

Allgemeine Chemie

Ajay Bharadwaj

Herbstsemester 2024

Vorwort

Dieses Skript wurde für die Vorlesung «Allgemeine Chemie» im Herbstsemester 2022 geschrieben und basiert auf die Vorlesungsfolien und Übungsserien von Dr. Jan Cvengros.

Das Skript erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit sowie Richtigkeit und ersetzt auf keinen Fall den Unterrichtsstoff. Im Zweifelsfall gelten die Informationen aus der Vorlesung.

Dieses Skript dient ausschliesslich Studierenden der ETH Zürich, welche die «Allgemeine Chemie» Vorlesung von Dr. Jan Cvengros besuchen und darf nicht weiterverbreitet werden.

Aktuelle Version: 02. Oktober 2024

Inhaltsverzeichnis

1	Atombau	6
1.1	Einführung.....	6
1.1.1	Isotope.....	6
1.1.2	Stoffmenge und Avogadrozahl	6
1.1.3	Wellen.....	7
1.2	Orbitalmodell.....	7
1.2.1	Modell von Bohr	8
1.2.2	Atomradius und Ionisierungsenergie.....	8
2	Bindungen	9
2.1	Einführung.....	9
2.2	Ionische Bindung.....	9
2.2.1	Elementarzellen	10
2.3	Kovalente Bindung.....	11
2.3.1	Formalladungen	11
2.4	Mesomerie.....	12
3	VSEPR / Metalle	13
3.1	VSEPR.....	13
3.1.1	Hybridisierung.....	13
3.1.2	Molekulpolarität.....	14
3.1.3	Molekülorbital-Schema	14
3.2	Komplexe	15
3.3	Isomerie	16
4	Aggregatzustände	17
4.1	Stöchiometrie.....	17
4.2	Aggregatzustand.....	17
4.3	Intermolekulare Kräfte	18
4.4	Flüssigkeiten	18
4.5	Gase.....	19
4.6	Born-Haber Kreisprozess.....	20
5	Stöchiometrie	21
5.1	Formeln	21
5.2	Reaktionsgleichungen	22
5.3	Reaktionslaufzahl.....	22
5.4	Beispiel Reaktionslaufzahl	23

6	Thermodynamik	24
6.1	Enthalpie	24
6.1.1	Standardbildungsenthalpie	24
6.1.2	Standardreaktionsenthalpie	24
6.1.3	Standardbindungsenthalpie	24
6.1.4	Schmelz / Verdampfungsenthalpie	25
6.1.5	Wärmekapazität	25
6.1.6	Bestimmung der Standardreaktionsenthalpie	25
6.2	Entropie	26
6.3	Gibbs Energie	26
6.4	Gleichgewicht	27
6.4.1	Gleichgewichtskonstante	27
6.4.2	Aktivität der Stoffe	27
6.4.3	Interpretation und Veränderung der Konstante	28
6.4.4	Ausweichung des Gleichgewichtszustands	28
6.4.5	Gibbs Energie und Gleichgewichtskonstante	28
7	Säuren & Basen	29
7.1	pH Berechnungen	29
7.1.1	pH Definition	29
7.1.2	pK_a & pK_b Werte	29
7.1.3	pH-Wert Bestimmung	30
7.1.4	Puffer	30
7.1.5	Säurestärken	30
7.1.6	Titration	30
7.2	Speziierungsdiagramm	31
7.2.1	Vorgehen	31
7.2.2	Protonenherkunftsgleichung	31
7.2.3	Beispiel Speziierungsdiagramm (mehrprotonig)	31
8	Auflösung & Fällung	32
8.1	Löslichkeit von Salzen	32
8.2	Hydroxide (allgemeine Formel: $M(OH)_n$)	33
8.3	Löslichkeitsdiagramm der Hydroxide	33
8.3.1	Vorgehen	33
8.3.2	Beispiel Löslichkeitsdiagramm	34

9	Redoxreaktionen	35
9.1	Grundkonzepte	35
9.1.1	Oxidationszahlen	35
9.2	Redoxgleichungen	36
9.3	Weitere Konzepte	36
9.3.1	Reduktionspotenzial	36
9.3.2	Galvanische Zelle	36
9.3.3	Redoxreaktionen & Gleichgewicht	37
9.3.4	Latimer Diagramm	37
9.3.5	Elektrolytische Zelle	37
10	Kinetik	38
10.1	Grundkonzepte	38
10.1.1	Geschwindigkeitsgesetz	38
10.1.2	Halbwertszeit	38
10.2	Reaktionsordnungen	39
10.2.1	Pseudoerste Ordnung	39
10.3	Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante	40
10.4	Katalysator	40
11	Nichtmetalle	41
11.1	Grundlagen	41
11.1.1	Wasserstoff	41
11.1.2	Edelgase	42
11.1.3	Halogene	42
11.1.4	Sauerstoffsäuren	42
11.1.5	Sauerstoff	42
11.1.6	Oxide	43
11.1.7	Peroxide & Hyperoxide	43
12	Metalle & Komplexe	44
12.1	Metalle	44
12.1.1	Alkalimetalle (Gruppe I)	44
12.1.2	Erdalkalimetalle (Gruppe II)	44
12.1.3	Nomenklatur der Salze	44
12.2	Kristallfeld	45

1 Atombau

1.1 Einführung

Elementarteilchen	Elektron	Proton	Neutron
Symbol	e^-	p^+	n^0
Masse [g]	9.10939×10^{-28}	1.67262×10^{-24}	1.67493×10^{-24}
Ladung [C] (Coulomb)	$-1.602177 \times 10^{-19}$	$+1.602177 \times 10^{-19}$	0
Relative Ladung	-1	+1	0

$$1u = 1.66054 \times 10^{-24} g$$

$$\text{Elementarladung } e = 1.60277 \times 10^{-19} C \text{ (Coulomb)}$$



X : A : Massenzahl/Nukleonenzahl \rightarrow Anzahl $p^+ + n^0$ (Masse in u)
 Z : Ordnungszahl \rightarrow Anzahl p^+ im Kern bzw. e^- in der Hülle

Bsp. ${}^{13}_6\text{C}$: 6 Protonen, 7 Neutronen, 6 Elektronen (Masse: 13u)

1.1.1 Isotope

Atome mit gleicher Anzahl Protonen (Ordnungszahl), aber unterschiedliche Anzahl Neutronen. Diese sind nur physikalisch unterscheidbar (für diese Vorlesung nicht relevant).

Bsp. ${}^1_1\text{H} \rightarrow$ Protium ${}^2_1\text{H} \rightarrow$ Deuterium ${}^3_1\text{H} \rightarrow$ Tritium

$1p^+, 1e^-$ $1p^+, 1e^-, 1n^0$ $1p^+, 1e^-, 2n^0$

Isotopenhäufigkeit: $m_a = m_{a1} * N_{a1}(\%) + m_{a2} * N_{a2}(\%) + \dots$

Der Wert m_a kann im Periodensystem abgelesen werden.

1.1.2 Stoffmenge und Avogadrozahl

Avogadrozahl = $6.02214076 \times 10^{23}$ (einheitslos)

1mol sind $6.02214076 \times 10^{23}$ Teilchen

$$n = \frac{N}{N_A} = \frac{\text{Anzahl Teilchen}}{\text{Avogadrokonstante (mit Einheit mol}^{-1}\text{)}}$$

1.1.3 Wellen

$$E = h \cdot \nu \quad \lambda = \frac{c}{\nu} \quad E = h \cdot \frac{c}{\lambda}$$

E = Energie in J (einzelnes Photon)

λ = Wellenlänge (in m)

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

c = Lichtgeschwindigkeit = $299.8 \cdot 10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

ν = Frequenz ($1 \text{ hz} = 1 \text{ s}^{-1}$)

1.2 Orbitalmodell

Quantenzahlen

1. Hauptquantenzahl n : (1, 2, 3, ...) Schalen im Bohrmodell
2. Nebenquantenzahl l : (0, ..., $n-1$) 0-s 1-p 2-d 3-f (spdf), Gestalt des Orbitals
3. Magnetische Quantenzahl m : (-1, ..., 1) $2l+1$ Orbitale, räumliche Anordnung
4. Spinquantenzahl s : (-0.5, 0.5) nur zwei Möglichkeiten

Orbitalbesetzung

1. Orbitale von niedrigster Energie aus besetzen.
2. Pauli Prinzip: 2 Elektronen können nie in allen vier Quantenzahlen übereinstimmen, das heisst, bei zwei Elektronen im gleichen Orbital müssen diese antiparallelen Spin haben.



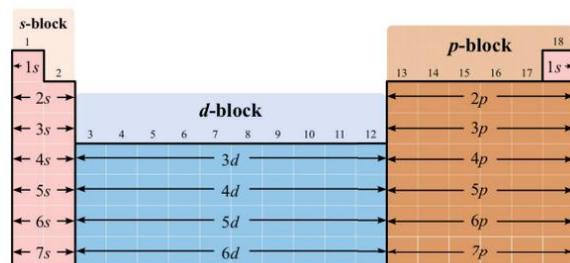
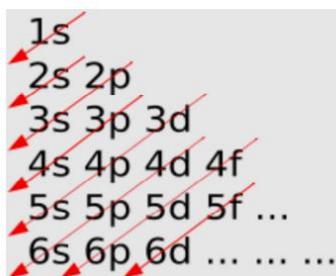
3. Hund'sche Regel: Entartete (energiegleiche) Orbitale werden zuerst mit je einem Elektron mit gleichem Spin aufgefüllt.



korrekt



falsch !



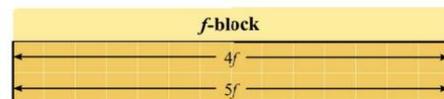
$1s \rightarrow 2s \rightarrow 2p \rightarrow 3s \rightarrow 3p \rightarrow 4s \rightarrow 3d \rightarrow 4p \rightarrow \dots$

s: max $2e^-$

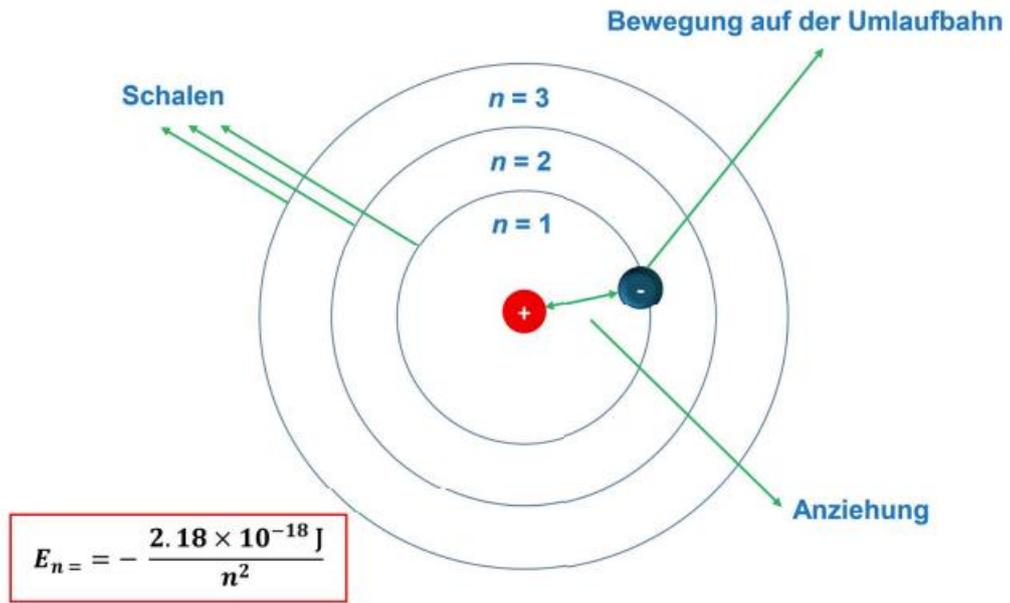
p: max $6e^-$

d: max $10e^-$

f: max $14e^-$



1.2.1 Modell von Bohr



Elektronen in den äusseren Schalen haben höhere Energien.

1.2.2 Atomradius und Ionisierungsenergie



2 Bindungen

2.1 Einführung

Elektronegativität: Fähigkeit eines Atoms, Elektronen an sich zu ziehen.

Ion: geladenes Atom (positiv oder negativ)

Kation: weniger e^- als p^+ (positiv geladen)

Anion: mehr e^- als p^+ (negativ geladen)

Ionisierungsenergie: Energie nötig um $1e^-$ aus einem Atom zu entfernen.



Metall + Metall (beide kleine EN): Metallbindung

Metall + Nichtmetall ($\Delta EN \geq 1.7$): ionische Bindung

Nichtmetall + Nichtmetall ($\Delta EN \leq 1.7$): kovalente Bindung

2.2 Ionische Bindung

Das Metall überträgt e^- auf das Nichtmetall, dann haben beide eine Edelgaskonfiguration.

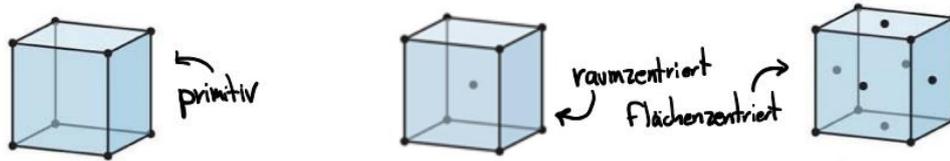


Der Zusammenhalt entsteht durch die elektrostatische Wirkung. (pos-neg Anziehung)

Verbindungen mit ionischen Bindungen sind Salze. (keine Moleküle!)

Auch mit mehratomigen Ionen möglich. Bsp. $K^+ + NO_3^- \rightarrow KNO_3$

2.2.1 Elementarzellen



Elementarzelle (EZ)	Primitiv	Raumzentriert	Flächenzentriert
Kugelradius	$\frac{a_0}{2}$	$\frac{a_0}{4}\sqrt{3}$	$\frac{a_0}{2\sqrt{2}}$
Koordinationszahl	6	8	12
Packungsdichte	52%	68%	74%
Zahl der Kugeln pro EZ	1	2	4

Diese drei Formen sind alle kubisch.

Die kubisch flächenzentrierte Elementarzelle hat 4 Oktaeder Lücken und 8 Tetraeder Lücken. In diesen Lücken können die kleinen Metallkationen aufgefüllt werden.



Bestimmung der Struktur eines ionischen Festkörpers mit dem Radialquotient:

$$R_Q = \frac{r_k}{r_a} = \frac{\text{Radius Kation}}{\text{Radius Anion}}$$

$$R_Q < 0.414 \rightarrow \text{ZnS - Typ}$$

$$0.414 < R_Q < 0.732 \rightarrow \text{NaCl - Typ}$$

$$0.732 < R_Q \rightarrow \text{CsCl - Typ}$$

2.3 Kovalente Bindung

Atome teilen sich Elektronen damit beide den Edelgaszustand erreichen.

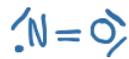


Oktettregel: Atome wollen 8 Valenzelektronen haben. (Edelgaszustand)

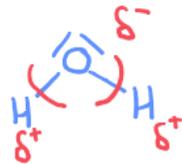
Ab der 3. Periode kann die Regel überschritten werden, da eine leere 3d-Schale vorhanden ist.



Ausnahmen: BF_3 (nur ein Sextett), NO (ungerade Anzahl Elektronen)



Polarität: Atome mit höheren EN ziehen die Bindungselektronen näher an sich.



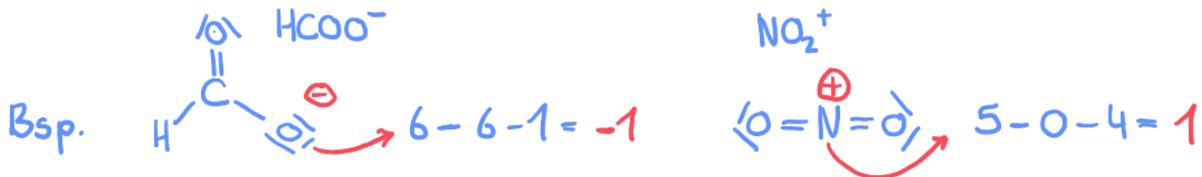
Es bilden sich Teilladungen, dadurch entsteht eine polare Bindung. Es ist aber trotzdem keine ionische Bindung und ist weiterhin ein Molekül. Das Sauerstoffatom trägt eine negative Teilladung, weil dessen EN grösser ist als die EN von Wasserstoff.

Apolare Bindungen entstehen, wenn beide Atome gleich sind und somit die gleiche EN haben.



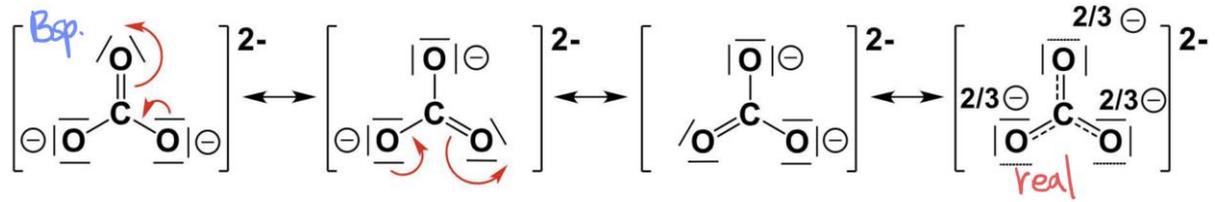
2.3.1 Formalladungen

Anzahl Valenzelektronen im freien Atom
 $-2e^-$ pro nicht bindendes Elektronenpaar
 $-1e^-$ pro Bindung
 = Formalladung



2.4 Mesomerie

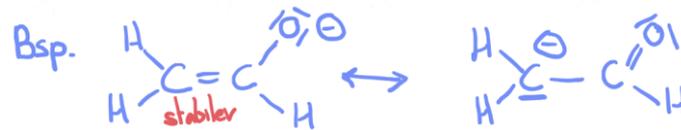
Räumliche Anordnungen müssen bei mesomeren Grenzstrukturen gleich bleiben. Das reale Molekül ist ein Hybrid aus allen mesomeren Grenzstrukturen. Dabei tragen stabilere Grenzstrukturen mehr zur realen Form bei.



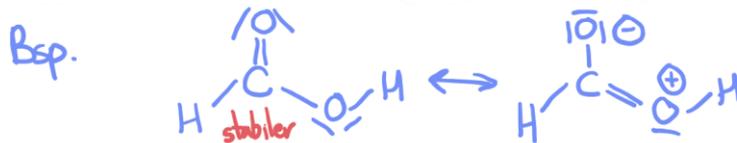
Regel 1: Grösstmögliche Anzahl von Elektronenoktets soll erreicht werden. (wichtigste Regel!)



Regel 2: Negative Ladungen am elektronegativeren Atom bevorzugt und umgekehrt.



Regel 3: Strukturen mit geringeren Ladungstrennung bevorzugt.



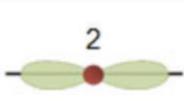
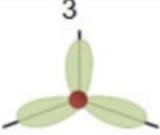
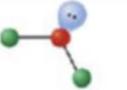
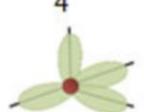
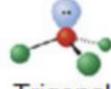
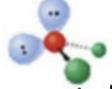
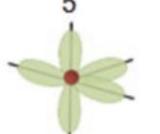
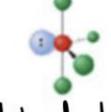
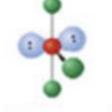
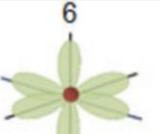
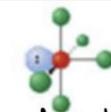
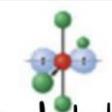
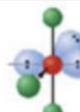
Regel 4: Ladungstrennung kann durch Oktettregel erzwungen werden.



3 VSEPR / Metalle

3.1 VSEPR

- 1.) #Elektronendomäne bestimmen: #Bindungspartner + #Elektronenwolken
- 2.) Aus der Tabelle Strukturtyp und Molekülstruktur bestimmen

Number of Electron Dense Areas	Electron-Pair Geometry	Molecular Geometry				
		No Lone Pairs	1 lone Pair	2 lone Pairs	3 lone Pairs	4 lone Pairs
2 	Linear $\alpha \approx 180^\circ$	 Linear				
3 	Trigonal planar $\alpha \approx 120^\circ$	 Trigonal planar	 gewinkelt			
4 	tetraedrisch $\alpha \approx 107^\circ$	 tetraedrisch	 Trigonal pyramidal	 gewinkelt		
5 	Trigonal bipyramidal	 Trigonal bipyramidal	 tetraedrisch verzerrt	 T-förmig	 Linear	
6 	oktaedrisch	 oktaedrisch	 quadratisch pyramidal	 quadratisch planar	 T-förmig	 Linear

3.1.1 Hybridisierung

Für genaue Details über Hybridorbitale → Vorlesungsfolien, Internet, OC-Vorlesung

Einfachbindung: 1x σ – Bindung

Bsp. $H - H$

Doppelbindung: 1x σ – Bindung + 1x π – Bindung

Bsp. $\langle O = O \rangle$

Dreifachbindung: 1x σ – Bindung + 2x π – Bindungen

Bsp. $H - C \equiv C - H$

Atom, welches 0 π – Bindungen ausbildet: sp^3 – Hybridisierung

Bsp. CH_4

Atom, welches 1x π – Bindung ausbildet: sp^2 – Hybridisierung

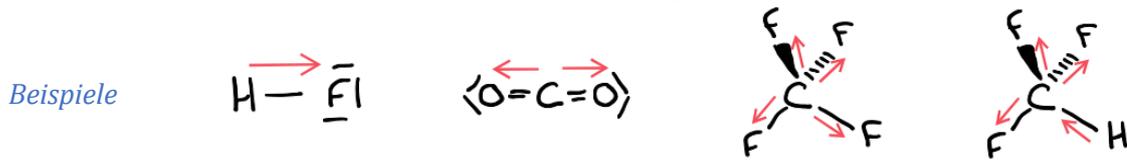
Bsp. $H_2C = CH_2$

Atom, welches 2x π – Bindungen ausbildet: sp – Hybridisierung

Bsp. $\langle O = C = O \rangle$

3.1.2 Molekölolarität

In der Chemie zeigt der Ladungsvektor in negativer Richtung.



#polare Bindungen	1	2	4	4
Gesamtdipolmoment	≠0	0	0	≠0
Polar?	Ja	Nein	Nein	Ja

3.1.3 Molekölorbital-Schema

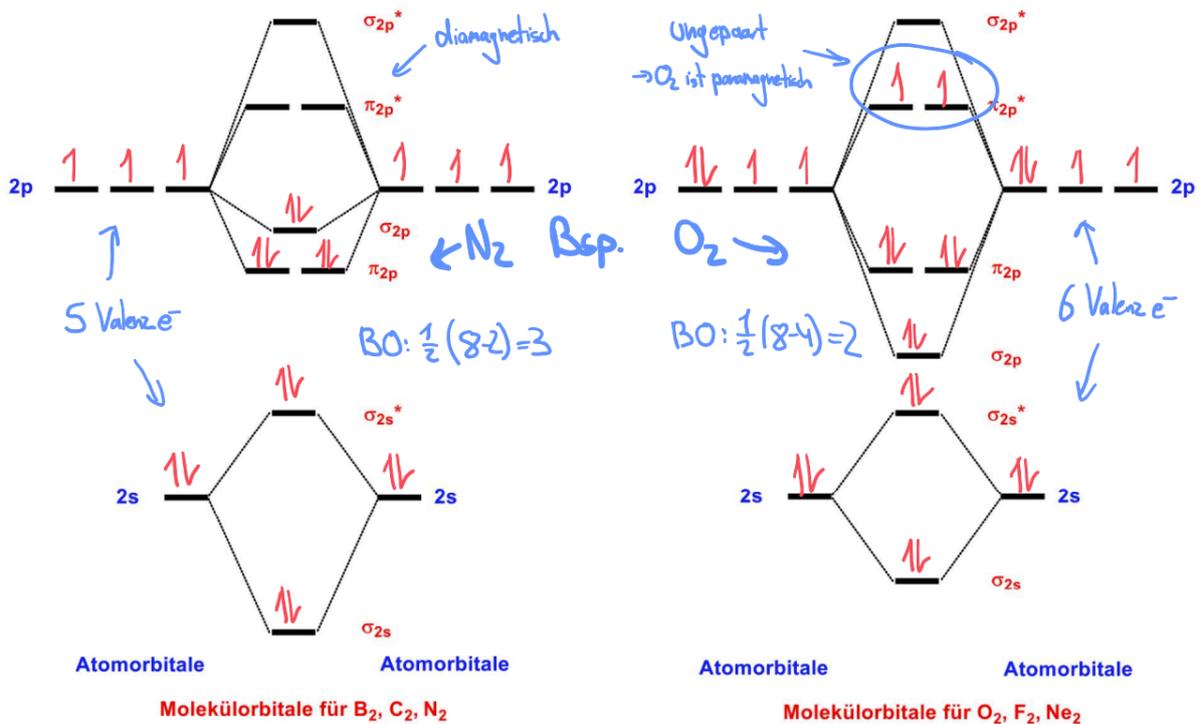
Paramagnetismus: schwache Anziehung im Magnetfeld (Stoffe mit ungepaarten Elektronen)

Diamagnetismus: schwache Abstossung im Magnetfeld (Stoffe mit gepaarten Elektronen)

$$\text{Bindungsordnung} = \frac{\# \text{bindende } e^- - \# \text{antibindende } e^-}{2}$$

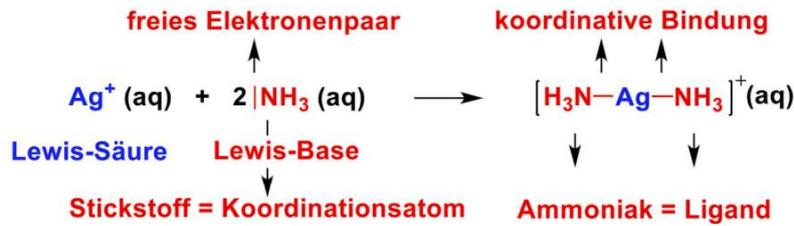
MO-Schemas sind je nach Molekül unterschiedlich, die ganz gefüllten Schalen sind irrelevant.

Es ist ein weiteres Modell, um bestimmte Eigenschaften von Stoffen zu erklären.



- 1.) Anzahl Valenzelektronen bestimmen und links bzw. rechts einzeichnen.
- 2.) Alle Valenzelektronen in der Mitte einzeichnen mit folgenden Regeln:
 Energie der Orbitale: Orbitale niedrigerer Energie zuerst besetzen
 Regel von Hund: Energiegleiche Orbitale zuerst einfach besetzen
 Pauli-Prinzip: Im gleichen Orbital antiparalleler Spin (↑↓ und nicht ↑↑/↓↓)

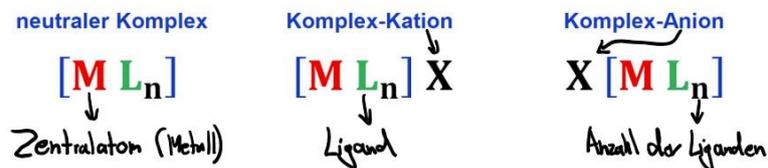
3.2 Komplexe



Lewis-Säure: Elektronenpaar-Akzeptor

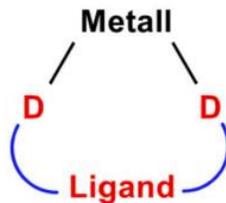
Lewis-Base: Elektronenpaar-Donor

Koordinationszahl: #koordinative Bindungen



18-Valenzelektronenregel

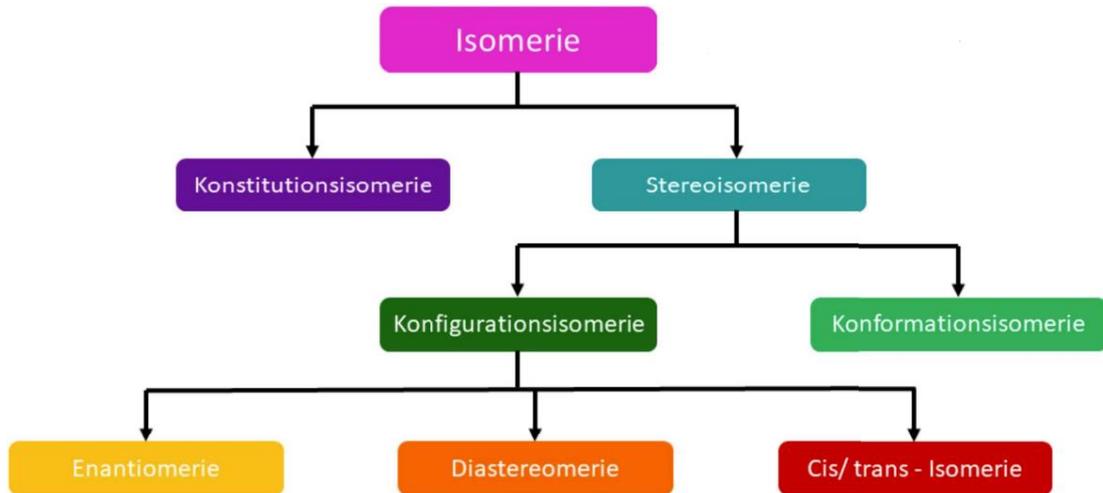
Übergangsmetalle, welche die s/p/d (2+6+10=18) Schalen füllen können, sind besonders stabil. Der Ligand liefert die dafür zusätzlich benötigten Elektronen.



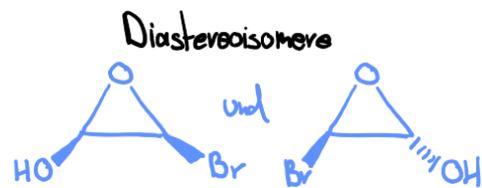
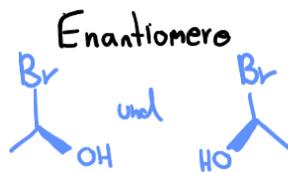
«Mehrzählige» Liganden sind auch möglich. Diese erhöhen die Koordinationszahl nicht um 1, sondern um die Anzahl koordinative Bindungen pro Liganden. Im oberen Beispiel erhöht ein solches Ligand die KZ um 2.

3.3 Isomerie

Alle Isomere müssen die gleiche Summenformel haben!



Beispiele



4 Aggregatzustände

4.1 Stöchiometrie

Empirische Formel: Angabe der Elemente in relativen Anteilen

Summenformel: Angabe der Elemente mit absoluten Angaben der Atome

Molare Masse: $M = [g \cdot mol^{-1}]$, Masse von einem Mol eines Stoffes, kann aus dem Periodensystem abgelesen werden: *Bsp.* $H_2O \rightarrow 18u \rightarrow 18g \cdot mol^{-1}$

$$\text{Stoffmenge } n(\text{Stoff}) = \frac{m(\text{Stoff}) \rightarrow \text{Masse}}{M(\text{Stoff}) \rightarrow \text{molare Masse}}$$

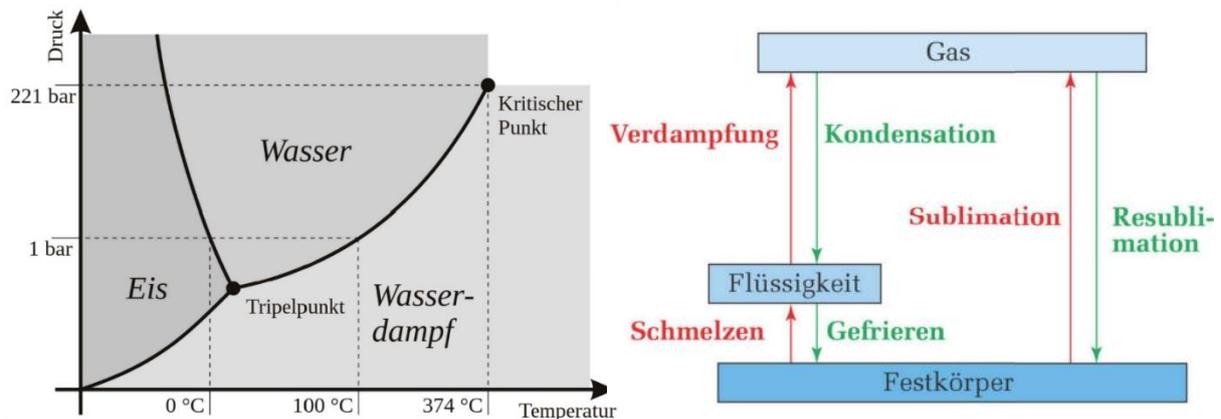
Beispiele

Stoff	Empirische Formel	Summenformel
Wasser	H_2O	H_2O
Methan	CH_4	CH_4
Glukose	CH_2O	$C_6H_{12}O_6$
Benzen	CH	C_6H_6
Natriumchlorid	$NaCl$	—

4.2 Aggregatzustand

Der Aggregatzustand wird durch Druck und Temperatur entschieden.

Standarddruck: $p^\circ = 10^5 Pa$ (1 bar), Referenztemperatur (meistens): $25^\circ C / 298.15K$



Phasendiagramm ist **stoffabhängig!** (im Beispiel oben links ist es das Diagramm von Wasser)

Tripelpunkt: Alle 3 Phasen sind im Gleichgewicht

Kritischer Punkt: Ab hier ist keine Unterscheidung mehr möglich zwischen dem flüssigen und gasförmigen Zustand und der Stoff ist *überkritisch*

4.3 Intermolekulare Kräfte

Intermolekulare Kräfte sind schwächer als chemische Bindungen. Wir unterscheiden hauptsächlich zwischen drei unterschiedlichen Wechselwirkungen.

1. Temporäre Dipole / London'sche Wechselwirkungen: spontane Dipole durch zufällige Bewegungen der Elektronen
2. Permanente Dipole: Entstehen durch polare Bindungen und Geometrie der Moleküle
3. H-Brücken: Anziehung zwischen einem H in einer polaren Bindung und einem freien Elektronenpaar

Stärke der intermolekularen Kräfte: 1 < 2 < 3

Je stärker die IMK-Kräfte, desto höher sind die Siede- und Schmelztemperaturen.

Gase: *kinetische Energie* >> *intermolekulare Kräfte*

Flüssigkeiten: *kinetische Energie* ≈ *intermolekulare Kräfte*

Feststoffe: *kinetische Energie* << *intermolekulare Kräfte*

4.4 Flüssigkeiten

Unordnung, dicht aneinander, frei beweglich, schlecht komprimierbar, anpassbare Form

Moleküle können durch Verdampfung in die Gasphase entweichen. Der Dampfdruck ist der Druck, der ausgeübt wird, wenn die flüssigen und gasförmigen Zustände im Gleichgewicht sind. Der Dampfdruck ist temperaturabhängig und stoffspezifisch. Falls der Dampfdruck in einem offenen System äquivalent zur Umgebungsdruck ist, siedet die Flüssigkeit.

Clausius – Clapeyron Gleichung → Beziehung zwischen Dampfdruck und Temperatur

$$\ln \frac{p_B(T_1)}{p_B(T_2)} = \frac{\Delta_{vap}H_{m,B}}{R} * \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

p_B = *Dampfdruck*

$\Delta_{vap}H_{m,B}$ = *molare Verdampfungsenthalpie*

4.5 Gase

Unordnung, viel freier Raum, schnelle Diffusion, fließt leicht, komprimierbar

Ideales Gas: Modell für die realen Gase für «gewöhnliche» Druck / Temperatur Bedingungen

$$p * V = n * R * T$$

p = Druck in Pa

V = Volumen in m^3

n = Stoffmenge in mol

R = Gaskonstante = $8.314 J * K^{-1} * mol^{-1}$

T = Temperatur in K

1mol ideales Gas hat bei $10^5 Pa$ und $298.15 K$ ein Volumen von $24.79 dm^3$

$$p * V = \text{konstant} \rightarrow p_1 * V_1 = p_2 * V_2$$

geschlossenes Gefäß und konstante Temperatur / Stoffmenge

$$\frac{V}{T} = \text{konstant} \rightarrow \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

geschlossenes Gefäß und konstanter Druck / Stoffmenge

$$\frac{p}{T} = \text{konstant} \rightarrow \frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}$$

geschlossenes Gefäß und konstantes Volumen / Stoffmenge

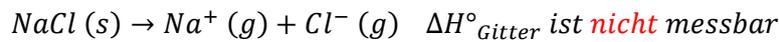
Gemisch aus Gase A, B, C, ..., welche nicht miteinander reagieren:

$$p(\text{gesamt}) = p(A) + p(B) + p(C) + \dots = \sum \text{Partialdrucke}$$

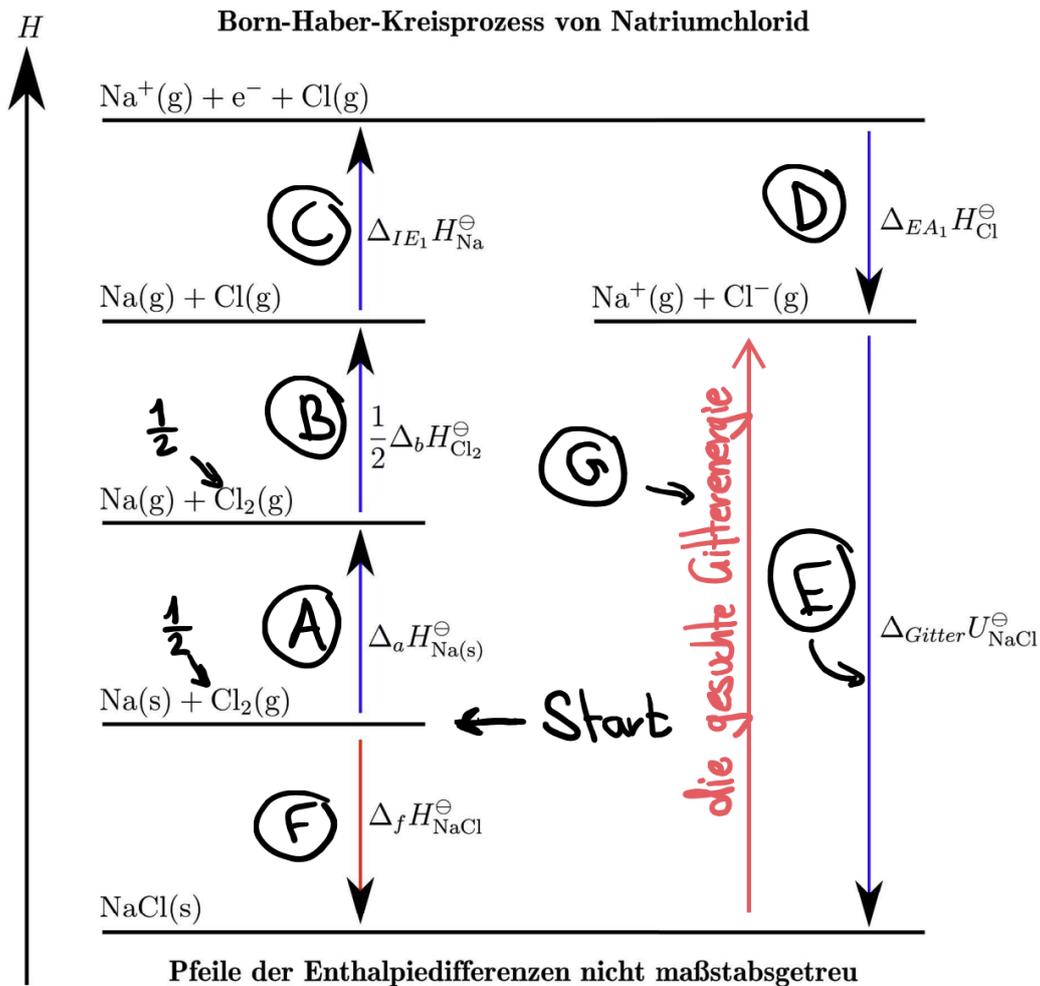
Partialbruch ist proportional zur Stoffmengenanteil des Gases:

$$\frac{p(A)}{p(\text{gesamt})} = \frac{n(A)}{n(\text{gesamt})}$$

4.6 Born-Haber Kreisprozess



→ Umweg über den Born – Haber Kreisprozess



- | | |
|--------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| A: Na verdampfen | $\text{Na (s)} \rightarrow \text{Na (g)}$ |
| B: Cl_2 spalten | $0.5 \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}$ |
| C: Na ionisieren | $\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + 1e^-$ |
| D: Cl ionisieren | $\text{Cl} + 1e^- \rightarrow \text{Cl}^-$ |
| E: Gitter bilden | $\text{Na}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{NaCl (s)}$ |
| F: direkte Bildung | $\text{Na(s)} + 0.5 \text{Cl}_2 \text{ (g)} \rightarrow \text{NaCl (s)}$ |

$$G = A + B + C + D - F$$

$$\text{Gitterenergie} = -E = G$$

Vorsicht mit den Vorzeichen!

5 Stöchiometrie

5.1 Formeln

$$\text{Massenanteil: } \omega(\text{Substanz}) = \frac{m(\text{Substanz})}{m(\text{Gemisch})} \quad \text{einheitslos}$$

$$\text{Stoffmengenanteil: } x(\text{Substanz}) = \frac{n(\text{Substanz})}{n(\text{Gemisch})} \quad \text{einheitslos}$$

$$\text{Stoffmengenkonzentration: } c(\text{Substanz}) = \frac{n(\text{Substanz})}{V(\text{Lösung})} \quad \text{mol} * \text{dm}^{-3}$$

$$\text{Dichte: } \rho(\text{Lösung}) = \frac{m(\text{Substanz})}{V(\text{Lösung})} \quad \text{kg} * \text{dm}^{-3}$$

$$\text{Stoffmenge: } n(\text{Substanz}) = \frac{m(\text{Substanz})}{M(\text{Substanz})} \quad \text{mol}$$

$$\text{Dichte \& Stoffmenge: } c(\text{Substanz}) = \frac{\omega(\text{Substanz}) * \rho(\text{Substanz})}{M(\text{Substanz})} \quad \text{mol} * \text{dm}^{-3}$$

$$\text{Ausbeute: } \text{Ausbeute} = \frac{\text{tatsächliche Masse des Produkts}}{\text{maximal mögliche Masse an Produkt}} * 100\% \quad \%$$

$$\text{Verdünnungsgleichung: } c_1 * V_1 = c_2 * V_2$$

$$\text{Annahme: Stoffmenge ist konstant} \rightarrow n_1(A) = n_2(A)$$

Bestimmung empirische Formeln:

$$a : b : c = \frac{\omega(A)}{M(A)} : \frac{\omega(B)}{M(B)} : \frac{\omega(C)}{M(C)}$$

5.2 Reaktionsgleichungen

Edukte → Produkte



v_i sind die stöchiometrischen Koeffizienten

*Einseitige Schreibweise: $-v_A * A - v_B * B + v_K * K + v_L * L = 0$*



2mol H_2 und 1mol O_2 reagieren zu 2mol H_2O

Erhaltungssätze

- Elementarerhaltung: links und rechts gleiche Anzahl der einzelnen Elemente
- Massenerhaltung: links und rechts gleiche Gesamtmasse
- Ladungserhaltung: links und rechts gleiche Gesamtladung

5.3 Reaktionslaufzahl

Mass für den Ablauf einer chemischen Reaktion, gibt den momentanen Standort der Reaktion an.

Symbol: ξ mit Einheit mol

$\xi = 0$: zu Beginn der Reaktion

$\xi > 0$: Vorwärtsreaktion Edukt → Produkt

$\xi < 0$: Rückreaktion Produkt → Edukt

ξ_{min} : Stoffmenge von mindestens einem Produkt = 0

ξ_{max} : Stoffmenge von mindestens einem Edukt = 0

$$\mathbf{n}_i(\xi) = \mathbf{n}_i(\mathbf{0}) + \mathbf{v}_i * \xi$$

$n_i(\xi)$: Stoffmenge zur Zeitpunkt ξ

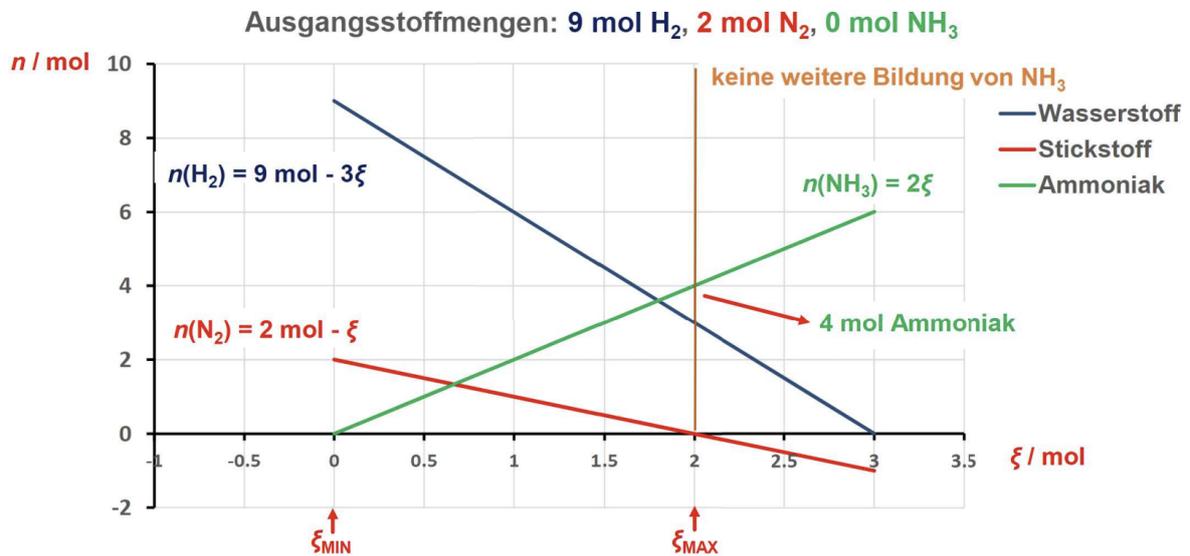
$n_i(0)$: Stoffmenge am Anfang

Werte oben einsetzen und $\xi_{min,max}$ bestimmen. Dieser Schritt muss für jeden Stoff einzeln durchgeführt werden. Der kleinste Wert wird dann ξ_{max} . Die Reaktion läuft nur bis ξ_{max} , danach hat es kein Edukt mehr.

5.4 Beispiel Reaktionslaufzahl

- **Aufgabe:** Wie viel Ammoniak entsteht, wenn 9 mol Wasserstoff mit 2 mol Stickstoff umgesetzt werden?

- **Lösung:** $3 \text{ H}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2 \text{ NH}_3$



- Stickstoff ist **der begrenzender Reaktant**.

6 Thermodynamik

6.1 Enthalpie

Die Enthalpie ist eine Zustandsgrösse, von der keine absoluten Werte gemessen werden können. Enthalpieänderungen können jedoch gemessen werden.

$$H_{\text{Ende}} - H_{\text{Anfang}} = \Delta H = \Delta q$$

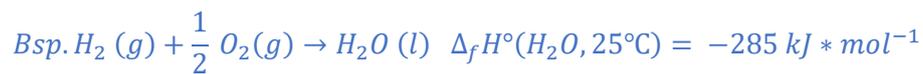
ΔH ist negativ: Wärme wird frei, exotherme Reaktion

ΔH ist positiv: Wärme ist erforderlich, endotherme Reaktion

6.1.1 Standardbildungsenthalpie

$\Delta_f H^\circ$: Standardbildungsenthalpie ($J \cdot \text{mol}^{-1}$, bei Standarddruck)

Freiwerdende Enthalpie, wenn ein Stoff aus den Elementarteilchen gebildet wird.



$\Delta_f H^\circ$ von Elementarteilchen = 0

Bsp. $\Delta_f H^\circ(H_2, T) = 0$

6.1.2 Standardreaktionsenthalpie

$\Delta_r H^\circ$: Standardreaktionsenthalpie ($J \cdot \text{mol}^{-1}$, bei Standarddruck)

Enthalpieänderung pro mol Stoffumsatz einer Reaktion.

6.1.3 Standardbindungsenthalpie

$\Delta_b H^\circ$: Standardbindungsenthalpie ($J \cdot \text{mol}^{-1}$, bei Standarddruck)

Die Energie, die aufgewendet werden muss, um die gebundenen Einheiten (Atomen) aus ihrem Bindungsabstand unendlich weit voneinander zu entfernen.

Diese Energie wird frei (negatives Vorzeichen), falls eine solche Bindung neu gebildet wird. Die mittleren Standardbindungsenthalpien sind tabelliert.



In diesem Beispiel ist $\Delta_r H^\circ = \Delta_b H^\circ$, weil in dieser Reaktion nur die Bindung gespalten wird und sonst keine Änderung stattfindet.

6.1.4 Schmelz / Verdampfungsenthalpie

Um einen festen Stoff zu schmelzen bzw. einen flüssigen Stoff zu verdampfen, muss Energie aufgewendet werden. Diese Energie wird beim Einfrieren bzw. Kondensieren wieder frei.



6.1.5 Wärmekapazität

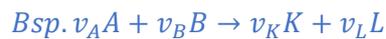
Energie, die nötig ist, um die Temperatur von einem mol eines Stoffes um 1 K zu erhöhen.

$$C_{p,m}: \text{Molare Wärmekapazität} \quad [C_{p,m}] = J * \text{mol}^{-1} * K^{-1}$$

$$\Delta H(T) = C_p * \Delta T \quad (C_{p,m} \text{ ist stoffabhängig!})$$

6.1.6 Bestimmung der Standardreaktionsenthalpie

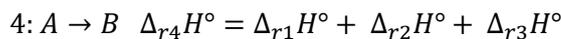
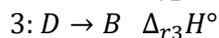
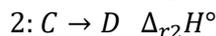
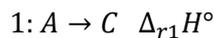
- 1.) Aus den Standardbildungsenthalpien



$$\Delta_r H^\circ(T) = -v_A * \Delta_f H^\circ(A, T) - v_B * \Delta_f H^\circ(B, T) + v_K * \Delta_f H^\circ(K, T) + v_L * \Delta_f H^\circ(L, T)$$

- 2.) Satz von Hess

Falls eine direkte Messung / Bestimmung der Standardreaktionsenthalpie nicht möglich ist, kann ein Umweg über andere Reaktionen gemacht werden.



Lineares System aufstellen und lösen. Diese Methode funktioniert, weil $\Delta_r H^\circ$ unabhängig vom Weg ist und nur vom Anfangs-/Endzustand abhängt.

- 3.) Aus den Standardbindungsenthalpien

Die bestehenden Bindungen werden gespalten und dann die neuen Bindungen gebildet. Positives Vorzeichen nutzen, falls eine Bindung gespalten wird, negatives Vorzeichen, wenn eine Bindung neu gebildet wird.

$$\sum \pm_B H^\circ = \Delta_r H^\circ$$

6.2 Entropie

Einführung von einer zusätzlichen Zustandsgrösse, die Entropie (S). Da sind auch absolute Grössen bestimmbar (Wdh: bei der Enthalpie kann man das nicht)

$\Delta_r S^\circ$ kann mit $\sum \Delta_f S^\circ$ bestimmt werden (wie bei $\Delta_r H^\circ$ auch schon)

Vorsicht: $\Delta_f S^\circ$ (Elementarstoff im Referenzzustand) $\neq 0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

Das ist anders als bei der Enthalpie!

Änderungen der Entropie beim Schmelzen / Verdampfen (Phasenübergängen):

$$\Delta_{fus} S^\circ = \frac{\Delta_{fus} H^\circ}{T_{fus}} \quad \Delta_{vap} S^\circ = \frac{\Delta_{vap} H^\circ}{T_{vap}}$$

Desto höher die Entropie, desto mehr «Unordnung» herrscht im System. Deshalb ist die Entropie beispielsweise im Gaszustand höher als im flüssigen Zustand. Eine hohe Entropie begünstigt eine Reaktion.

6.3 Gibbs Energie

Spontaner Prozess: Zustandsänderung eines Systems, welcher in endlicher Zeit ablaufen kann.

Unmöglicher Prozess: Zustandsänderung eines Systems, die unter den existierenden Bedingungen nicht stattfinden kann. *Bsp. Asche wird wieder zu Holz*

Endotherme Prozesse können auch spontan sein. *Bsp. Verdunsten von Wasser bei $T < 373\text{K}$*

Es wird wieder eine zusätzliche Zustandsfunktion, die Gibbs-Energie eingeführt. Die absoluten Werte sind wieder nicht bestimmbar, weil es von der Enthalpie abhängig ist. Die Reaktion ist dann freiwillig, wenn die Gibbs Energie negativ ist.

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ$$

$\Delta_r G^\circ$ kann mit $\sum \Delta_f G^\circ$ bestimmt werden (wie bei $\Delta_r H^\circ$ auch schon)

$\Delta_f G^\circ$ (Elementarstoff im Referenzzustand) = $0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

Umrechnung von $\Delta_r G^\circ$ auf andere Temperatur (Annahme: $\Delta_r S^\circ$ bleibt konstant):

$$\Delta_r G^\circ(T_2) = \Delta_r G^\circ(T_1) - \Delta_r S^\circ(T_2 - T_1)$$

Bestimmung, ob die Reaktion freiwillig abläuft oder nicht:

$\Delta_r H^\circ$	$\Delta_r S^\circ$	$\Delta_r G^\circ$	Freiwillig?
-	+	-	Ja
+	-	+	Nein
-	-	Niedrige T: - Hohe T: +	Niedrige T: Ja Hohe T: Nein
+	+	Niedrige T: + Hohe T: -	Niedrige T: Nein Hohe T: Ja

Fälle 3 & 4: Ab welcher Temperatur wird die Reaktion freiwillig bzw. nicht freiwillig?

$$T = \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ} \quad (\text{dort wird } \Delta_r G^\circ = 0 \text{ sein})$$

6.4 Gleichgewicht

6.4.1 Gleichgewichtskonstante



$$\text{Gleichgewichtskonstante } K = \frac{(a_K)^{\nu_K} * (a_L)^{\nu_L}}{(a_A)^{\nu_A} * (a_B)^{\nu_B}} \quad K \text{ ist einheitslos}$$

Edukte im Nenner und Produkte im Zähler. Die Aktivitäten müssen im Gleichgewichtszustand gemessen werden. K macht keine Aussage über die Reaktionsgeschwindigkeit.

6.4.2 Aktivität der Stoffe

Ideale Gase: $a_B = \frac{p_B}{p^\circ}$ p_B : Partialdruck des Gases B p° : Standarddruck 1bar oder 10^5 Pa

Gelöste Stoffe: $a_B = \frac{c_B}{c^\circ}$ c_B : Stoffmengenkonzentration des Stoffes B c° : $1 \text{ mol} * \text{dm}^{-3}$

Reine Feststoffe, reine Flüssigkeiten: $a_B = 1$

6.4.3 Interpretation und Veränderung der Konstante

$K > 1$: Gleichgewicht liegt rechts (Produkte dominieren)

$K < 1$: Gleichgewicht liegt links (Edukte dominieren)

Gleichgewichtskonstante der Umkehrreaktion ist $K_{Umkehr} = \frac{1}{K} = K^{-1}$

Wenn eine Reaktionsgleichung um Faktor i multipliziert wird, ist $K_i = K^i$

Wenn eine Reaktion A zu einer Reaktion B addiert wird ist $K_{A+B} = K_A * K_B$

Die Gleichgewichtskonstante ist von der Temperatur abhängig.

Mit dieser Gleichung lässt sich K auf jede andere Temperatur umrechnen:

$$\ln K(T_2) = \ln K(T_1) - \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

6.4.4 Ausweichung des Gleichgewichtszustands

Zugabe Edukt / Entfernung Produkt: K wird grösser (nach rechts)

Entfernung Edukt / Zugabe Produkt: K wird kleiner (nach links)

Die oberen zwei Bedingungen gelten nur, wenn der Stoff kein reiner Feststoff / reine Flüssigkeit ist. Sonst wäre die Aktivität = 1 und es hätte keinen Einfluss auf die Gleichgewichtskonstante.

Temperaturerhöhung und endotherme Reaktion: K wird grösser (nach rechts)

Temperaturerhöhung und exotherme Reaktion: K wird kleiner (nach links)

Druckerhöhung: In die Richtung, wo es die geringere Menge an Gasteilchen hat

Katalysator: keine Ausweichung, beeinflusst K nicht (sondern die Kinetik)

6.4.5 Gibbs Energie und Gleichgewichtskonstante

Die Gleichgewichtskonstante wird von der Gibbs Energie bestimmt und kann berechnet werden.

$$\Delta_r G^\circ < 0: \text{ exergonisch \& } K > 1$$

$$\Delta_r G^\circ > 0: \text{ endergonisch \& } K < 1$$

$$0 = \Delta_r G^\circ + RT * \ln K$$

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

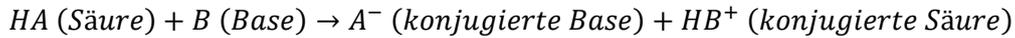
$$\Delta_r G^\circ = -RT * \ln K$$

7 Säuren & Basen

7.1 pH Berechnungen

Brønsted Säuren sind Stoffe, die Protonen abgeben können. (Protonen-Donatoren)

Brønsted Basen sind Stoffe, die Protonen aufnehmen können. (Protonen-Akzeptoren)



Säuren reagieren häufig mit Lösungsmittel, in unserem System meistens mit Wasser.

7.1.1 pH Definition

$$pH = -\lg \frac{c(H^+, aq)}{c^\circ} \quad pOH = -\lg \frac{c(OH^-, aq)}{c^\circ}$$

$$c(H^+, aq) = 10^{-pH} \quad c(OH^-, aq) = 10^{-pOH}$$

Um welchen Faktor ändert sich $c(H^+)$ bei einer Veränderung des pH? Faktor = $10^{\Delta pH}$

$$K_w \text{ (Autoprotolysekonstante)} = \frac{c(H^+, aq)}{c^\circ} * \frac{c(OH^-, aq)}{c^\circ} = 10^{-14} \text{ (bei } 25^\circ\text{C)}$$

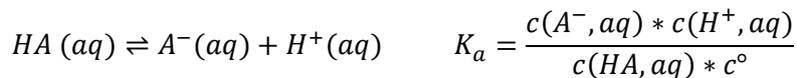
$$\text{in wässrigen Lösungen: } pK_w = -\lg K_w = \mathbf{pH + pOH = 14}$$

$$pH < 7: \text{ saure Lösung (pOH} > 7)$$

$$pH = 7: \text{ neutrale Lösung (pOH} = 7)$$

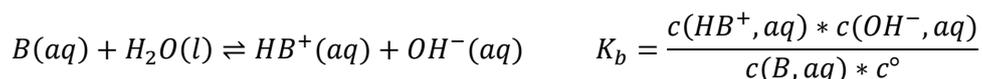
$$pH > 7: \text{ basische Lösung (pOH} < 7)$$

7.1.2 pK_a & pK_b Werte



$$pK_a = -\lg K_a \quad K_a = 10^{-pK_a}$$

Der pK_a – Wert ist ein Mass für die Säurestärke und somit stoffabhängig.



$$pK_b = -\lg K_b \quad K_b = 10^{-pK_b}$$

Der pK_b – Wert ist die Basekonstante und oft nicht tabelliert.

$$pK_a(HB^+) + pK_b(B) = pK_w = 14 \text{ (bei } 25^\circ\text{C)}$$

7.1.3 pH-Wert Bestimmung

c_o ist Anfangskonzentration der Säure HA bzw. Base B

starke Säuren: $pK_a < 0$ starke Base: $pK_b < 0$

In den anderen Fällen können schwache Säuren bzw. Basen angenommen werden.

$$\text{Lösung einer starken Säure: } pH = -\lg \frac{c(H^+)}{c^\circ} = -\lg \frac{c_o(HA)}{c^\circ}$$

$$\text{Lösung einer schwachen Säure: } pH = \frac{1}{2} (pK_a - \lg \frac{c_o(HA)}{c^\circ})$$

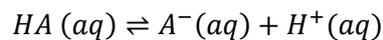
$$\text{Lösung einer starken Base: } pH = 14 + \lg \frac{c(OH^-)}{c^\circ} = 14 + \lg \frac{c_o(B)}{c^\circ}$$

$$\text{Lösung einer schwachen Base: } pH = 14 - \frac{1}{2} (pK_b - \lg \frac{c_o(B)}{c^\circ})$$

7.1.4 Puffer

Ein Puffer ist eine Mischung aus einer schwachen Säure und ihrer konjugierten Base.

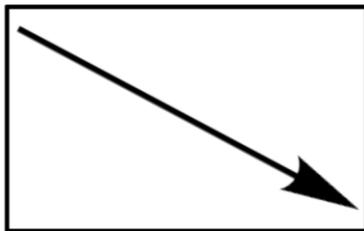
Bsp. $CH_3COOH(aq)$ und $CH_3COO^-(aq)$



$$\text{Henderson – Hasselbalch – Gleichung} \quad pH = pK_a + \lg \frac{c(A^-)}{c(HA)}$$

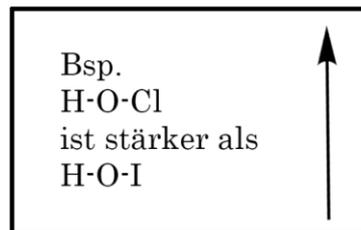
7.1.5 Säurestärken

Säurestärke: HX



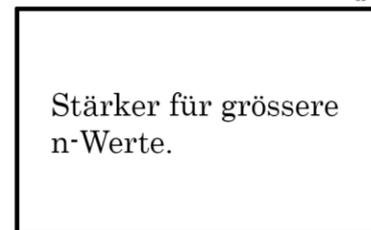
Periodensystem

Säurestärke: H-O-Hal



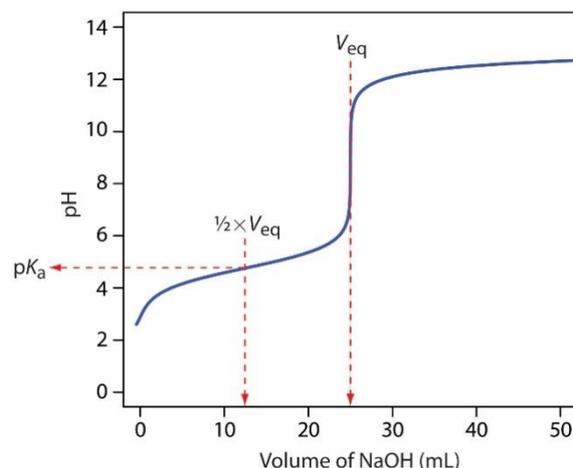
Periodensystem

Säurestärke: H-O-Cl(O)_n



7.1.6 Titration

- Beim Äq gilt $n_0(\text{Stoff}_1) = n_{\text{zugegeben}}(\text{Stoff}_2)$
- beim pK_a gilt $c(HA) = c(A^-)$
- mehrprotonige Säuren/Basen:
beim zweiten Äquivalenzpunkt gleich
vorgehen, siehe [Serie 7, Aufgabe 11](#)



7.2 Speziierungsdiagramm

Die pH Rechnungen können schnell sehr kompliziert werden, vor allem wenn mehrprotonige Säuren oder zusätzliche Stoffe dazukommen. Mit einem Speziierungsdiagramm können nicht die exakten Resultate erhalten werden, jedoch sehr oft genügt die Präzision und somit kann sehr viel Arbeit eingespart werden.

7.2.1 Vorgehen

- 1.) Die Geraden für $[H^+]$ und $[OH^-]$ einzeichnen. (diagonal)
- 2.) pK_a Punkt eintragen auf der Höhe von $\log_{10}\left(\frac{[HA]}{c^{\circ}}\right)$
- 3.) Einzeichnen der Gerade $[HA]$ mit $a = 0$ bis zum pK_a Punkt, danach $a = -1$
- 4.) Einzeichnen der Gerade $[A^-]$ mit $a = -1$ bis zum pK_a Punkt, danach $a = 0$
- 5.) Protonenherkunftsgleichung aufstellen
- 6.) für mehrprotonige Stoffe oder zusätzliche Stoffe: [siehe Serie 7, Aufgaben 9,10](#)

7.2.2 Protonenherkunftsgleichung

Bsp. Säure in wässriger Lösung $\rightarrow H_2O$ und HA

Teilchen + H^+	Verwendete Teilchen	Teilchen - H^+
H_3O^+	H_2O	OH^-
-	HA	A^-

Alles links auf eine Seite und alles rechts auf die andere Seite der Gleichung nehmen.

$$[H^+] = [OH^-] + [A^-] \quad \text{Im Speziierungsdiagramm könnt ihr } [H^+] \text{ nutzen statt } [H_3O^+]$$

- 1.) "höchstmöglichen" Verlauf der linken Gleichungsseite markieren
- 2.) "höchstmöglichen" Verlauf der rechten Gleichungsseite markieren
- 3.) Schnittpunkt entspricht dem pH
- 4.) Siehe Serie 7, Aufgaben 9,10 für genaue Beispiele

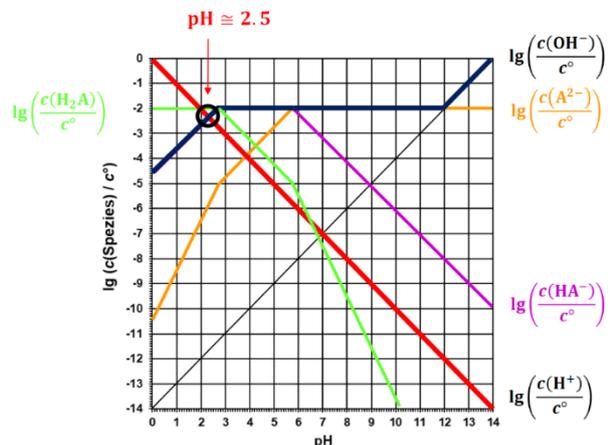
7.2.3 Beispiel Speziierungsdiagramm (mehrprotonig)

Verwendete Teilchen

H_2A und H_2O

Protonenherkunftsgleichung

$$[H^+] = [HA^-] + 2 * [A^{2-}] + [OH^-]$$

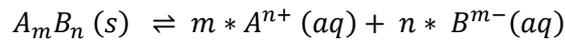


8 Auflösung & Fällung

8.1 Löslichkeit von Salzen

Energie muss aufgewendet werden, um die ionischen Bindungen aufzuspalten. Wenn ein Salz in ein Lösungsmittel gegeben wird, können zwischenmolekulare Kräfte zwischen den Ionen und dem Lösungsmittel wirken und den Lösevorgang vorantreiben und die ionischen Bindungen spalten. Falls diese Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel nicht stark genug ist, wird das Salz nicht aufgelöst, somit bleibt es im festen Zustand und fällt aus.

$\Delta_{\text{Gitter}}H^\circ$: Aufzuwendende Enthalpie, um 1 mol Salz in die gasförmigen Ionen zu trennen.



$$K = \frac{a(A^{n+}, aq)^m * a(B^{m-}, aq)^n}{a(A_m B_n, s)}$$

Reine Festkörper, Standarddruck und ideal verdünnte Lösung:

$$\text{Löslichkeitskonstante: } K_{s0} = \left(\frac{c(A^{n+}, aq)}{c^\circ} \right)^m * \left(\frac{c(B^{m-}, aq)}{c^\circ} \right)^n$$

Wenn Werte für $c(A^{n+})$ und $c(B^{m-})$ eingesetzt werden und K grösser als der K_{s0} -Wert wird, dann wird ein Teil des Salzes ausfallen. Falls $K = K_{s0}$ ist, dann ist die Lösung gesättigt und liegt genau an der Grenze.

$$\text{Löslichkeit: } c(A^{n+}, aq) = c^\circ * \sqrt[m+n]{\frac{K_{s0}}{\left(\frac{n}{m}\right)^n}}$$

$$c(B^{m-}, aq) = \frac{n}{m} * c(A^{n+}, aq)$$

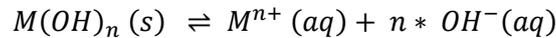
Löslichkeit: maximale Stoffmenge, die sich bei einer gegebenen Temperatur in einer bestimmten Menge eines gegebenen Lösungsmittels löst. Es handelt sich somit um die Konzentration einer gesättigten Lösung. Falls dieser Wert überschritten wird, wird das Salz ausfallen.

Leichtlösliche Salze: Konzentrationen von $>0.1M$ gut löslich.

Schwerlösliche Salze: Konzentration von $>0.01M$ nicht löslich.

8.2 Hydroxide (allgemeine Formel: $M(OH)_n$)

Die Auflösung von Hydroxiden wird noch komplizierter, da eine wässrige Lösung auch eigene OH^- Ionen enthält, welche zum Gleichgewicht beitragen werden. Aus diesem Grund muss auch der pH-Wert der Lösung einbezogen werden.



$$K_{s0} = K_{s0}^* * (K_w)^n$$

$$\lg K_{s0} = \lg K_{s0}^* - n * pK_w$$

$$\lg K_{s0}^* = \lg K_{s0} + n * pK_w$$

$$K_w = 10^{-14} \rightarrow pK_w = 14$$

$$\lg \frac{c(M^{n+}, aq)}{c^\circ} = \lg K_{s0}^* - n * pH$$

$$\lg \frac{c(OH^-)}{c^\circ} = \lg n + \lg \frac{c(M^{n+})}{c^\circ} \quad (\text{im GGW})$$

Eine neue Konstante $\lg K_{s0}^*$ wird eingeführt und ergibt eine lineare Gleichung der Form $y = a + b * x$ mit *Steigung* = $-n = b$, welches geplottet werden kann.

8.3 Löslichkeitsdiagramm der Hydroxide

8.3.1 Vorgehen

- 1.) Graph mit $y = \lg a(\text{Spezies})$ von 0 bis -14 und $x = pH$ von 0 bis 14
- 2.) Geraden für $\lg c(H^+)$ und $\lg c(OH^-)$ einzeichnen (diagonal)
- 3.) lineare Gleichung aufstellen $\lg a(M^{n+}) = \lg K_{s0}^* - n * pH$
- 4.) lineare Gleichung einzeichnen und dafür 2 Punkte auf der Gerade berechnen

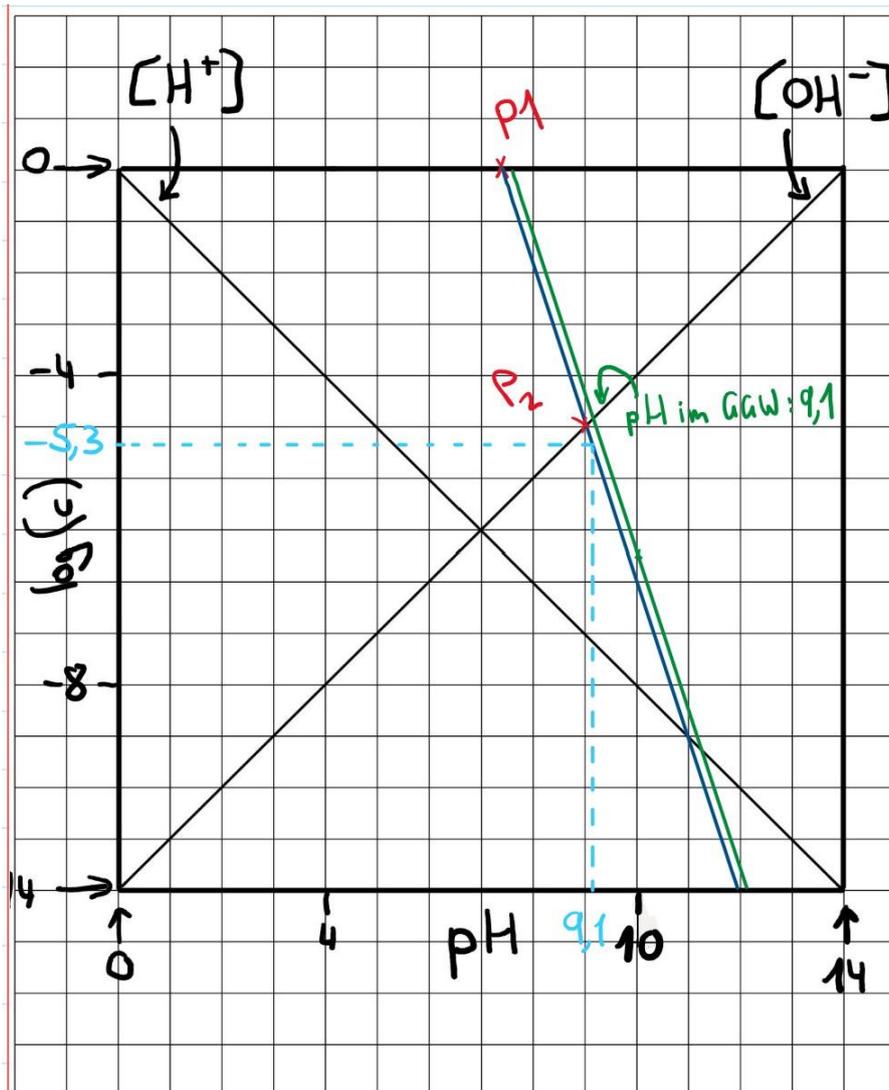
$$\text{Punkt 1: } pH = \frac{\lg K_{s0}^*}{n} \text{ bei } \lg c(\text{Spezies}) = 0$$

$$\text{Punkt 2: } \lg c(\text{Spezies}) = \frac{1}{n+1} * (\lg K_{s0}^* - 14n) \text{ bei Schnittpunkt mit } [OH^-] \text{ Diagonale}$$

Ihr könnt da auch andere Punkte wählen, das sind nur Vorschläge

- 5.) parallele Gerade mit einer vertikalen Verschiebung von $\lg n$ einzeichnen
- 6.) Schnittpunkt der parallelen Gerade mit der $\lg c(OH^-)$ Gerade liefert pH im GGW
- 7.) $\lg c(M^{n+})$ im GGW = $\lg K_{s0}^* - n * (pH - \text{Wert vom Schritt 6})$

8.3.2 Beispiel Löslichkeitsdiagramm



Bsp. mit M^{3+} und $\lg K_{s0}^* = 22$

Gleichung: $\lg c(M^{3+}) = 22 - 3 * pH$

$$\text{Punkt 1: } \frac{22}{3} = 7.3$$

$$\text{Punkt 2: } \frac{1}{3+1} * (22 - 3 * 14) = -5$$

Grüne Gerade um $\lg 3$ vertikal verschieben

pH im GGW ablesen: 9.1

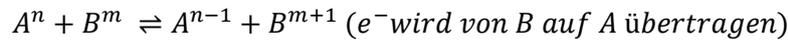
$$\lg c(M^{3+}) = 22 - 3 * 9.1 = -5.3$$

9 Redoxreaktionen

9.1 Grundkonzepte

Werden Protonen übertragen, ist es eine Säure-Base Reaktion.

Werden Elektronen übertragen, ist es eine Redoxreaktion.



Teilreaktionen:



Das Teilchen, das reduziert wird (hier A) heisst Oxidationsmittel.

Das Teilchen, das oxidiert wird (hier B) heisst Reduktionsmittel.

Diese Teilprozesse (Halbreaktionen) sind gekoppelt und laufen in realen Systemen immer synchron ab und werden zusammen als eine Redoxreaktion bezeichnet.

Es kann sein, dass sich keine Ladungen ändern, sondern nur die Oxidationszahlen, dann ist es auch eine Redoxreaktion. *Bsp.* $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$

9.1.1 Oxidationszahlen

Zuteilung der Bindungselektronen (Atom mit höherem EN bekommt alle)

- 1.) Bestimmung der Anzahl der Valenzelektronen der Atome
- 2.) Oxidationszahl = #Valenzelektronen - #alle zugeteilten Elektronen

Die OZ wird oben rechts als römische Zahl hingeschrieben. Die Summe der OZ aller Elemente in einem Molekül muss die Gesamtladung ergeben. Haben zwei Atome dieselbe EN, dann werden die Bindungselektronen gleichmässig aufgeteilt. *Bsp.* O_2

9.2 Redoxgleichungen

- 1.) Reaktionsgleichung ohne stöchiometrischen Koeffizienten aufstellen
- 2.) Oxidationszahlen aller Elemente bestimmen
- 3.) Das Element, das oxidiert wird (OZ steigt) bestimmen
- 4.) Das Element, das reduziert wird (OZ sinkt) bestimmen
- 5.) Halbreaktionen aufstellen und Elektronen ausgleichen
- 6.) Falls nötig Ladungen ausgleichen mit Zugabe von H^+ oder OH^-
- 7.) stöchiometrische Koeffizienten bestimmen und alle Elemente ausgleichen
- 8.) Falls nötig H_2O dazugeben, um Wasserstoff und Sauerstoff auszugleichen
- 9.) Kontrolle: Ladungs- und Elementenbilanz identisch auf beiden Seiten

9.3 Weitere Konzepte

9.3.1 Reduktionspotenzial

$$E(T) = E^\circ(T) - \frac{RT}{zF} \ln Q$$

Q ist Reaktionsquotient aus der Thermodynamik

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

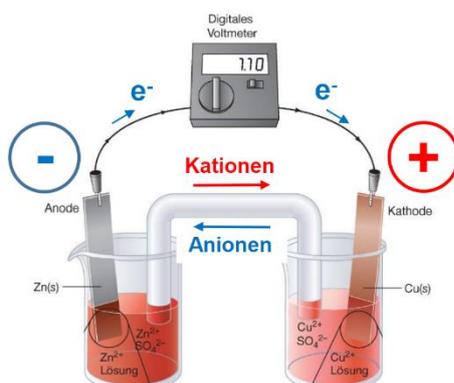
Die Standard-Reduktionspotenziale können aus der elektrochemischen Spannungsreihe abgelesen werden. Je grösser (mehr positiv) das Standard-Reduktionspotenzial, desto leichter wird die betreffende Substanz reduziert.

Falls z (Anzahl transferierte Elektronen) konstant bleibt:

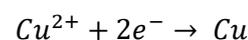
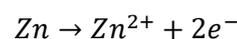
Reaktionen addieren: $E^\circ_{A+B} = E^\circ_A + E^\circ_B$

Reaktionen multiplizieren: $E^\circ_{n*A} = E^\circ_A$ (unabhängig vom Faktor!)

9.3.2 Galvanische Zelle



Hier finden folgende Teilreaktionen statt:



Element mit dem tieferen E° wird oxidiert (an der Anode), das mit dem höheren E° wird reduziert (an der Kathode).

9.3.3 Redoxreaktionen & Gleichgewicht

$$\Delta_R G^\circ = -z * F * E^\circ(T)$$

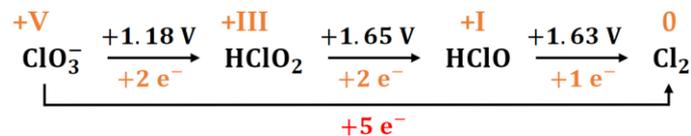
$$\ln K(T) = \frac{zFE^\circ(T)}{RT}$$

z = Anzahl transferierte Elektronen
 F = Faraday – Konstante ($C * mol^{-1}$)
 E = Redoxpotential (V)

Die Redoxreaktion ist spontan, wenn $E_{Zelle} > 0$ (dann ist Gibbs-Energie negativ)

Im Gleichgewicht ist $E_{Zelle} = 0$ (dann ist Gibbs-Energie = 0)

9.3.4 Latimer Diagramm



$$E_{Red}^\circ(ClO_3^-/Cl_2) = \frac{2 \cdot 1.18 V + 2 \cdot 1.65 V + 1 \cdot 1.63 V}{5} = +1.46 V$$

$$E^\circ(\text{gesamt}) = \frac{z_1 * E^\circ_1 + z_2 * E^\circ_2 + \dots + z_n * E^\circ_n}{z(\text{gesamt})}$$

9.3.5 Elektrolytische Zelle

Wird mit einer äusseren Spannungsquelle betrieben und erzwingt somit eine Redoxreaktion, die sonst nicht ablaufen würde (positive Gibbs-Energie). Es entsteht dabei meistens irgendein Stoff (oft sind es Metalle).

$$n = \frac{Q}{z * F} \quad Q = I * t$$

n = Stoffmenge des hergestellten Stoffes (mol)

Q = übertragene Ladung (C)

z = Anzahl transferierte Elektronen

F = Faraday – Konstante ($C * mol^{-1}$)

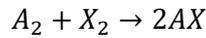
I = elektrischer Strom ($A = C * s^{-1}$)

t = Zeit (s)

10 Kinetik

10.1 Grundkonzepte

10.1.1 Geschwindigkeitsgesetz



$$v(t) = k * c_{A_2}(t)^{m_1} * c_{X_2}(t)^{m_2} * c_{AX}(t)^{m_3}$$

Einführung der Geschwindigkeitskonstante k (nicht mit K aus der Thermodynamik verwechseln!). Sie ist unabhängig von der Zeit und die Einheit hängt ab von der Form des Geschwindigkeitsgesetzes und den partiellen Reaktionsordnungen.

Die m -Koeffizienten (partielle Reaktionsordnungen) sind unabhängig von den stöchiometrischen Koeffizienten und werden experimentell bestimmt. Die Summe der partiellen Reaktionsordnungen entsprechen der Gesamtreaktionsordnung $m = m_1 + m_2 + \dots + m_n$

Es ist nicht möglich, direkt aus der Reaktionsgleichung auf das Geschwindigkeitsgesetz und die partiellen Reaktionsordnungen zu kommen.

10.1.2 Halbwertszeit

Die Halbwertszeit ist die Zeit, nach der die Konzentration eines Reaktanden auf die Hälfte ihres Anfangswertes gefallen ist.

$$c_A\left(\frac{t_1}{2}\right) = \frac{1}{2} c_A(0)$$

Wenn die Halbwertszeit doppelt so lange wird bei doppelter Anfangskonz. \rightarrow 0. Ordnung

Wenn die Halbwertszeit unabhängig ist von der Anfangskonz. \rightarrow 1. Ordnung

Wenn die Halbwertszeit doppelt so lange wird bei halber Anfangskonz. \rightarrow 2. Ordnung

10.2 Reaktionsordnungen



Ordnung	Geschwindigkeitsgesetz		Einheit von k	Halbwertszeit
	differentielle Form	integrierte Form		
0.	$v = \frac{1}{v_A} \cdot \frac{dc_A(t)}{dt} = k$	$c_A(t) = c_A(0) + v_A \cdot k \cdot t$	$[k] = \text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$	$t_{1/2} = -\frac{c_A(0)}{2 \cdot v_A \cdot k}$
1.	$v = \frac{1}{v_A} \cdot \frac{dc_A(t)}{dt} = k \cdot c_A(t)$	$\ln c_A(t) = \ln c_A(0) + v_A \cdot k \cdot t$	$[k] = \text{s}^{-1}$	$t_{1/2} = -\frac{\ln 2}{v_A \cdot k}$
2.	$v = \frac{1}{v_A} \cdot \frac{dc_A(t)}{dt} = k \cdot (c_A(t))^2$	$\frac{1}{c_A(t)} = -v_A \cdot k \cdot t + \frac{1}{c_A(0)}$	$[k] = \text{mol}^{-1} \text{L s}^{-1}$	$t_{1/2} = -\frac{1}{v_A \cdot k \cdot c_A(0)}$

Zusammenhang zwischen der Reaktionsordnung und der graphischen Darstellung der Reaktionsgeschwindigkeit:

Ordnung	0.	1.	2.
lineare Beziehung	$c_A(t)$ gegen t	$\ln(c_A(t)/\text{mol dm}^{-3})$ gegen t	$1/c_A(t)$ gegen t
Steigung der Gerade	$v_A \cdot k$	$v_A \cdot k$	$-v_A \cdot k$

Die Form des Geschwindigkeitsgesetzes hängt von der stöchiometrischen Reaktionsgleichung ab (die stöchiometrischen Koeffizienten müssen berücksichtigt werden!).

Die Einheit von k muss so gewählt werden, dass v wieder auf eine Einheit von Stoffmenge pro Zeit kommt. Beispielsweise Mol pro Sekunde.

Die partielle Reaktionsordnung können graphisch bestimmt werden, wenn Konzentrationswerte zu verschiedenen Zeitpunkten bekannt sind. Die Punkte sollen aufgetragen werden auf drei Graphen, $c_A(t)$ & $\ln c_A(t)$ & $\frac{1}{c_A(t)}$ gegen t und schauen, bei welchem eine lineare Beziehung sichtbar ist. Falls die Geschwindigkeitskonstante gefragt ist und ein Graph gegeben ist, kann k aus der Steigung abgelesen werden.

Radioaktive Zerfälle verlaufen nach der Kinetik 1. Ordnung.

10.2.1 Pseudoerste Ordnung



$$\text{Geschwindigkeitsgesetz: } v = k \cdot c_A(t) \cdot c_B(t)$$

Die Anfangskonzentration von B wird drastisch grösser als derjenige von A gewählt.

$$c_B(0) \gg c_A(0) \quad \text{also wird } c_B(t) \approx c_B(0) = \text{konstant}$$

$$k_{obs} = k \cdot c_B(0)$$

$$v = k \cdot c_A(t) \cdot c_B(t) = k_{obs} \cdot c_A(t)$$

Eine «scheinbare» Reaktion 1. Ordnung wird erstellt. Dies kann dann geplottet werden. Die Steigung wird gleich $k_{obs} \cdot v_A$ sein. Dann gilt $k = \frac{k_{obs}}{c_B(0)}$

10.3 Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante

$$k(T) = A * e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$k(T)$ = Geschwindigkeitskonstante

A = präexponentieller Faktor (Stosszahlfaktor)

E_a = Arrhenius – Aktivierungsenergie

R = Gaskonstante

T = Thermodynamische Temperatur (in K)

Die obere Gleichung kann in eine lineare Gleichung umgeformt werden:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} * \frac{1}{T}$$

$$y = a + b * x$$

Diese Gerade kann geplottet werden und die Arrhenius-Aktivierungsenergie kann anhand der Steigung abgelesen werden. Auch können k-Werte für andere Temperaturen abgelesen werden.

$$E_a = -(Steigung * R)$$

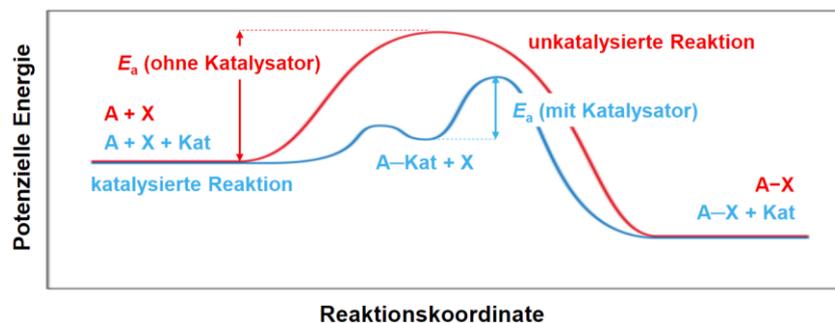
Falls die Arrhenius-Aktivierungsenergie bestimmt werden muss und k bei zwei Temperaturen bekannt ist, kann folgende Formel benutzt werden.

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R} * \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\text{umgeformt: } E_a = R * \frac{T_1 * T_2}{T_2 - T_1} * \ln \frac{k_2}{k_1}$$

10.4 Katalysator

Ein Katalysator kann die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion erhöhen, ohne selbst eine dauerhafte chemische Veränderung zu durchlaufen. Das heisst, ein Katalysator ist nach dem Ablauf einer Reaktion wieder im Anfangszustand und kann erneut als Katalysator eingesetzt werden. Ein Katalysator hat keinen Effekt auf das Gleichgewicht, es sinkt nur die Aktivierungsenergie.



Homogener Katalysator: gleiche Phase wie die reagierenden Moleküle

Heterogener Katalysator: andere Phase wie die reagierenden Moleküle

11 Nichtmetalle

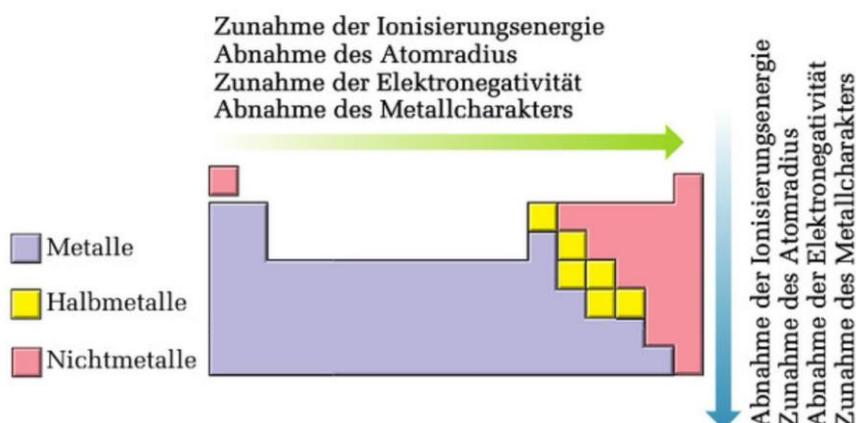
11.1 Grundlagen

Halbmetalle: B, Si, Ge, As, Sb, Te, Po

Alles links von den Halbmetallen im PSE sind Metalle.

Alles rechts von den Halbmetallen im PSE sind Nichtmetalle.

Allotropie: Ein Element erscheint in der Natur in unterschiedlichen Strukturformen, welche unterschiedliche Eigenschaften haben, aber im gleichen Aggregatzustand sind.
(Bsp. Grafit & Diamant)



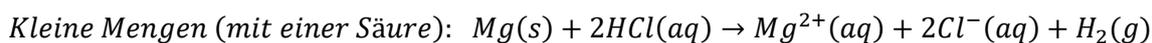
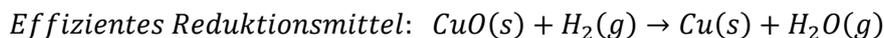
Elemente der 2. Periode (Bsp. C, N, O) können gut π -Bindungen eingehen.

Elemente der nachfolgenden Perioden (Bsp. Si, P, S) bilden sehr ungerne π -Bindungen und vermeiden die Bildung von Doppel-/Dreifachbindungen.

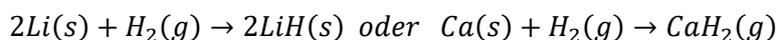
Nur Elemente ab der 3. Periode (Bsp. P, S, Cl) können die Oktettregel überschreiten. Elemente der 2. Periode (Bsp. C, N, O, F) können maximal 8 Valenzelektronen haben.

11.1.1 Wasserstoff

Das meist vorhandene Element des Universums, jedoch sehr kleiner Anteil an der Erdmasse. Das ^3H Isotop (Tritium) ist radioaktiv. Wasserstoff kann mit vielen Nichtmetallen sehr starke kovalente Bindungen bilden.



Reaktion mit Alkali und schweren Erdalkalimetalle: Bildung von Hydridsalzen



Reaktion mit Nichtmetallen und Halbmetallen: Bildung von Säuren bzw. Basen

Beispiele für gebildete Produkte: $\text{BH}_3, \text{CH}_4, \text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}, \text{H}_2\text{S}, \text{HF}, \text{HCl}, \text{HBr}, \text{HI} \dots$

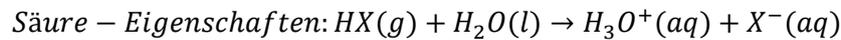
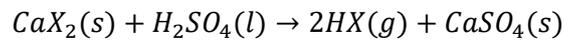
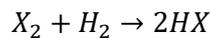
11.1.2 Edelgase

Sie haben vollständig besetzte Valenzschalen und somit hohe Ionisierungsenergien und chemisch wenig reaktiv. Wenige Edelgasverbindungen sind bekannt.

(nur mit grösseren Atomen, Beispiele: XeF_4 , XeF_6 , XeO_3 , $XeOF_4$, KrF_2)

11.1.3 Halogene

Halogene sind Salzbildner. Halogenide sind Salze, bei denen die Halogene als negative geladen Ionen vorkommen. (Bsp. $NaCl$) Sie sind meistens sehr reaktiv und brauchen nur noch ein Elektron, um in den Edelgaszustand zu kommen. Die Halogene sind starke Oxidationsmittel.



11.1.4 Sauerstoffsäuren

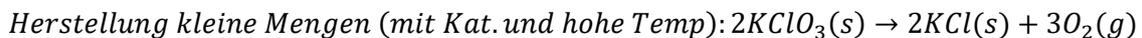


Die Säurestärke nimmt mit grösserem n zu. (n kann 1 - 4 sein)

11.1.5 Sauerstoff

Ist in der Erdkruste und im menschlichen Körper am stärksten vertreten.

In der Natur kommt Ozon O_3 und Disauerstoff O_2 vor. (Allotrope)



11.1.6 Oxide

Binäre Verbindungen E_xO_y von Sauerstoff (mit Oxidationszahl -II) werden Oxide genannt.

Die Nichtmetalle bilden kovalente Oxide. *Beispiele:* SO_3 , N_2O_5 , SiO_2 , B_2O_3

Die Metalle bilden ionische Oxide. *Beispiele:* Na_2O , BaO , MgO

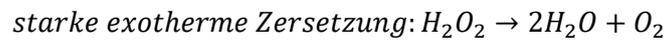
Reaktion mit Wasser ist abhängig von der EN des Elements E.

EN(E) < 2.2: Basische Lösung. *Bsp.* $BaO + H_2O \rightarrow Ba^{2+} + 2OH^-$

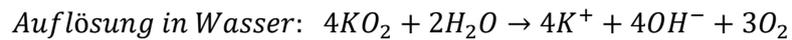
EN(E) > 2.2: saure Lösung. *Bsp.* $SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3 \rightarrow HSO_3^- + H^+$

11.1.7 Peroxide & Hyperoxide

Peroxide: Verbindungen mit O-O Bindungen. Wasserstoffperoxid ist das bekannteste.



Hyperoxide: Verbindungen mit dem Hyperoxid-Ion, O_2^- . *Beispiele:* KO_2 , RbO_2 , CsO_2



12 Metalle & Komplexe

12.1 Metalle

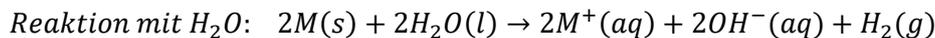
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H																	He
2	Li	Be	Nebengruppenmetalle (Übergangsmetalle)										B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og

Hauptgruppenmetalle

Hauptgruppenmetalle

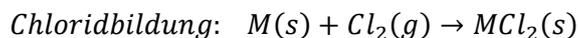
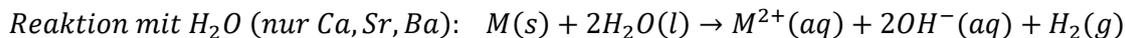
12.1.1 Alkalimetalle (Gruppe I)

Diese Metalle bilden M^+ Ionen, da sie nur $1e^-$ in der äussersten Schale haben, sind sehr reaktiv.



12.1.2 Erdalkalimetalle (Gruppe II)

Diese Metalle bilden M^{2+} Ionen, da sie $2e^-$ in der äussersten Schale haben, sind weniger reaktiv.



12.1.3 Nomenklatur der Salze

Salze der Hauptgruppenmetalle:

Deutscher Name des Metalls + lateinischer Name des Nichtmetalls + Endung «-id»

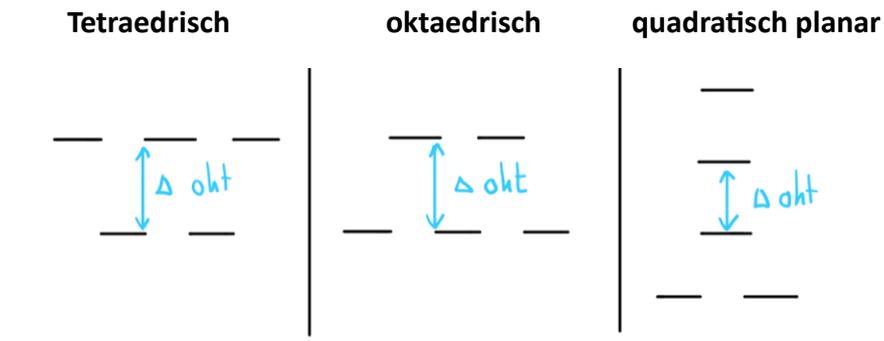
Beispiel: Aluminiumbromid ($AlBr_3$)

Salze der Übergangsmetalle:

Deutscher Name des Metalls mit Ladung + lateinischer Name des Nichtmetalls + Endung «-id»

Beispiel: Mangan(IV)-oxid (MnO_2)

12.2 Kristallfeld



Paramagnetisch: Ungepaarte Elektronen in den Orbitalen

Diamagnetisch: Keine ungepaarten Elektronen in den Orbitalen

Low-spin: Zuerst untere Orbitale auffüllen (auch doppelt, wenn nötig) (Δ_{okt} ist gross)

High-spin: Zuerst die Orbitale einfach auffüllen, erst danach doppelt (Δ_{okt} ist klein)

Anzahl d-Elektronen: #Spalte des Metalls – Oxidationszahl (Ausnahme: bei Ox. Zahl 0/I auch – 2)

Spektrochemische Reihe der Liganden



schwaches
Feld

zunehmende Δ_{okt}

starkes
Feld

Δ_{okt} ist grösser, wenn es in der spektrochemischen Reihe weiter oben liegt.

Liganden, welche weiter oben in der spektrochemischen Reihe liegen, absorbieren Licht von tieferen Wellenlängen (diese besitzen mehr Energie).

$$E = h \cdot \frac{c}{\lambda} \rightarrow \lambda = \frac{h \cdot c}{\Delta_{\text{okt}}} \cdot N_A$$

E = Energie in J (einzelnes Teilchen)

λ = Wellenlänge (in m)

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

c = Lichtgeschwindigkeit = $299.8 \cdot 10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

N_A = Avogadrokonstante = $6.02214076 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

$\lambda_{\text{abs. Licht}}$	Farbe	Komplementärfarbe	$\lambda_{\text{abs. Licht}}$	Farbe	Komplementärfarbe
400 nm	Violett	Grünlichgelb	530 nm	Gelbgrün	Violett
425 nm	Indigoblau	Gelb	550 nm	Gelb	Indigoblau
450 nm	Blau	Orange	590 nm	Orange	Blau
490 nm	Blaugrün	Rot	640 nm	Rot	Blaugrün
510 nm	Grün	Purpur	730 nm	Purpur	Grün