot [B^-] + [H^+] \cdot \frac{1}{K_s}}$$

$$= \frac{1}{1 + \frac{1}{K_s}}$$

$$0.01 \text{M}: \quad K_{S1} = \frac{[H^+][H_2B^-]}{[H_3B]} = \frac{x^2}{4x - x}$$

$$0.5 \text{M}: \quad K_{S1} = \frac{[H^+][H_2B^-]}{[H_3B]} = \frac{x(0.5+x)}{0.5-x}$$

→ keine Vereinfachung!

$$1.0 \text{M}: \quad K_{S1} = \frac{[H^+][H_2B^-]}{[H_3B]} \quad K_{S1}, K_{S2} = \frac{[H^+][H_2B^-]}{[H_3B]}$$

$$K_{S2} = \frac{[H^+][H_1B^2]}{[H_2B^-]}$$

$$[H_3B] = [H_2B^-] \Rightarrow x = \sqrt{K_{S1} \cdot K_{S2}}$$

$$pH = \frac{1}{2}(\log K_{S1} + \log K_{S2})$$

$$1.5 \text{M}: \quad K_{S2} = \frac{[H^+][H_1B^2]}{[H_2B^-]} = \frac{x \cdot 0.5}{0.5}$$

$$\Rightarrow x = x_{S1} \Rightarrow pH = pH_{S2}$$

→ Vereinfachung, da  $pK_{S2} > pK_{S1}$

$$2.0 \text{M}: \quad pH = \frac{1}{2}(pK_{S2} + pK_{S3})$$

$$2.5 \text{M}: \quad K_{B3} = \frac{[OH^-][H_1B^2]}{[H_2B^-]} = \frac{y(0.5+y)}{0.5-y}$$

→ keine Vereinfachung

$$pH = \frac{1}{2}(\log K_{S1} + \log K_{S2})$$

# Exkurs: Nomenklatur anorganischer Verbindungen

## 1) allgemeine binäre Verbindungen A<sub>m</sub>B<sub>n</sub>

→ ein Atom ist immer elektropositiver und das andere elektronegativer

elektropositive(s) Atom(e): Name unverändert

elektronegative(s) Atom(e): Name + "-id"

↳ Name wird abgekürzt bzw. lateinisch griechisch etc.

→ mehrere elektropositive oder -negative Atome → alphabetisch ordnen

→ Metalle: häufig Oxidationsstufe desselben, statt den elektronegativeren Atomen eine Zahl voranzustellen

## 2) Anionen der Elementsauerstoffsäuren E O<sub>n</sub><sup>m-</sup>

→ Spezialfall: Bezeichnung d. Oxidationsstufe durch Endung, bzw. Kürzle:

"hypo-" um 4 Einheiten tiefere Oxidationsstufe

"-it" um 2 Einheiten tiefere Oxidationsstufe

"-at" gebräuchlichste Oxidationsstufe

"per-" um 2 Einheiten höhere Oxidationsstufe

→ Elementsauerstoffsäure: H<sub>m</sub>E O<sub>n</sub>

"hypo-" "hypo-, bzw., unter...ige Säure"

"-it" "-ige Säure"

"-at" "...säure"

"per-" "Per...säure"

"-O-O-" "Peroxo...säure"

"O" → "S" "Thio...säure"

### 3) Nomenklatur der Komplexsalze

→ Komplex negativ geladen, benötigt Kation zum Ladungsausgleich:  $X_n[\text{Komplex}]_m^-$

Komplex positiv geladen, benötigt Anion zum Ladungsausgleich:  $[\text{Komplex}]_m^+ Y_n$

→ Reihenfolge der Benennung: Kation - Komplex - Anion

a) Benennung des Kations: Name unverändert

b) Benennung des Anions: Name + "-id" (einatomige Anionen)

c) Benennung der Komplexe

Komplexe bestehen aus Zentralatom (in der Regel Metall (meistens positive Oxidationsstufe)) und Liganden (neutral oder geladen (i. d. R. negativ))

→ Reihenfolge der Benennung: Ligand - Zentralatom (mehrere Liganden in alphabetischer Reihenfolge)

- negativ geladene Liganden: Endung "-o"

- neutrale Liganden:  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Aqua}$ ,  $\text{NH}_3 \rightarrow \text{Ammin}$

- Zentralatom: Name unverändert

- Zentralatom (negativ geladener Komplex): Name + "-at"

(S oft abgekürzt bzw. lateinisch/gr. etc)

### 4) anorganische Anionen

a) Elementanionen: "-id"

b) binäre oder Anionen noch höherer Ordnung (meist kovalente Verbindung eines Nichtmetalls mit Sauerstoff) enden auf -at oder -it

## 9.8 Säurestärke, sowie Säure-Base-Verhalten von Oxiden und Hydroxiden

### 9.8.1 Allgemeines

Reaktion mit  $\text{H}_2\text{O}$

Metalloxide

$\Delta \text{EN}$  gross  $\Rightarrow$  Bildung Metallhydroxide, Freisetzung  $\text{OH}^-$ -Ionen

Nichtmetalloxide

$\Delta \text{EN}$  klein  $\Rightarrow$  Bildung Sauerstoffsäuren, Freisetzung  $\text{H}^+$ -Ionen

Säurestärke von Oxoäsuren

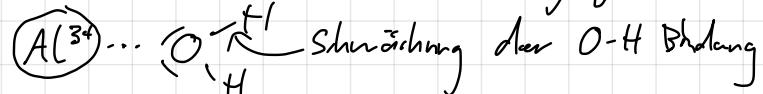
Per... säre > ... säure > ...ige Säure > unter...ige Säure

Erklärung

Negative Ladung auf mehr  $\text{O}$ 's verteilt  $\Rightarrow$  kleinere Ladung pro  $\text{O}$ -Atom  $\Rightarrow$  gibt  $\text{H}^+$  leichter ab

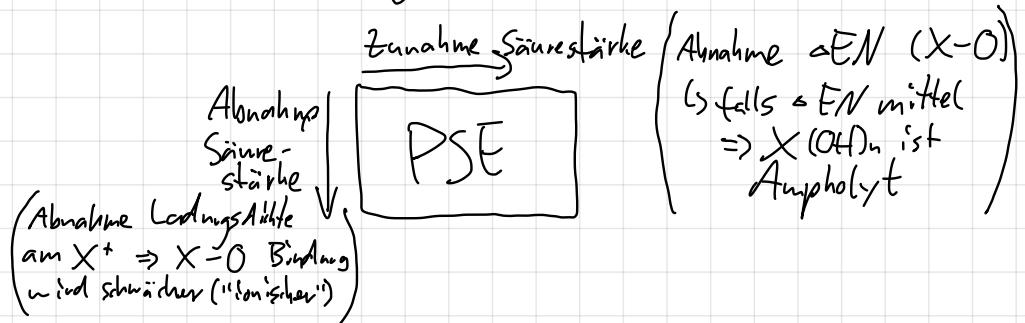
Säurestärke von Aquasäuren

hydratisierte Metallionen  $\Rightarrow$  je höher positive Ladung, desto leichter wird  $\text{H}^+$  abgegeben

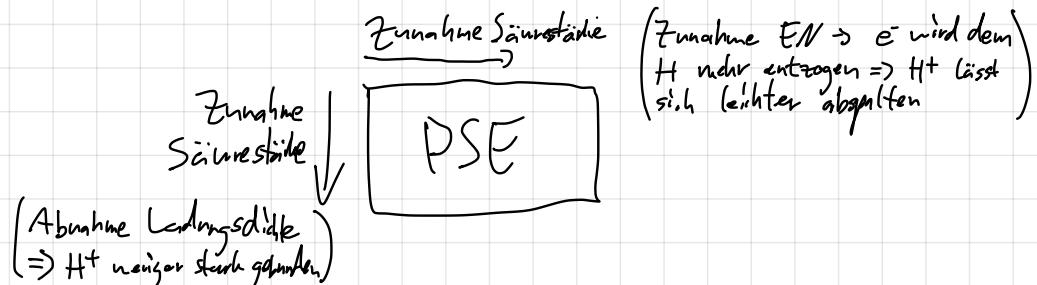


### 9.8.2 Säure-Base-Verhalten und Stellung im PSE

Oxide in  $\text{H}_2\text{O}$



binäre Säuren



## 9.9 Säure-Base-Theorie nach Lewis

Lewis's Säure

Molekül/Atom mit  $e^-$ -Paar-Lücke =  $e^-$ -Paar-Akzeptor = Elektrophil

Lewis's Base

Molekül/Atom mit nicht-bindendem  $e^-$ -Paar =  $e^-$ -Paar-Donor = Nukleophil

Lewis-S-B-Reaktion

führt zu kov. Bindung

( $\rightarrow$  Koordinative Bindung, das Bindungs-e-Paar nur von 1 Bindungspartner stammt)

gute Lewis Basen

HOMO  $\rightarrow$  hohe E

gute Lewis Säse

LUMO  $\rightarrow$  tiefe E

weich / hart

harte Säuren weiche Säuren harte Basen weiche Basen

Ionenradius

$\downarrow$                $\uparrow$                $\downarrow$                $\uparrow$

Ladungsdichte

$\uparrow$                $\downarrow$                $\uparrow$                $\downarrow$

EN

$\downarrow$                $\uparrow$                $\uparrow$                $\downarrow$

$e^-$  (-Paare) in  
Valenzschale

-              +              +              +

Stabilität

hart/hart & weich/weich stabiler als hart/weich

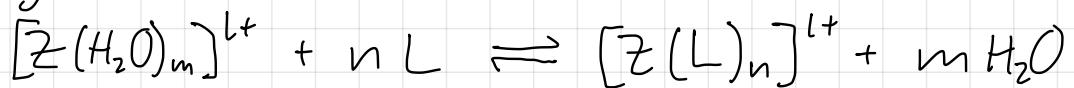
# Komplexbildung

[Komplex]

Zentralteilchen + n · Liganden  
→ LS → LB

Komplexbildung in  
wässriger Lösung

Ligandenzahl rechtfertigt:



Koordinationszahl

Anzahl Liganden, die gebunden werden können

Komplexgeometrie

→ Hybridisierung

Stabilität

thermodynamisch

→ MWG

kinetisch

→ Reaktionsgeschwindigkeit

labil

→ tiefe AE

inert

→ hohe AE

mehrzählige Liganden

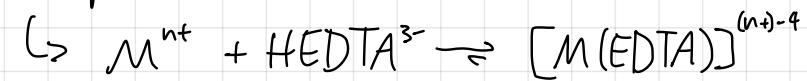
mehrere Donorstellen → Chelatkomplexe

→ stabiler als entsprechende Komplexe  
aus einzähnigen Liganden

quantitative Bestimmung  
d. Metallionenkonzentration

bei: pH ≈ 7 ⇒ HEDTA<sup>3-</sup>

titribar



Isonomerie

gleiche Atomzusammensetzung

Strukturisonomerie

verschiedene Atomverteilung

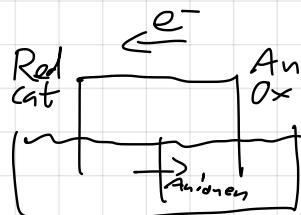
Stereoisomerie

verschiedene räumliche Anordnung d. Atome (Atomverteilung gleich)  
→ u.a. Spiegelbildisomerie (→ Enantiomere)

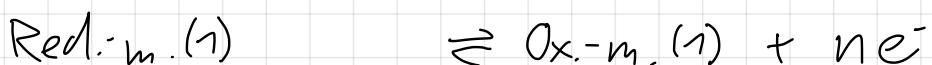
# Redoxreaktionen und -gleichgewichte

Anode, Kathode

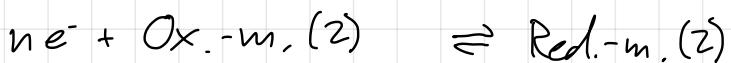
Anode = Oxidation  
Kathode = Reduktion



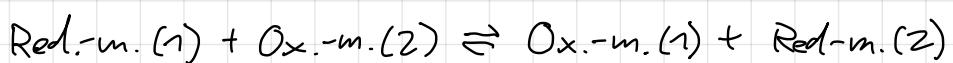
Oxidation



Reduktion



Gesamtreaktion



Elektrolyse

$e^-$ -Übertragung mit Hilfe d. el. Stroms

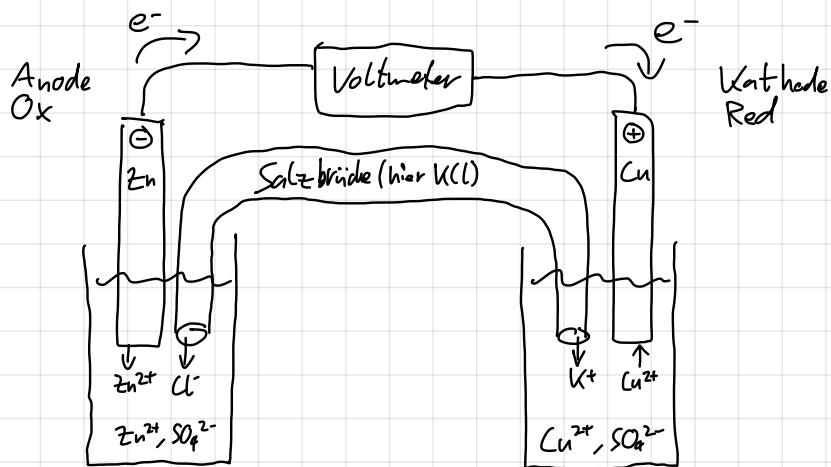
Redoxäquivalenzanzahl

Molekulargewicht / Anzahl Wechsel-e-

Redoxäquivalente

Anzahl Mol · Anzahl Wechsel-e-

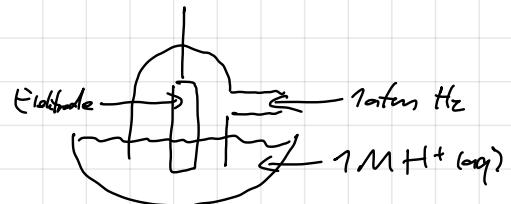
Daniell-Element



Standard-Wasserstoff-Elektrode

$$E^\circ = \pm 0.000V$$

$$\text{für } p(H_2) = 1.013 \text{ bar} \\ T = 298K, [H^+] = 1$$



Standardreduktionspotential

Konvention: Red.-m. relativ zur St.-H₂-Elektrode → (−)  
Ox.-m. relativ zur St.-H₂-Elektrode → (+)

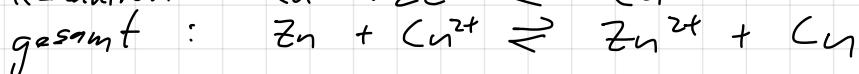
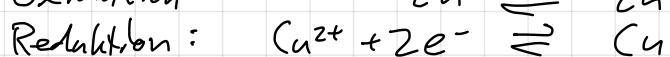
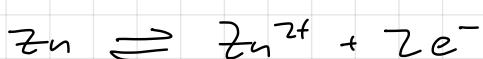
Standardpotentiendiff.  $\Delta E^\circ$  zwischen 2 Halbzellen

$$\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{Red}} - E^\circ_{\text{Ox}}$$

$\hookrightarrow \text{Ox.-m.}$        $\hookrightarrow \text{Red.-m.}$

Reaktion & Potential  
Daniell-Element

Oxidation:



$$\Delta E^\circ = 0.337V - (-0.763V) = 1.1V$$

Halbzellen - Reduktionspotential E



$$E = E^\circ + \frac{2.3 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \log \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b}$$

$F \stackrel{!}{=} \text{Ladung 1 mol } e^-$

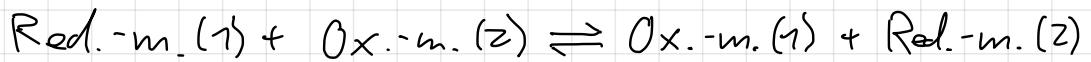
Zusammenhang E und pH für  $p(\text{H}_2) = 1.013 \text{ bar}, T = 298 \text{ K}$  gilt:



$$E = E^\circ + \frac{0.06}{2} \log [\text{H}^+]^2 = -0.06 \text{ pH}$$

Gleichgewicht

Gleichung



$\Delta E$

$$\Delta E = E_{\text{Red}} - E_{\text{Ox}} = 0 \Rightarrow E_{\text{Red}} \stackrel{!}{=} E_{\text{Ox}} \Rightarrow \dots \Rightarrow$$

$\Delta E^\circ$

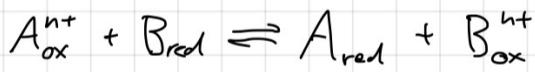
$$\Delta E^\circ = \frac{RT}{nF} \ln K_G$$

$\Delta G^\circ$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_G = -nF \Delta E^\circ$$

$\hat{=}$  maximale Arbeit, die ein chem. System zu leisten vermag  
 $\hookrightarrow$  Transportarbeit ( $= \Delta E \cdot Q$ )

Berechnung  $\Delta G$  einer Redoxreaktion



$$K = \frac{[A_{\text{red}}][B_{\text{ox}}^{n+}]}{[A_{\text{ox}}^{n+}][B_{\text{red}}]} \Rightarrow \Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[A_{\text{red}}][B_{\text{ox}}^{n+}]}{[A_{\text{ox}}^{n+}][B_{\text{red}}]}$$

Halbreaktionen

Konvention: oxidiert  $\rightarrow$  reduziert (=Reduktion)



Standardpotential (differenz)

$$\Delta E^\circ = E_{\text{red}}^\circ \underset{\text{(e-Akzeptor)}}{-} E_{\text{Ox}}^\circ \underset{\text{(e-Donator)}}{-}$$

spontan fällt

$$\Delta E^\circ > 0 \Rightarrow \Delta G^\circ < 0$$

-W<sub>el</sub>

$$\Delta G^\circ = -W_{\text{el}} = -(q \cdot \Delta E^\circ)$$

q

$$q = n \cdot F \quad n = \text{Anzahl } e^- \quad F = \text{Ladung von 1 mol } e^-$$

$\Delta G^\circ$

$$\Delta G^\circ = -n \cdot F \cdot \Delta E^\circ$$

$\Delta G$

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot \Delta E$$

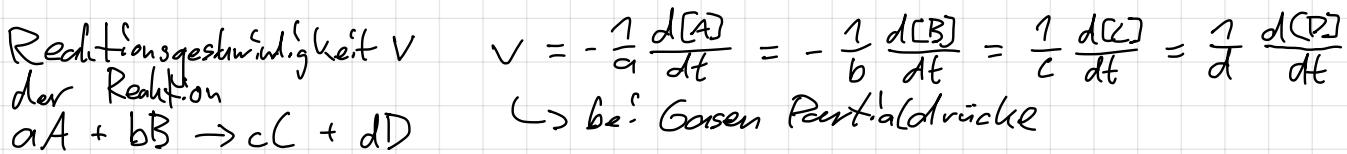
$$\text{Nernst Gleichung Herleitung} \quad \Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q = -nF \Delta E^\circ + RT \ln Q$$

$$\Delta G = -nF \Delta E$$

$$\Rightarrow -nF \Delta E = -nF \Delta E^\circ + RT \ln Q$$

$$\Rightarrow \Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad \text{Nernst Gleichung}$$

# Kinetik und Mechanismus chemischer Reaktionen



Geschwindigkeitskonstante  $k$

$$k = P \cdot k_{max} \cdot e^{-E_a/RT}$$

$k_{max}$

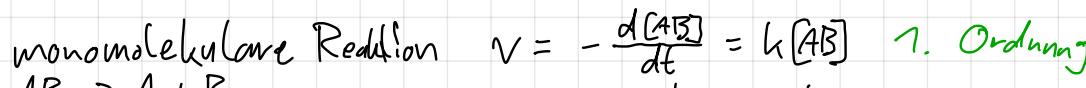
$$10^{11} \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$$

sterischer Faktor  $P$

bestimmt räumliche Orientierung beim Zusammenschlag notwendig

Faktor  $e^{-E_a/RT}$

Aktivierungsenergie notwendig (Abstossungskräfte zw. Teilchen)



$$\Rightarrow C' = -kC$$

$$\Rightarrow C = C_0 e^{-kt} \Rightarrow \ln C = -kt + \ln C_0$$

$t_{1/2}$

$$\frac{1}{2} C_0 = C_0 e^{-kt_{1/2}} \Rightarrow \ln \frac{1}{2} = -kt_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$



$$\Rightarrow C' = C' = -kC^2$$

$$\Rightarrow \frac{dC}{dt} = -kC^2$$

$$\Rightarrow \frac{1}{C^2} dC = -k dt$$

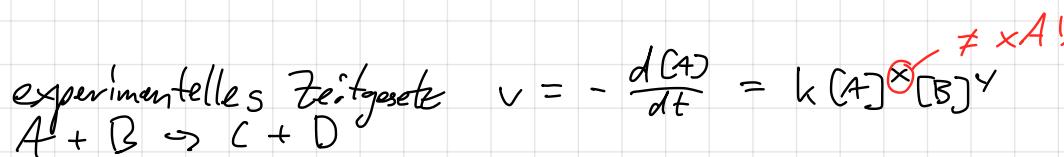
$$\Rightarrow -\frac{1}{C} = -kt + \left(-\frac{1}{C_0}\right)$$

$$\Rightarrow \frac{1}{C} = kt + \frac{1}{C_0}$$

$$\Rightarrow C = \frac{C_0}{C_0 kt + 1}$$

$t_{1/2}$

$$\frac{1}{2} C_0 = \frac{C_0}{C_0 kt_{1/2} + 1} \Rightarrow 2 = C_0 kt_{1/2} + 1 \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{k \cdot C_0}$$



Ordnung

Ordnung der Reaktion =  $(x+y)$

$\hookrightarrow$  Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

$k$  und  $T$

$k$  verdoppelt sich bei  $\Delta T = +10^\circ\text{C}$  (falls  $E_A \approx 50-60 \text{ kJ/mol}$ )  
 $\rightarrow v$  verdoppelt sich

# Katalyse

## Mechanismus

$E_A$  (und damit  $v$ ) wird beeinflusst, nicht aber  $\Delta H$  oder  $\Delta G$  oder  $G(-)$ -Lage  
 $\rightarrow E_A$  wird erniedrigt  $\rightarrow v$  erhöht Gegen Teil: Inhibitor

wirkt an Teilschritten der Reaktion (z.B.) gut  
aber nach dem katalytischen Schritt wieder unverändert  
aus dem Reaktionsgescheh vor

