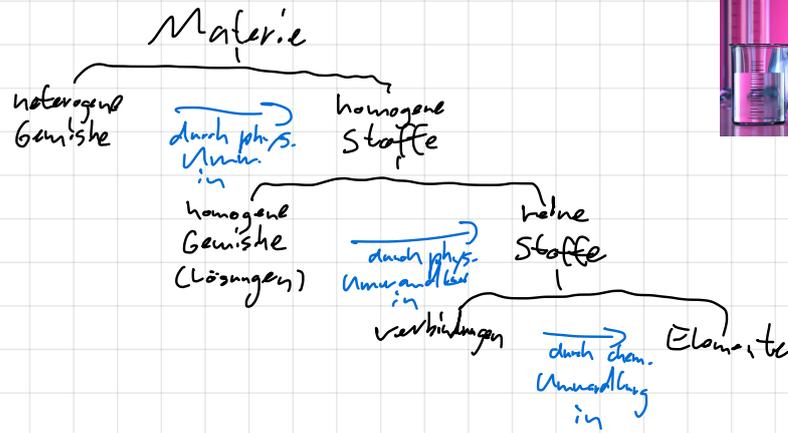


Einleitung



Einteilung Materie



Merkmale amorpher fester Stoffe

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

„ kristallin
 „ „

- phys. Eig. abhängig von Raumr. (anisotrop)
- regelm. räumliches Gitter (Kristallgitter)

Klassifizierung heterogener Gemische

S + S	Gemenge, Kugelmisch	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. Grundgesetze (Grundlagen d. Stöchiem.)

- $m_{(eds)} = m_{(prod)}$, $\sum m = \text{konst.}$
- konstante Proportionen: Gewichtsverh. zweier sich zu chem. Verb. vereinigender Elemente ist konstant
- multiple Proportionen: Gewichtsverh. d. Elem. in ^{versch.} chem. Verb. ist das einfacher ganzer Zahlen (\rightarrow konnte keine Isotope)
 \rightarrow z.B.: $\left. \begin{array}{l} \text{Masse (H)} : \text{M(O)} = 1 : 8 \rightarrow \text{H}_2\text{O} \\ n \text{ (H)} : \text{M(O)} = 1 : 16 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 \end{array} \right\} 8 : 16 = 1 : 2$
- Volumenverhältnis ganzzahlig bei chem. Umsetzung
- gleiche Volumina \rightarrow gleich viele Teilchen

Molvolumen

V von 1 mol gasf. Teilchen (22.4 L ($0^\circ\text{C}, 1.013 \text{ bar (Normalb.)}$))
 (24.5 L ($25^\circ\text{C}, 1.013 \text{ bar (Standardb.)}$))

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

Molarität Anzahl mol / Liter

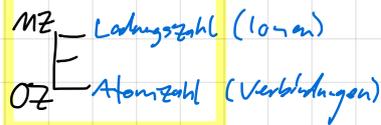
Grösse Atom/Kern Kern 10^4 bis 10^5 mal kleiner als Atom

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

1 u $\frac{1}{12}$ d. m eines ^{12}C -Atoms $= \frac{1}{12} \cdot \frac{12\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}{6.022 \cdot 10^{23} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1.6605 \cdot 10^{-24}\text{g} \approx 1.2\text{u} \approx 1.0\text{u (kon)}$

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

Schreibweise Atome



Atomkern

Reinelement anisotopes Element (gibt nur 22)

Isotopeneffekt untersch. Verhalten isotoper Nuclide
→ generell recht klein, am stärksten bei H
→ O₂ & T₂ höhere Sdp. & Smp.

Massendefekt $\sum m(p^+) \text{ und } m(n) - m(\text{Atomkern})$
→ Kernbindungsenergie der Nucleonen mit $E=mc^2$ berechnen

radioaktiver Prozess Änderung Zusammensetzung Atomkern
→ tritt besonders bei E. mit hoher Kernladung auf
→ Anwendung: Fotoprüfung mit radioaktiv markierter DNA/RNA

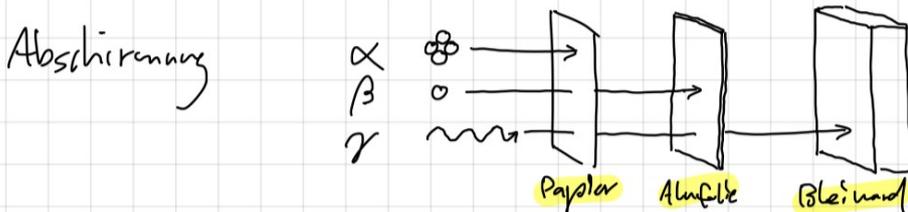
α -Strahlung ${}^4_2\text{He}^{2+}$ (= 2 p⁺ + 2 n)
 ${}^{Mz}_{Oz}E \rightarrow {}^{Mz-4}_{Oz-2}E' + {}^4_2\text{He}^{2+} + \text{Energie}$

β^- -Strahlung e⁻ (besonders bei Kernen mit n-Überschuss)
 ${}^1_0n \rightarrow {}^1_1p^+ + {}^0_{-1}e^-$
 ${}^{Mz}_{Oz}E \rightarrow {}^{Mz}_{Oz+1}E' + {}^0_{-1}e^- + \text{Energie}$

β^+ -Strahlung e⁺ (besonders bei Kernen mit p⁺-Überschuss)
 ${}^1_1p^+ \rightarrow {}^1_0n + {}^0_{+1}e^+$
 ${}^{Mz}_{Oz}E \rightarrow {}^{Mz}_{Oz-1}E' + {}^0_{+1}e^+ + \text{Energie}$

γ -Strahlung elektromagn. Strahlung (sehr kurzwellige Röntgenstrahlung)
→ tritt als Begleitstrahlung bei α - & β -Strahlung auf (immer)

Durchdringungsvermögen von Gewebe
 α : wenige mm
 β : wenige cm
 γ : nahezu ungebremst (da ungeladen)



Zerfallsreihen Uran-Actinium-ZR
Uran-Radium-ZR
Thorium-ZR
} 3 natürlichen ZR auf Erde
→ am Schluss bei allen Pb
(Actinurblei, Uranblei, Thoriumblei)

Zerfallsgeschw.

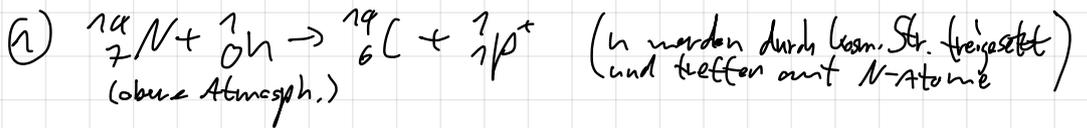
$$v = \frac{dc}{dt} = -k \cdot c \quad (k = \text{Zerfallskonstante})$$

2.1

$t_{1/2}$

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

RadioCarbonmeth.



② ^{14}C mischt sich in Luft und wird von Organismen aufgenommen \rightarrow Gleichgewicht: $N(^{12}C) \approx 10^{12} \cdot N(^{14}C)$

③ Tod \rightarrow kein neues ^{14}C



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

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

Nachweisgrenze

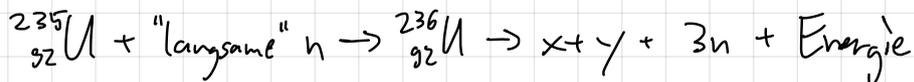
Künstliche E-Umwandlung

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

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

b) Beschuss mit n
 \rightarrow können langsam sein, da ungeladen

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



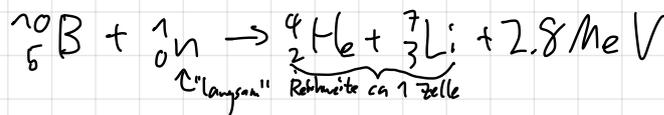
Multiplikationsfaktor

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

Reaktor: Neutroneneinfangstäbe $\Rightarrow MF \sim 1$

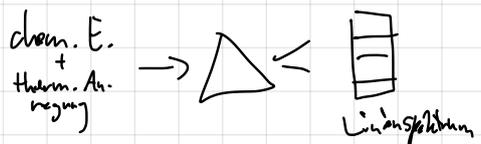
Bombe: $MF > 1 \Rightarrow$ Explosion

Bor- n -Einfangtherapie



2.4 Elektronenhülle

Linienpektrum



Plancksches Gesetz $E = h \cdot f = h \frac{c}{\lambda}$ (Strahlung = Transport bestimmter, kleinerer E-Einheiten)

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

F_c (H-Atom)

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

= F_z (Zentripetalkraft)

$r^2 + (vt)^2 = (r+ht)^2$
 $\Rightarrow v^2 t^2 = 2rht$
 $\Rightarrow h = \frac{1}{2} \left(\frac{v^2}{r} \right) t^2 \stackrel{!}{=} a$

Bohrsche Quantenbedingung

$m_e v r = n \frac{h}{2\pi} \Leftrightarrow v = n \cdot \frac{h}{2\pi \cdot m_e \cdot r}$ (Bahndrehimpuls ist gequantelt) (2)

Bohrscher Bahnradius

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

E_{pot}

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

E_{kin}

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

E_e (auf Bahn)

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

λ

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

2.4 e⁻-Hülle - wellenmech. Modell

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

$\lambda = \frac{h}{m \cdot v}$

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

λ im Atom $n \cdot \lambda = 2 \pi r$ (darf sich nicht auflösen \rightarrow ganzes Vielfaches Radius)

Heisenb. Unsch.r. $\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{h}{2\pi}$

Schr.-Gl. $\xrightarrow{\text{Lösen...}}$ $\psi = \dots$ (Wellenfunktion)

ψ^2 Auf.w.dichte e⁻ an einem r zu einer Zeit t

$4\pi r^2 \psi^2$ rad. Anf... \rightarrow Orbital

Elektronenzustand 3 QZ (schr.-Gl.) + 4. QZ (e⁻-spin)

Quantenzahlen

① Haupt-QZ n: 1, 2, 3... \rightarrow hauptsächlich Energie

② Neben-QZ l: 0, 1, 2, 3, ... (n-1) \rightarrow Orbitalform

③ magn. QZ m: -l ... 0 ... +l \rightarrow Orientierung im Atom
 \rightarrow ohne äußere ab. Fld. \rightarrow entartet (= gleiche E)

④ Spin - QZ s: $\pm 1/2$ \rightarrow Eigen Drehimpuls d. e⁻

Pauli-Prinzip

2 e⁻ dürfen nicht in allen QZ übereinstimmen

Knotenflächen

Auf.w.d. d. e⁻ = 0

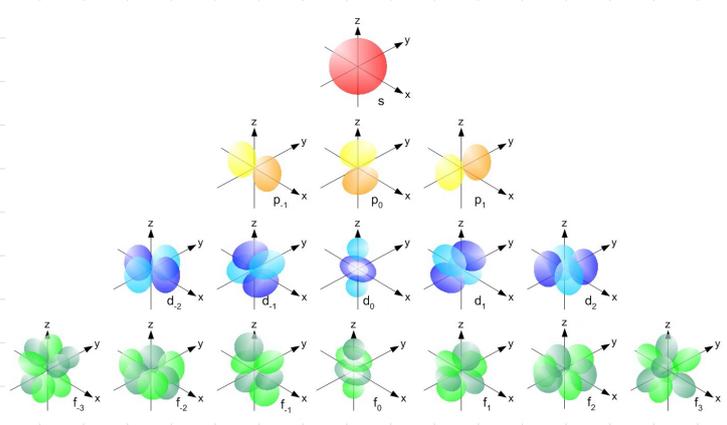
Gesamtzahl n-1

winkelabh. l \rightarrow durch Kern

radiale n-1-l \rightarrow kugelsymmetrisch um Kern

Anzahl e⁻ in n max. $2n^2$

Orbitale



Periodensystem der Elemente

Orbitalbesetzung

- (1) Pauli-Prinzip
- (2) Aufbau-Prinzip: neu hinzukommendes e^- → energetisch tiefstes, noch verfügbares Orbital
- (3) Hund'sche Regel: bei energetisch gleichwertigen → zunächst einfach besetzt (entartet)

Reihenfolge nächsterjener E. $1s \ll 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p \dots$
 2 Ausnahmen $5d^1$ vor $4f^x$, $6d^1$ vor $5f^x$ (spätestens ab Fr jedoch $5d^0 4f^3$, Yb: $5d^0 4f^{14}$, Lu: $5d^1 4f^{14}$)
 ↳ daher Gd: $5d^1 4f^7$ (Eu: $5d^0 4f^7$)

Valenze e^-

energieerhöhen Aussene e^- → verantwortlich für chem. Eigenschaften
 H-Elemente: e^- mit höchster HQZ → s- & p-Orbitale
 Übergangselemente: zusätzlich d-Orbitale mit HQZ $n-1$
 ↳ f- e^- für Chemie nicht so relevant → daher sind Lanthanoide sich sehr ähnlich
 ↳ Actinoide sind weniger homogen!

Übergangse. = d-Elemente

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

eff. Kernladung

$$Z^* = Z - \sigma \quad (Z = \text{Kernladung}, \sigma = \text{Abschirmungskonstante})$$

Berechnung

Slater-Regeln

1. e^- höherer HQZ → kein Einfluss
2. e^- gleiche HQZ → -0.35
 ↳ innerhalb 1s → -0.30
 ↳ betrachtetes e^- in d/f, e^- in s/p → -1.00
3. e^- $n-1$ HQZ → -0.85
 ↳ betrachtetes e^- in d/f → -1.00
4. e^- der niedrigeren HQZ → -1.00

Atomradius

Abnahme (Z^*) $r_{K^+} < r_{K^0}, r_{A^-} > r_{A^0}$
 Zunahme $\boxed{\text{PSE}}$

Ionisierungsenergie

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

Abnahme (r , diff. e^- -W) $\boxed{\text{PSE}}$ ↳ falls voll-/halbbesetzte Unterschale erreicht werden kann → Abnahme

Elektronenaffinität

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

Abnahme (r , diff. e^- -W) $\boxed{\text{PSE}}$

Elektronegativität

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

Verteilung d. Elemente

Weltall: 90% H₂, 9% He, 1% Rest
 ↳ Atome

Erdhülle: 50.5% ~ $\frac{1}{2}$ O, 27.5% ~ $\frac{1}{4}$ Si, 7.3% Al, 3.38% Fe, ...
 ↳ Masse

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

Verlauf Orbital-
energien bezogen
auf $0Z$

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^- für Bindungen

Elemente können nur mit Hilfe der Valenze $^-$ Bindungen
ergehen

innere Übergangselemente f-Elemente

chemische Bindung

8 kovalente Bindung

Oktettregel & Lewis-Formeln

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

↳ Anzahl der Bindungs- $e^- =$

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

→ gibt manchmal mehrere Möglichkeiten (→ 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

Grenzstrukturregeln

① e^- -Paare (freie oder aus Doppelbindung) werden umgeklappt

② e^- -Paare können immer nur zum Nachbaratom geklappt und nicht über 2 Atome hinweg

③ sind an dem Atom, zu dem das e^- -Paar geklappt wurde nun zu viele e^- , so muss hier ein e^- -Paar weggeklappt werden

↳ wenn das nicht geht ⇒ diese Grenzstruktur ist nicht möglich

9 Molekülstr., Molekularorbitale

Oktett-Aufweitung ab 3. Periode möglich

VSEPR

valence-shell electron-pair repulsion theory

→ e^- -Paare stoßen sich ab → größtmöglicher Abstand

→ n.-b. e^- -Paare "brauchen mehr Platz" → stoßen unter ab!

→ alle e^- -Paare der Valenzschale des Zentralatoms berücksichtigen (→ sowohl an Bindung beteiligte als auch nichtbindende)

→ tetragonale Bipyramide: n.b. e^- -Paare → Äquator (da sie hier geringere Abstoßung)

→ Mehrfachbindung als Einheit betrachten → "braucht jedoch auch mehr Platz"

→ auch bei mesomeren Grenzformeln anwendbar

Lewisformeln Regeln

- Anzahl V-e⁻ bestimmen
- Anzahl e⁻-Paare = $\frac{\text{Elektronen-e}^-}{2}$
- H einbindig → Rand von Molekül
- Einzelatom oder Atom mit grösster Wertigkeit meist zentral
- alle Atome sollten Oktett (Duett) erreichen
- Elemente der 2. Periode → ^{maximal 4 e⁻-Paare} bzw. 8 e⁻ um sich herum (haben nur 4 Orbitale zur Verfügung)
- ab 3. Periode ist Überschreitung des Oktetts mögl., L
- Bindigkeit (= Wertigkeit) so gut wie möglich berücksichtigen
- e⁻ um Atome zählen und mit PSE vergleichen → Formalladungen
- ungerade Anzahl V-e⁻ → Atom mit grösserer EN bekommt 8, das andere 7
- meistens nicht 2 mal das gleiche Atom aneinander (ausser bei C)

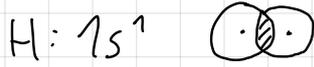
Grenzformeln bestimmen

- 2 benachbarte Atome ^{id.R.} keine Formalladung mit gleichen Vorkzeichen
- wicht., ste Grenzfall: kleinste Anzahl FL / kleinste Beträge → am grössten: beidfl
- FL sollte möglichst EN der Atome entsprechen, Elektr. Atom → möglichst keine positive FL

<<Valence bond>> Theorie

kov. Bindung = Überlappung von Ladungsrollen (Orbitale) zwischen 2 Atomen \rightarrow endliche Aufenthaltswahrsch. in Überlappungszone für beide e⁻

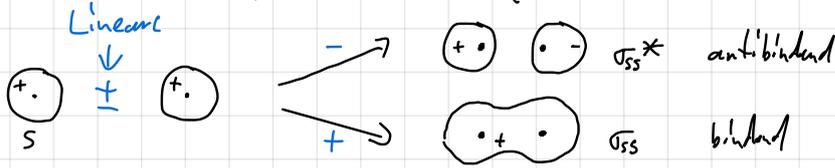
Bsp H₂



Molekülorbitaltheorie

kov. Bindung = MO (Linearkomb. geeigneter AO)
 \hookrightarrow durch Wellenfunktion beschrieben

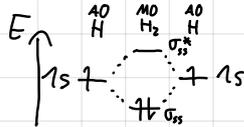
Bsp H₂



E-Abstand-Diagramm



MO-Schema



HOMO

highest occupied MO

LUMO

lowest unoccupied MO

HOMO-LUMO-gap

ΔE zwischen den beiden

Bindungsenergie

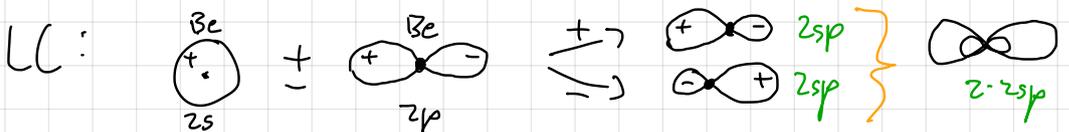
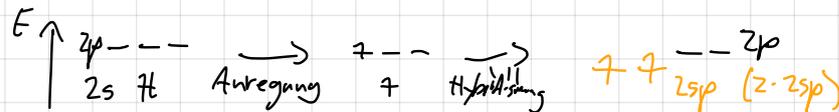
korreliert mit BO (Achtung: H₂ \rightarrow 1s-Orbital \rightarrow kurze Bindung \rightarrow hohe BE)

Hybridisierung

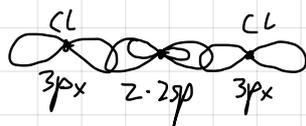
MO-Schemata mit 2 < Atomen komplex \rightarrow Hybridisierung
 \rightarrow kovalente B. wieder durch (einfachere) VB-Theorie

Bsp: BeCl₂

Cl-Be-Cl linear



2. Schritt: Bindungsbildung nach VB:



Cl-Be-Cl (Gasphase)

schwache Rückbindung (2sp/3p)

Atomradius

halbe maximale Annäherungsabstände in 2 benachbarten Atomen eines Atomverbandes
→ kleine konstante Grösse, hängt von Natur des Atomverbandes ab
→ gilt auch für **Kov. Radius**

Van der Waals - Radius

halbe max. A. zwischen chemisch nicht verknüpften Atomen
→ es gilt immer: $r_{vdw} > r_{bindung}$

Kovalente Bindung

Molekülorbital (Linearkombination ^(ähnliche Energie) ~~gleichwertiger~~ Atomorbitale)
↳ dabei entsteht auch antibindendes MO

σ -Bindung

- rotations-symmetrisch
- stärker als π -Bindung (e^- -Wolken überlappen sich stärker)
- in Mehrfachbindungen immer eher σ -Bindung und π -Bindung(en)

Bindungsordnung BO

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

4.1

π -Bindung

- Kombination aus ant. Kernverbindungsachse senkrecht stehender AOs → KF durch Bindungsachse

diamagnetisch paramagnetisch

→ e^- alle gepaart ⇒ Materialien entwickeln entgegengesetztes Magnetfeld "nicht magnetisch"
→ ungepaarte e^- ⇒ Materialien verstärken äusseres Magnetfeld im Inneren → "magnetisch"

s-p-mixing

wenn 2s und 2p energetisch nahe sind → σ liegt über π 
→ bis auch mit Gruppe 15 (aber auch NO!) (auch "im σ bei N, zB CO) 

isostere Moleküle

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

isoelektronisch

gleiche Anz. (Valenz-) Elektronen

Formalladung

Bindungs- e^- gleichmässig aufteilen → Differenz zu Valenz- e^-

Oxidationszahl OZ

e^- elektronegativeren Partner zuteilen → Differenz zu V- e^-

Frontorbitale

HOMO & LUMO (lowest unoccupied MO)
→ für Reaktivität des Moleküls von besonderer Bedeutung

4.2.2 Das Konzept der Hybridisierung

Hybridisierung

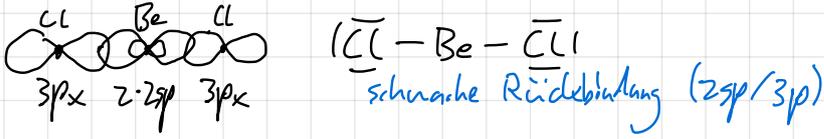
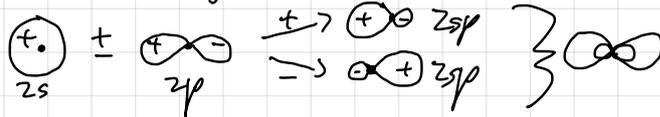
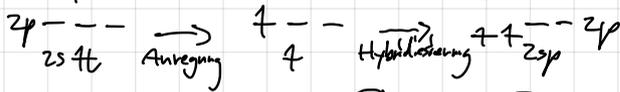
fiktiver Vorgang für Vereinfachung
→ Ziel: einfache Beschreibung mehratomiger Moleküle mittels VB-Theorie
→ Problem: teilweise werden mehr Bindungen gebildet als einfach besetzte AOs vorhanden sind (Bsp $Be(1s^2 2s^2) \rightarrow BeCl_2$)

Hybridisierung bestimmen

n Bindungspartner / freie e^- -Paare ⇒ sp^{n-1} Hybridisierung
Mehrfachbindung ⇒ π -Bindung involviert

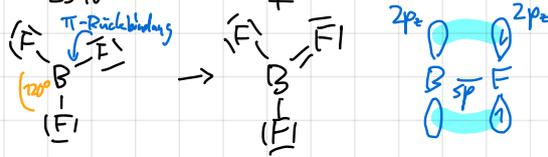
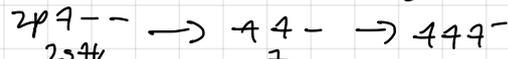
BeCl₂ (Gasphase)

- linear
- äquivalente Be-Cl-Bindungen } → sp-Hybridorbitale

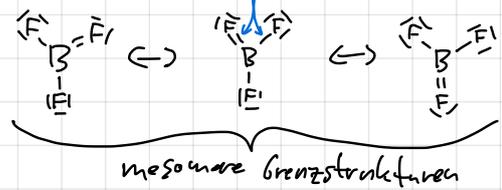


BF₃

- trigonal-planar
- alle Bindungen gleichwertig } → sp²-Hybridorbitale

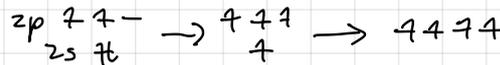


Länge zwischen Einfach- und Doppelbindung ⇒ BO = 1/3

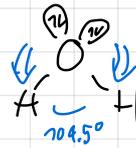
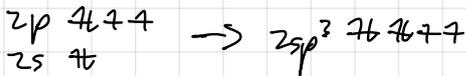


CH₄

- tetraedisch
- gleichwertige B. } → sp³-Hybridorbitale

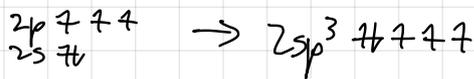


H₂O



H₂O → 104.5°
H₂S → 92°
H₂Se → 91°
H₂Te → 90°
Hybridisierungsneigung nimmt ab
P-Charakter!

NH₃



Ethan

C₂H₆ tetraedisch, 109.5° → sp³

Ethen

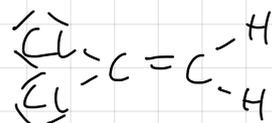
C₂H₄ planar, 120° → sp² + π_{pp}-Bindung

Ethin

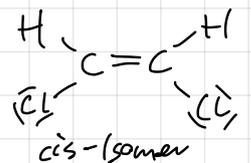
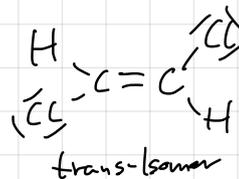
C₂H₂ linear, 180° → sp + 2π_{pp}-Bindungen

Isomere C₂H₂Cl₂

1,1-Chlorethen:



1,2-Dichlorethen:



Bindungsenergie der Bindungsstufen

Kov. B. 100 - 400 kJ mol⁻¹
 Ionenb. "
 metallische B. "

H-Brückenb. 8 - 40 kJ mol⁻¹
 Dip-Dip-Wechselw. 4 - 25 kJ mol⁻¹
 Dip-induzierte Dip-Ww. 0.8 - 8.5 kJ mol⁻¹
 London-Kräfte 0.5 - 5 kJ mol⁻¹

von Internet:

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 ⁻¹)
H ₂	1	432
N ₂	3	941
O ₂	2	494
F ₂	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 H₂⁺ mit einer Bindungsordnung von 0.5 und einer Bindungsenergie von 269 kJ mol⁻¹ nachgewiesen (vgl. Abschnitt 0).

4.2.3 Delokalisierte π-Orbitale

Benzol

C₆H₆ planar, 120° → sp² + π
 -delokalisiertes π-System (aus 6·2p-Orbitale ≙ 6e⁻)



Acetat	CH_3COO^-	planar, $120^\circ \rightarrow sp^2 + \text{delok. } \pi\text{-System}$
Nitrition	NO_2^-	planar $\rightarrow sp^2 + \text{delok. } \pi\text{-System, } 18e^-$
Schwefeldioxid	SO_2	planar $\rightarrow sp^2 + \text{delok. } \pi\text{-System, } 18e^- (?)$
Ozon	O_3	planar $\rightarrow sp^2 + \text{delok. } \pi\text{-System, } 18e^-$
Carbonat	CO_3^{2-}	planar, $120^\circ \rightarrow sp^2 + \text{delok. } \pi\text{-System, } 24e^-$ 5.1
Nitration	NO_3^-	planar, $120^\circ \rightarrow sp^2 + \text{delok. } \pi\text{-System, } 24e^-$
Schwefeltrioxid	SO_3	planar, $120^\circ \rightarrow sp^2 + \text{delok. } \pi\text{-System, } 24e^- (?)$

4.3 Ionenbindung

Ionenbindung

Extremfall d. Elektronenpaarbindung
 \rightarrow Bindungselektronenpaar praktisch komplett bei einem Bindungspartner
 \rightarrow 1 Partner \rightarrow relativ niedriges Ionisierungspotential, andere \rightarrow relativ grosse Elektronaffinität
 \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. entg. Ladung) umgeben (Koordinat.-szahl KZ)

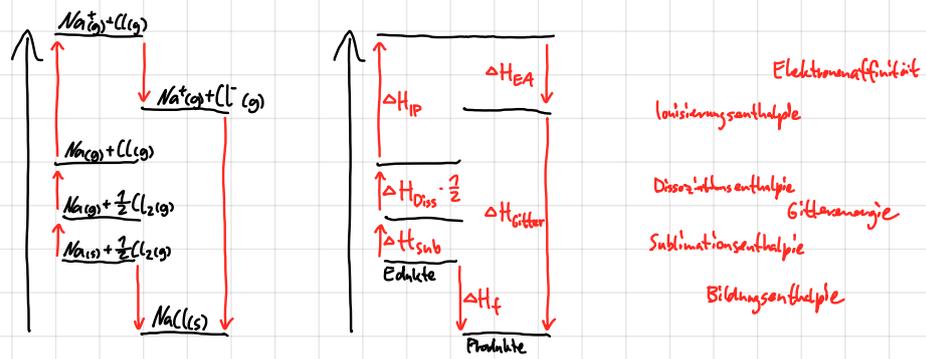
Coulombkraft, Coulombenergie

$$\vec{F}_c = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q_1 \cdot q_2}{d^2} \Rightarrow E_c = \int_{\infty}^d \vec{F}_c dd = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q_1 \cdot q_2}{d}$$

interneret: $F_c = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q_1 \cdot q_2}{d^2}$
 $E_c = -\int_{\infty}^d F_c dd$
 \rightarrow kommt aufs \int an

Born-Haber-Wertprozess

$\text{Na}(s) + \frac{1}{2}\text{Cl}_2(g) \xrightarrow{\Delta H_f^\circ} \text{NaCl}(s)$



Eigenschaften Ionenverb.

- rel. hohe Schmelz- und Siedetemp's (Gitter-E!)
- hart & spröde
- leiten Strom (\rightarrow Ionenwanderung)

Molekülionen

Nitrat	NO_3^-
Nitrit	NO_2^-
Nitrid	N^{3-}
Sulfat	SO_4^{2-}
Sulfit	SO_3^{2-}
Sulfid	S^{2-}
Phosphat	PO_4^{3-}
Carbonat	CO_3^{2-}
Acetat	$\text{CH}_3\text{-COO}^-$
Hydroxid	OH^-

4.4 Polare Bindung - Dipolmoment

Dipolmoment

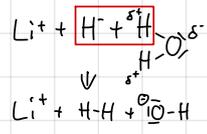
Bestimmung δ hängt ab von

$$\mu = \delta \cdot Q \cdot d \quad \delta = \llcorner \text{Polaritätsladung} \gg$$

- 1. μ hypothetisch (völlig ionisch, $\delta=1$) berechnen, 2. μ exp. bestimmen, 3. δ bestimmen
 - Polarität d. Bindung ($\Delta EN!$)
 - Molekülgeometrie
- relative Addition d. einz. Dipolmomente

LiH Reaktion mit H_2O

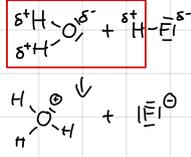
ionisch, kov. Charakter (Li^+ klein)
 $Li^+ + H_2 + OH^-$



5.2

HF R. mit H_2O

stark polar
 $H_3O^+ + F^-$



Fajan'sche Regel kleine hochgeladene Kationen + grosse Anionen \rightarrow kovalent

4.5 Metallische Bindung

Metalle

- kleine Ionisierungsenergien
 - kleine EN
- $\} \Rightarrow$ locker gebundene / freie e^-

Bändertheorie Stromleitung

über ganzes Metallstück erstreckte MOs
 e^- gehen in leeren Teil d. Bandes / Leitungsband
 \rightarrow falls "verbotene" Energiezone nicht zu gross

4.6 ZMKs

Stärke

relativ schwach. $F \sim \frac{1}{r^6}$

C-H kann polar!

a) Dipol-Dipol-Wechselw.

- zw. kov. Molekülen mit Dipolmoment
- \rightarrow erhöhte Sz & Sd-T
- \rightarrow abhängig von ΔEN

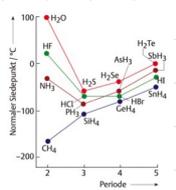
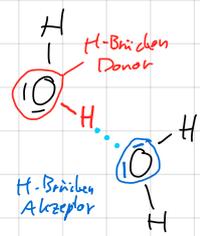


Abb. 11.5 Siedepunkte der Wasserstoff-Verbindungen der Elemente der 4., 5., 6. und 7. Hauptgruppe.

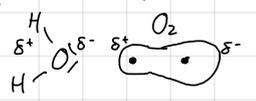
b) H-Brücken

- zw. H und starke EN Partner (F, O, N, S, Cl)
- \rightarrow Ausnahme: $H-C \equiv N$ (wegen 3-Bindung wird C so stark polarisiert, dass dann $H \delta^+$ und $N \delta^-$)
- \rightarrow relativ hohe Smp. & Sdp.
- \rightarrow relativ hohe Verdampfungswärmen und Schmelzwärmen
- \rightarrow relativ hohe Viskositäten
- gibt inter- & intramolekulare H-Brücken



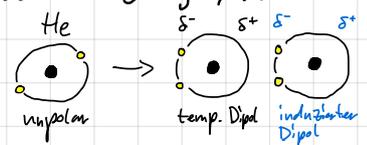
c) Dipol-induzierte Dip-Wechselw.

- zw. Dipol & A/M ohne Dipolmoment (\leftarrow wird Ladungssymmetrie aufgebrochen)
- \rightarrow M mit grossen, ausgedehnten Ladungsmolken sind leichter polarisierbar
- \rightarrow Löser unpolare Gase (z.B. O_2) im Wasser



d) Dispersions-/London-Kräfte

- schwache Anziehungskraft zw. unpolaren A/M
- spontane Polarisierung eines Teilchens (Atom als System oszillierender Ladungen; kann \leftrightarrow Hülle)
- Induzierung von Dipolen in benachbarten, unpolaren Teilchen
- \rightarrow Verflüssigung von Edelgasen



Aggregatzustände

AZ abhängig 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 (i.d.R.) E frei

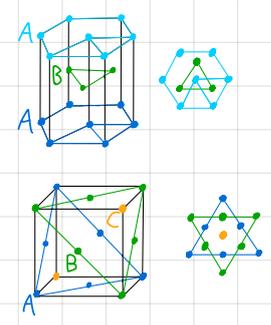
5.1.1 Kristallstrukturen

Bestreben
KZ

dichteste Kugelpackung
ABABAB
ABCABC

größtmögliche Raumerfüllung / Packungsdichte
Koordinationszahl: Anzahl der nächsten Nachbarn

dichteste Packung, die möglich ist (74%)
 ≙ hexagonal-dichteste } beide gleiche Raumerfüllung (74%),
 ≙ kubisch-dichteste } KZ=12
 } 3. Schicht über Lücken von 1. Schicht,
 die nicht von 2. Schicht bedeckt sind



kubische Gitterformen
kubisch-flächenzentriert
KZ; Abstand
Kugel/EZ

= kubisch-dichteste = ABCABC
 12; $\sqrt{(\frac{a}{2})^2 + (\frac{a}{2})^2} = \frac{a\sqrt{2}}{2}$
 $\frac{7}{8} \cdot 8 + \frac{1}{2} \cdot 6 = 12$

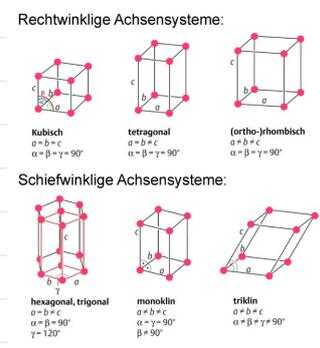
kubisch-innenzentriert
KZ; Abstand
Kugel/EZ

= kubisch-raumzentriert
 8; $\sqrt{(\frac{a}{2})^2 + (\frac{a}{2})^2 + (\frac{a}{2})^2} = \frac{a\sqrt{3}}{2}$
 $\frac{7}{8} \cdot 8 + 1 = 8$

} weniger dicht

kubisch-einfach
KZ; Abstand
Kugel/EZ

6; a
 $\frac{7}{8} \cdot 8 = 6$



Kristallsysteme

- > gibt 7 verschiedene
- > Alle Kristalle können in diese eingeordnet werden
- > unterscheiden sich in Kantenlängen und Winkel
- > gibt rechteckige & schiefwinklige Achsensysteme

5.1.2 Einteilung der Festkörper nach der Art ihrer Bausteine

(1) Molekülgitter

Baustein
 Bindung im Molekül
 Bind. zw. benachb. Molek.

Molekül (Sonderfall Edelgase: Atome)
 kovalente Bindung
 meist schwache ZMK

$T_m / \Delta H_{sub}$

niedrig / klein

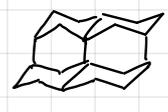
(2) kovalente Atomgitter

«kristalline Makromoleküle»
durch kovalente Bindungen verknüpft
relativ klein
hart
hoch

Bandlücke
 ΔEN
Konsistenz
 T_m

Diamant

-> sp^3 -Hybridisierung
-> Sesselkonformation



Graphit

-> sp^2 -Hybridisierung, delokalisiertes π -System (p)
-> Schichtstruktur
-> schwache London-Kräfte zw. Schichten
-> Leitfähigkeit parallel zu Schichten (= anisotrope Leiter)
-> spaltbar, Schmierstoff

(3) metallische Atomgitter
Packung

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

Legierung
Gründe

andere/bessere Eigenschaften, günstiger, schöner

Typen

- (a) Substitutionsl. (undef. Stöchiometrie): Atome etwa gleich gross -> gleiches Gitter
- (b) intermetallische Verbindungen (def. St.): Aufweitung/Sprengung des Gittertyps
- (c) Einlagerungsverbindungen: Nichtmetallatome gehen in Lücken des Metallgitters

(4) Ionenkristalle

ΔEN
 KZ
 T_m
Konsistenz
Gitter
Gitter Berechnung

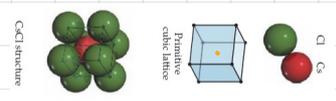
gross -> Ladungstransport, Kationen + Anionen (Salze)
gross
hoch
hart
da i.d.R. $r(K^+) < r(A^-) \Rightarrow A^- \rightarrow$ Gerüst, $K^+ \rightarrow$ Gitterlücken
 $N_A \cdot M \cdot E_{Coulomb}$ (M hängt von Gittertyp ab)
-> $U_{Gitter} \sim E_{Coulomb}$ ($E_{Coul.} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q_1 \cdot q_2}{d}$)

Gittertyp

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

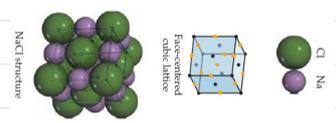
CsCl-Typ

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



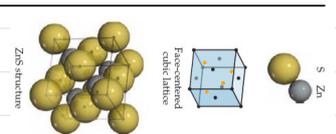
NaCl-Typ

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



Zinkblende-Typ

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



Fluorit-Typ

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

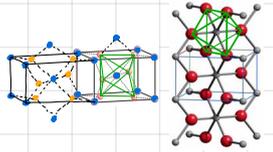
$KZ = 8$
 $KZ = 4$

selten

Rutil-Typ

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

$KZ = 6$
 $KZ = 3$



Einfluss Radienquotient 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 · n H_2O

5.2 Flüssigkeiten

Eigenschaften

- allgemein nicht fernstabil
- kaum komprimierbar
- ca 10% Volumenzunahme beim Schmelzen
- Moleküle bewegen sich

- Anziehungskräfte

- Kohäsionskräfte: ZMK

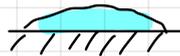
- **Oberflächenspannung: ZMK an Oberfläche nur in Richtung d. Flüssigkeit**

⇒ Bestreben Oberfläche so klein wie möglich zu halten (→ Tropfenbildung)

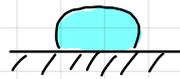
5.2.1 Oberflächenspannung

Lotuseffekt

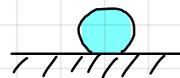
a) hydrophil



b) hydrophob



c) superhydrophob

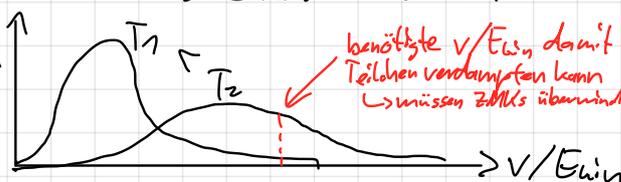


5.2.2 Dampfdruck und Siedepunkt

Geschwindigkeitsverteilung

Zusammenstöße ⇒ v & E_{kin} der Teilchen ändert sich ständig

Anzahl Teilchen



benötigte v/E_{kin} , damit Teilchen verdampfen kann
→ müssen ZMKs überwinden!

Dampfdruck

Druck der Gasphase über Flüssigkeit

-> im GG-Zustand verlassen gleich viele Teilchen wie wieder kondensieren -> Dampfdruck konstant

-> nimmt mit steigendem T zu

-> falls Dampfdruck = Ausserdruck => Sieden, T = Siedepunkt
-> T bleibt konstant bis gesamte Flüssigkeit verdampft ist

5.3 Gase

Eigenschaften

- nicht formelstabil
- komprimierbar
- kann ZMW
- unregelmäßige Zusammenstöße
- stoßen auch gegen Gefäßwand => $\text{Druck} = \frac{\text{Kraft}}{\text{Fläche}}$
- näherungsweise "ideal"

ideales Gas

kein Eigenvolumen, keine WW

reales Gas

Eigenvolumen, WW

Boyle & Mariotte

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

Einheiten Druck

1 atm $\hat{=}$ 760 mmHg $\hat{=}$ 760 Torr $\hat{=}$ $1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ $\hat{=}$ 1.013 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°C, 1.013 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.

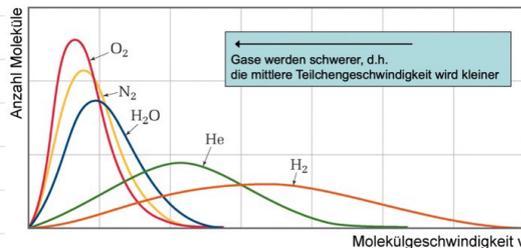
25°C, 1.013 bar: $V_m = 24.5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$

\bar{v} eines Gasmoleküls

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

E_{kin} eines Gasmol.

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



Wärmekapazität c_v

thermische E, die notwendig ist, um 1 Mol um 1° zu erwärmen

Formel von einatomigen Gasen

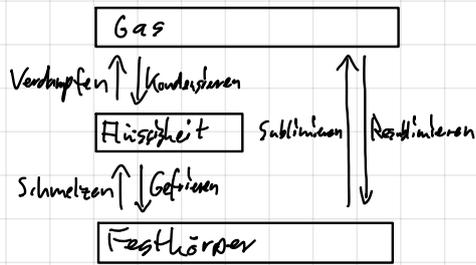
$$c_v = \frac{\Delta E_{kin}}{\Delta T} = \frac{3}{2} R$$

Diffusion (s, l, g)

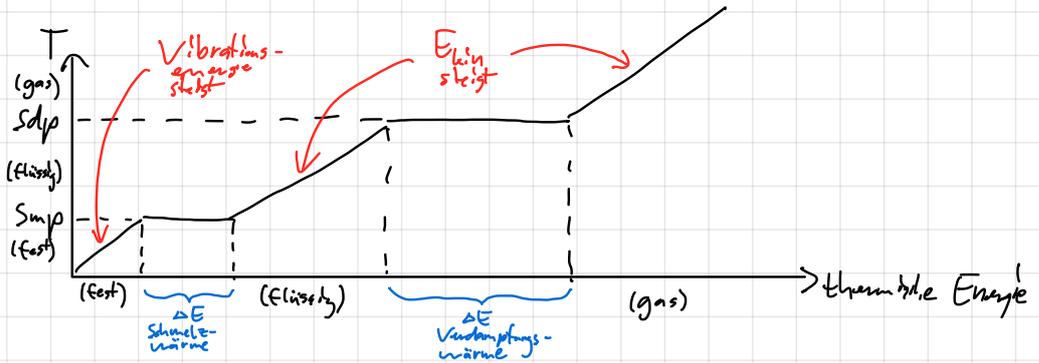
s: praktisch nicht, l: langsam (kleine mittlere freie Weglänge), g: rasch

5.4 Phasenumwandlungen

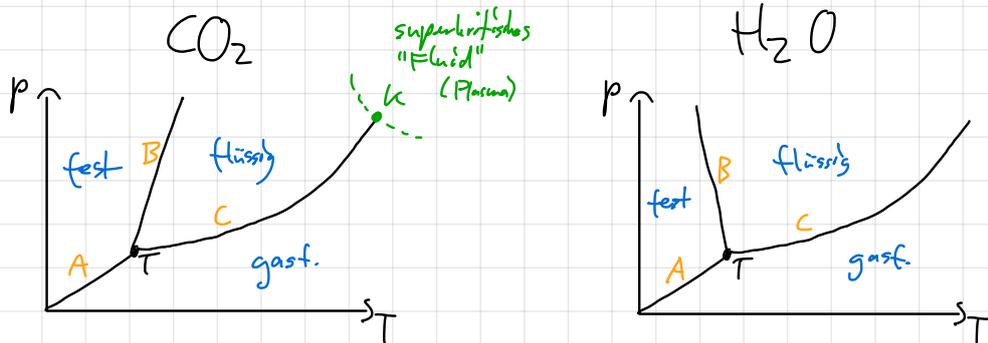
Begriffe



Temperaturverlauf
in Abhängigkeit
der zugeführten
Energie



Phasendiagramme
CO₂ & H₂O



- 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 B-Zustand

innere Energie U
 eines Systems

$$U = E_{e-} + E_{kin}$$

$$E_{kin} \ll E_{e-}$$

E_{e-} : elektronische Energie (Bindungsenergien, e^- -ant. Behav.)
 E_{kin} : Schwingungsenergie, Rotationsenergie, Bewegungsenergie

ΔU

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

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

ΔQ : ausgetauschte Wärmemenge
 ΔW : Volumenarbeit; $-p \cdot \Delta V$ * = gegenüber Umgebung

ΔU ist die gesamte mit Umgebung ausgetauschte Energie

Enthalpie H

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

$p \cdot V$: Volumenenergie / Verdrängungsarbeit

ΔH

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

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

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

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	50	100	50
$\Delta p = 0$	$\Delta U =$	ΔQ	$- p \Delta V$
	100	50	50
	$\Delta H =$	ΔU	$+ p \Delta V$
isochor	50	50	
$\Delta V = 0$	$\Delta U =$	ΔQ	
	100	50	50
	$\Delta H =$	ΔU	$+ \Delta p \cdot V$

H°

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

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

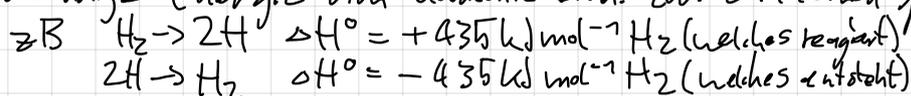
H° von Elementen

0 \rightarrow z.B. $H^\circ(\text{H}_2) = 0$

Bindungsenthalpie,
 resp -energie

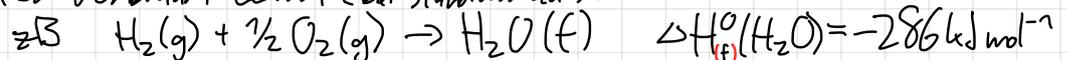
H

notwendige Energie um kovalente Bind. zw. 2 Atomen spalten



Standardbildungs-
 enthalpie $\Delta H_{(f)}^\circ$

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
 \rightarrow steigt mit T
 \rightarrow Stoffe: $S(\text{fest}) < S(\text{flüssig}) < S(\text{gasf.})$
 \rightarrow 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 = konstant (z.B. bei Phasenübergängen)

Entropieänderung dS 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
 $-10^\circ\text{C} \rightarrow 30^\circ\text{C}$

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

$$C_v = \frac{dQ}{dT} \Leftrightarrow dQ = C_v dT$$

1.2 + 19.8 + 7.5

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

$> 0 \Rightarrow$ spontan

3. HS

$S = 0$, wenn $T = 0\text{K}$

$$-2.86 + 29.8 + 1.38$$

Standard-Entropie S° 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 \rightarrow kleine S-Werte

AZ-Änderung

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

Struktur Stoff

je komplizierter \rightarrow desto grösser ist S

Hauptanteil der Entropie eines Stoffes

translatorische Freiheit seiner Partikel

Bsp: $S_8(\text{gas}) \rightarrow 8S(\text{gas}), \Delta S = 92 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

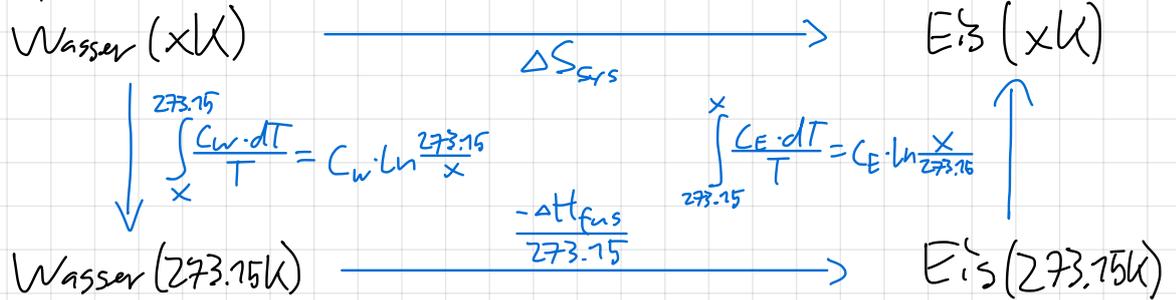
Prozess läuft ab falls $\Delta S_{ges} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{umg} > 0$ (bei $\Delta S_{ges} = 0$ geschieht nichts)

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

Bsp: Wasser \rightarrow Eis

bei xK

sys:



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

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

bei $273.15K$

sys: $\Delta S_{sys} = \frac{-\Delta H_{fus}}{273.15}$

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

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

endotherme R

$\Delta H > 0$

\rightarrow Energieaufnahme aus Umg

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

\rightarrow je höher T desto kleiner Entropieabnahme d. Umg

\rightarrow begünstigt durch $T \uparrow$; ungünstig/unkehrbar durch $T \downarrow$

exotherme R

$\Delta H < 0$

\rightarrow Energieabgabe an Umg

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

\rightarrow je höher T desto kleiner Entropiezunahme d. Umg

\rightarrow begünstigt durch $T \downarrow$; ungünstig/unkehrbar durch $T \uparrow$

freie Enthalpie G $-T \cdot \Delta S_{ges} = -T \cdot \left(\Delta S_{sys} - \frac{\Delta H}{T}\right) = -T \Delta S_{sys} + \Delta H$

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

$$\Delta G < 0$$

exergon: spontan/freiwillig (kann jedoch sein, dass ΔE_A notwendig)

$$\Delta G = 0$$

System im GG

$$\Delta G > 0$$

endergon: nicht spontan (\rightarrow spontan in umgekehrter Richtung)

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

Einfluss von ΔH
und ΔS_{sys} auf
 ΔG

ΔH ΔS_{sys} ΔG

exotherm
neg pos neg

endotherm
pos neg pos

exotherm
neg neg neg bei $T \downarrow$
pos bei $T \uparrow$

endotherm
pos pos pos bei $T \downarrow$
neg bei $T \uparrow$

Enthalpieterm überwiegt
Entropieterm überwiegt

Enthalpieterm überwiegt
Entropieterm überwiegt

Reaktion

immer spontan

nie spontan

spontan

nicht spontan

nicht spontan
spontan



Zusammenfassung / Repetition

+ q	vom System aufgenommene Wärme (endotherm)
- q	vom System abgegebene Wärme
+ w	am System geleistete Arbeit
- w	von System geleistete Arbeit

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

extensive Größen Wert hängt von Grösse d. Systems, daher Angaben mol⁻¹
→ 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 (inkl. der S.)
- **Arbeit**: geordnete Bewegung von Komponenten (der U. oder des S.)

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

$$dU_{\text{system}} = -dU_{\text{umgebung}}$$

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

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

V = konstant

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

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

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

spontane Prozesse alle spontanen (thermod. begünstigten) Prozesse streben Gleichgewichtszustand an

- ↳ auf dem Weg zu diesem GG wird nutzbare E freigesetzt
- ↳ Systeme streben von Ausgangszustand in Endzustand, der wahrscheinlicher ist

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

$$S \text{ bei abs. Nullpunkt} = 0$$

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

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

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

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

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

$\Delta S_{gas} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{ung} = \Delta S_{sys} - \frac{\Delta H}{T}$
 $\Delta G = \Delta H - T \Delta S_{sys}$
 \hookrightarrow maximaler Energiebetrag, der für Reaktion genutzt werden kann

exergon
 endergon

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

$\Delta G \leftrightarrow$ endo-/exotherm

ΔH	ΔS	tiefe T	hohe T
+	+	ΔG positiv	ΔG negativ
+	-	ΔG positiv	ΔG positiv
-	+	ΔG negativ	ΔG negativ
-	-	ΔG negativ	ΔG positiv

falls $S_{sys} < 0$

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

\rightarrow Lebewesen verbrauchen Energie, um Ordnung zu generieren
 \hookrightarrow z.B. Makromoleküle, Organe

G_a einer Substanz

$G_a = G_a^0 + RT \ln[A]$

ΔG einer Reaktion

$\Delta G = c G_c + d G_d - a G_a - b G_b = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$
 $= \Delta G^0 + RT \ln Q$
 $\hookrightarrow c G_c + d G_d - a G_a - b G_b$

ΔG^0

$\Delta G^0 = -RT \ln K$ (da $\Delta G = 0$ und $Q = K$ im GG)

K

$K = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}}$

ΔG

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

2 Tendenzen bei (bio-) chemischen Reaktion

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

Triebkraft für Reaktion

freie Enthalpie: $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$
 \hookrightarrow für bestimmte Reaktion konstant (unter Standardb.)

ΔG

weitere Eigenschaften

Variable, die von ΔG^0 , T & Q abhängt

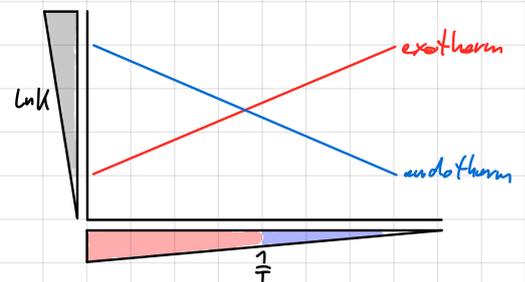
- unabhängig vom Weg
- additiv

Temperaturabhängigkeit von K

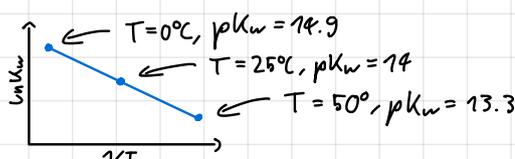
$\Delta G^0 = -RT \ln K$
 $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \} \Rightarrow -RT \ln K = \Delta H^0 - T \Delta S^0$

$\Rightarrow \ln K = -\frac{\Delta H^0}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^0}{R}$

van't Hoff Gleichung



van't Hoff Analyse K_w

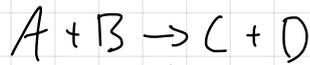


Chemisches Gleichgewicht

Prinzip von Le Chatelier

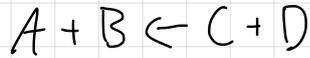
Störung eines GG durch Veränderung von p, T oder c bewirkt die Reaktion, die tendiert die Störung aufzuheben

MWG



v_H

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

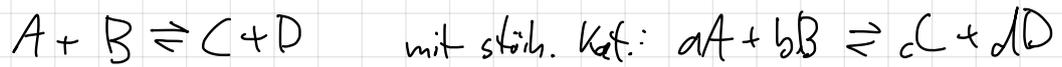


v_R

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

GG-Zustand

im zeitlich veränderlichen, d.h. GG-Zustand gilt:



$$v_H = v_R$$

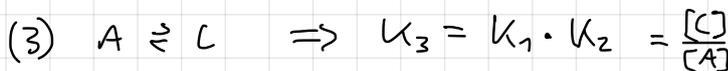
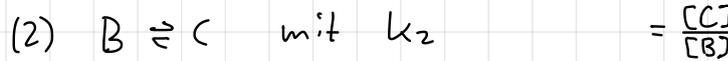
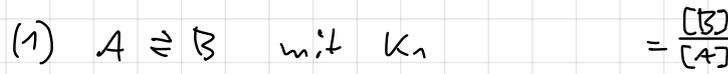
$$k_H[A][B] = k_R[C][D]$$

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

→ eigentlich nicht Konzentration c sondern Aktivität a...

→ Feststoffe → $c \approx a$, Gase → $p \approx a$ (p in bar!)

gekoppelte Reaktionen



Beziehung ΔG und Q (Reakt.-Koeff.) (allg.)

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

im GG

$$\Delta G = 0 \quad \text{und} \quad Q = K_{GL} \quad \Rightarrow \quad \Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K_{GL} \quad \left(\begin{array}{l} \text{Lösung} \rightarrow K_c \\ \text{Gas} \rightarrow K_p \end{array} \right)$$

Umrechnung $K_c \leftrightarrow K_p$

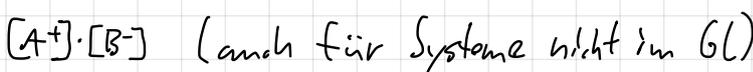
$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = \frac{\left(\frac{p_C}{RT}\right)^c \left(\frac{p_D}{RT}\right)^d}{\left(\frac{p_A}{RT}\right)^a \left(\frac{p_B}{RT}\right)^b} = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} (RT)^{-c-d+a+b} = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} (RT)^{-((c+d)-(a+b))}$$

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

Heterogene GL

Konzentration reiner Feststoffe konstant → können in K_{GL} integriert werden → ergibt K'_{GL} ($\neq K_{GL}$)

Ionenprodukt IP



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

NaCl in H ₂ O lösen	$[Na^+][Cl^-]$	Beobachtung	Vergleich IP & L
klein		Lösung	IP < L
mittel		Grenzfall: gesättigte Lösung	IP = L
gross		Niederschlag	IP > L

Molarität einer gesättigten Lösung

$$A_x B_y \rightleftharpoons x A^{n+} + y B^{m-}$$

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

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

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

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

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

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

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

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

Löslichkeit und Löslichkeitsprodukt

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

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

Verteilungssatz

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

$$K = \frac{[A]_{\text{Phase(1)}}}{[A]_{\text{Phase(2)}}} \quad K = \text{Verteilungskonstante, Verteilungskoeff. z.B.}$$

Lösungen und ihre Eigenschaften

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

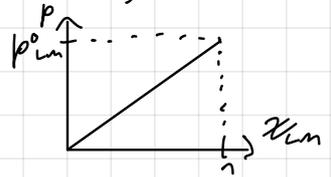
Teilchendurchmesser $10^{-10} - 10^{-9} \text{ m}$

Dampfdr. ern.
Gründe

1. Bet. an Wärmebew. \rightarrow fangen teiltweisse Stöße der Molek. des LM ab
2. WW \rightarrow reduzieren Beweglichkeit d. M. d. LM
 \hookrightarrow Solvatations ϵ (für U^+ grösser (höhere Ladungsd.))

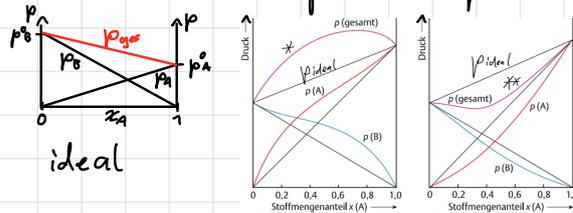
Rault'sches Gesetz $P_{LM} = \chi_{LM} \cdot p_{LM}^{\circ}$

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



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

ideale vs
reale LM



Rückschluss auf intermol. Kräfte:

- * Abstossung $\Leftrightarrow p_{ges, \text{ real}} > p_{ges, \text{ ideal}}$
- ** Anziehung $\Leftrightarrow p_{ges, \text{ real}} < p_{ges, \text{ ideal}}$

Siedepunkterh. resultiert direkt aus Dampfdruckern.

ΔT_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 $\rightarrow \frac{\text{mol}}{\text{L (LM)}}$)

Gefrierpunktsern. gel. Teilchen stören Aufbau Kristallgitter aus LM

ΔT_f $\Delta T_f = -K_f \cdot b$ K_f : kryosk. Konst

Van't Hoff Faktor i $\Delta T_{f, \text{ berechnet}} > \Delta T_{f, \text{ experimentell}}$, da gelöste Teilchen unvollst. dissoziieren

\hookrightarrow unvollst. Dissoz.: $AB \rightleftharpoons A + B$ (auch wenn $IP < L$!)

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

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

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

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

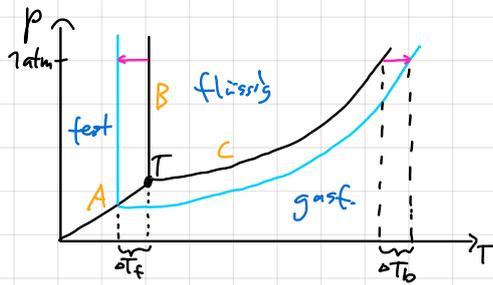
Assoziationsgrad

$$i = \frac{[AB]_{gel}}{[AB]_0} + \frac{[A]_{gel}}{[AB]_0} + \frac{[B]_{gel}}{[AB]_0} = 1 - \alpha + \alpha \cdot q = 0.4 + 0.6 \cdot 2 = 1.6$$

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

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

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

therm. Bewegung der Moleküle

osmotischer Druck Π

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

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

8.3 Kolloidale Lsg's/Sole

Teilchendurchm. $10^{-9} - 10^{-6} \text{ m}$ (kleiner als λ des sichtb. L. \rightarrow erscheint blass)

Dispersionen? gehören auch zu kolloidalen L., falls disperse Phase fein verteilt ist

Tyndall-Effekt

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

Anwendung

opt.ische Konzentration:

stabil, wenn

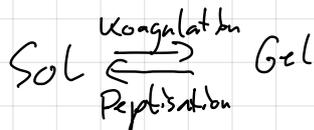
kolloid verteilte Teilchen sich nicht zusammenlagern können \rightarrow zB Adsorption, so dass diese sich gegenseitig abstoßen

Gel

kann bei part. Entf. des LM entstehen

Struktur

kolloidale Bauteile an einzelnen Punkten verknüpft \rightarrow weitverbreitetes 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 (zB Salze, Säuren & Basen) \rightarrow echte Lösungen

Aktivität von Ionen

$$a = f \cdot c$$

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

Solvatations- / Hydratations-enthalpie

wird bestimmt durch

ΔH_{solv}
→ Kationen meist kleineren grösser

- (i) Ladung der Ionen
- (ii) Grösse der Ionen / Ladungsdichte → ΔH_{sol} kleiner Ionen grösser

Hydratations-sphäre

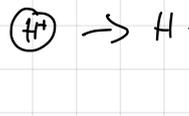
H^+

bei vielen ^{metallischen} kinetisch labil → H_2O -Austausch
wenige Metallionen kin. stabile und geometrisch definierte Hydrathülle

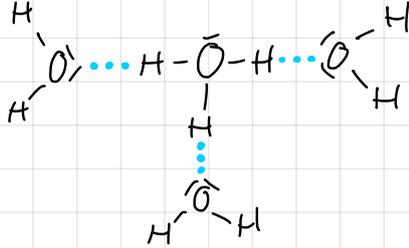
Sonderfall, da nur aus Kern besteht
→ in wässr. L. immer von H_2O umlagert

→ H_3O^+

→ noch korrekter: $H_9O_4^+$



nach richtiger:



8.6 Der Lösungsvorgang

exotherm falls $|\Delta H_{\text{sol}}| > |U|$ → ΔH ist insgesamt negativ → Lösungswärme wird frei
endotherm falls " < " → E wird der Umgebung entzogen → kühlt sich ab

ΔG

$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ ⇒ Entropieeinfluss

Vorzeichen

Kristall: hochgeordnet
Lösung: geringere Ordnung } ⇒ ΔS meist positiv

ΔG und ΔH

grosse Entropiezunahme kann dazu führen, dass endothermer Vorgang abläuft

kommt teilweise jedoch auch zu Entropieabnahme beim Lösungsprozess, wenn Hydrathülle höheren Ordnungszustand aufweist als Kristall

unpolare Subst

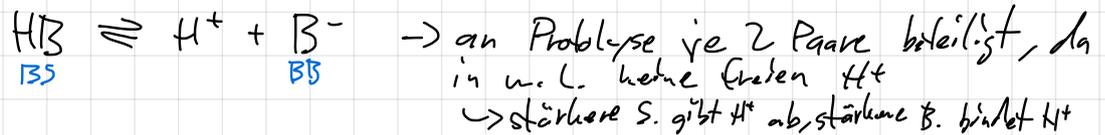
falls gel. S. & LM unpolar ⇒ $\Delta G \approx -T \cdot \Delta S$

Säure-Base-Reaktionen

Definition

Arrhenius-	Säure: H^+ abgeben Base: OH^- abgeben	} veraltet auf w. L. beschränkt (Nachteil)
Brønsted-	Säure: H^+ abgeben Base: H^+ aufnehmen	
Lewis-	Säure: e^- -Paar-Akzeptor (elektrophil) $\rightarrow e^-$ -Paar-Lücken (in Sinne d. Ed. Gasen) Base: e^- -Paar-Donor (nukleophil) \rightarrow n.-b. e^- -Paar(e) in Valenzschale(n)	

konj. S-B-P.

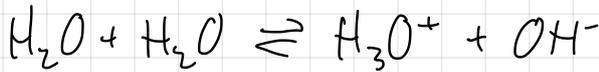


Ampholyt

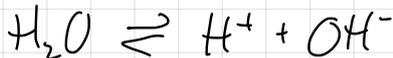
kann H^+ abgeben und aufnehmen

9.4 Eigendiss. H_2O & pH-Skala

Autoprotolyse



vereinfacht



MWG

$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$ $[H_2O] \approx$ konstant: $\frac{1000g}{18g \cdot mol^{-1} \cdot L} = 55,6 \text{ mol} \cdot L^{-1}$

$IP_{H_2O} = K_w$

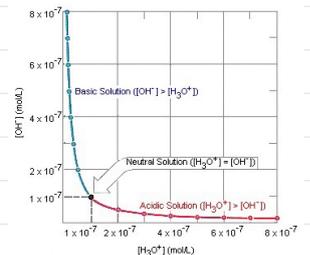
$K_w = K \cdot [H_2O] = [H^+][OH^-] = 10^{-14} \text{ M}^2$

pK_w

$-\log K_w = 14 = pH + pOH$

pH, pOH

$-\log[H^+], -\log[OH^-]$



9.5 Acidität einer L. und Säurestärke

K_s, pK_s

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

$[H^+]$ bestimmen

nur HB

allgemein

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

$[HB]$ bestimmen

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

schwache Säure
($pK_s \gg 4$)

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

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

schwach, stark

Säurestärke	K_S	pK_S	pK_B	K_B	Basestärke
stark	$>10^0$	<0	>14	$<10^{-14}$	
mittelstark	$10^{-4} - 10^0$	$0 - 4$	$10 - 14$	$10^{-10} - 10^{-14}$	
schwach	$<10^{-4}$	>4	<10	$>10^{-10}$	
	$>10^{-10}$	<10	>4	$<10^{-4}$	schwach
	$10^{-14} - 10^{-10}$	$10 - 14$	$0 - 4$	$10^{-9} - 10^0$	mittelstark
	$<10^{-14}$	>14	<0	$>10^0$	stark

} Vereinfachungen gelten

Konj.-S.-B.-Paar

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

Zugabe Konj. 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

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

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

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

Vereinfachung

↳ kleinere Zusätze ändern Verhältnis $\frac{b}{a}$ relativ wenig
⇒ 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)

reine Lösung

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

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

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

Indikator

schwache org. Säure, bei der Deprotonierung zu Farbänderung führt

Titration

starke S.

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

schwache S.

0 Äq. Länge

$$K_s = \frac{[B^-][H^+]}{[HB]} = \frac{[H^+]^2}{c_{\text{tot}} - [H^+]} \approx \frac{[H^+]^2}{c_{\text{tot}}} \Rightarrow [H^+] = \sqrt{c_{\text{tot}} \cdot K_s}$$
$$\Rightarrow pH = \frac{1}{2}(pK_s - \log(c_{\text{tot}}))$$

0.5 Äq. Länge

$$[HB] = [B^-] \Rightarrow K_s = [H^+] \Rightarrow pH = pK_s$$

1 Äq. Länge

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

$$K_B = \frac{[HB][OH^-]}{[B^-]} = \frac{[OH^-]^2}{c_{\text{tot}} - [OH^-]} \approx \frac{[OH^-]^2}{c_{\text{tot}}} \Rightarrow [OH^-] = \sqrt{c_{\text{tot}} \cdot K_B}$$
$$\Rightarrow pOH = \frac{1}{2}(pK_B - \log(c_{\text{tot}}))$$

$$pH = pK_s \pm 1$$

\rightarrow Äq. Länge?

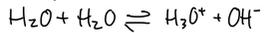
$$pH = pK_s + \log \frac{[B^-]}{[HB]}$$

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

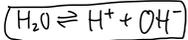
$$-1 \hat{=} \log \frac{1 \text{ Teil}}{10 \text{ Teile}} \hat{=} \text{''} = \log \frac{\frac{1}{11} \text{ Äq. Länge}}{\frac{10}{11}} = 20.091$$

mehrpotonige Säure siehe Mindmap / Skript / Skript Aufgaben

Autoprotolyse H₂O



varian führt:



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

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

$$\Rightarrow [OH^-][H^+] = K \cdot [H_2O] = K_w \rightarrow \text{konstant}$$

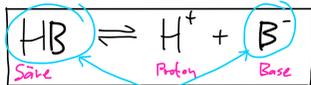
$$= 10^{-14} M^2 \quad (25^\circ C)$$

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

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

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

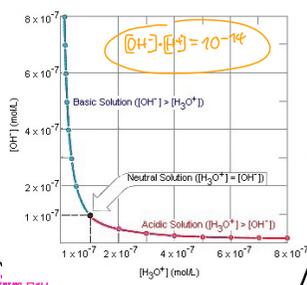
$$-\log [H^+] = pH = x \Leftrightarrow [H^+] = 10^{-x}$$



Konjugiertes S.-B.-Paar

↳ starke S. ⇒ schwache B.
schwache S. ⇒ starke B.

unlösliche S. bzw. B.
→ können indirekt H⁺ abgeben
bzw. auf nehmen



ig keinem typz
& unvollständigen
Lösungen

Acidität einer Lösung & Säurestärke

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

$$pK_s = x$$

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

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

starke Säure:

Zugabe konj. Base starke Säure:

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

↳ On K_s bei st. S. gross ⇒ x ≈ [H⁺] fast unverändert
(⇒ relativ ganz wenig verbraucht)

schwache Säure:

Zugabe konj. Base schwache Säure:

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

↳ On K_s bei schw. S. klein ⇒ x ≈ [H⁺] kleiner als ohne Zugabe

starke Säure → pK_s < 0
mittelst. Säure → 0 < pK_s < 4
schwache Säure → 4 < pK_s

Vereinfachung schwache S.

$$\rightarrow \text{schwache S.} \Rightarrow [HB]_0 \approx [HB]$$

$$\Rightarrow \frac{[H^+]}{[HB]_0} = K_s \Rightarrow [H^+] = \sqrt{K_s [HB]_0}$$

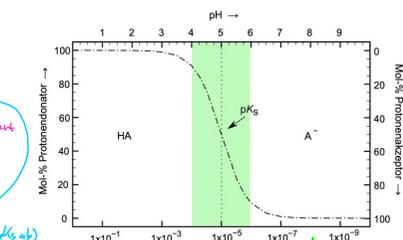
$$pH = \frac{1}{2}(pK_s - \log [HB]_0)$$

$$-\log \left(\frac{1}{2} \sqrt{K_s [HB]_0} \right) = \frac{1}{2} \left(\log \left(\frac{1}{4} K_s [HB]_0 \right) \right) = \frac{1}{2} \left(\log K_s + \log [HB]_0 - \log 4 \right) = \frac{1}{2} \left(\log K_s + \log [HB]_0 - 0.6 \right)$$

bei 1:1 Mischung von schwacher Säure + konj. Base
⇒ [H⁺] = K_s
⇒ pH = pK_s Puffer

Puffer = schwache Säure + konj. Base
[H⁺] = K_s · $\frac{[HB]}{[B^-]}$ falls [A⁻] = 0+HA
pH = pK_s + log $\frac{[B^-]}{[HB]}$ Log¹⁰ bis Log²
Zugabe H⁺: H⁺ + konj. Base → H₂A⁺
K_s = $\frac{[B^-] \cdot x}{[HB]_0 - x}$

Puffergebiet: pH = pK_s ± 1 (hängt von pK_s ab)
Pufferkapazität: hängt von Konzentrationen ab



Dissoziationsgrad schwacher Säuren

$$\alpha = \frac{[B^-]}{[HB] + [B^-]} = \frac{[B^-]}{c_{tot}}$$

$$1 - \alpha = \frac{[HB]}{c_{tot}}$$

$$K_s = \frac{[H^+][B^-]}{[HB]} = \frac{\alpha c_{tot} \alpha c_{tot}}{(1 - \alpha) c_{tot}} = \frac{\alpha^2 c_{tot}}{1 - \alpha}$$

falls α << 1 ⇒ α ≈ $\sqrt{\frac{K_s}{c_{tot}}}$

9. Säure-Base-Reaktionen

Protonenübertragung = S.-B.-Reaktion
→ S. kann H⁺ nur abgeben, wenn B. vorhanden ist, welche H⁺ aufnimmt, da es in H₂O keine freien H⁺ gibt
→ stärkere S. gibt H⁺ ab
→ stärkere B. bindet H⁺

Ampholyte & ampholare Verbindungen = nehmen & abgeben können

Da die Wasserstoffionenkonzentration eine wichtige Rolle spielt und dementsprechend häufig angegeben wird, und da in Lösungen von Säuren und Basen [H₃O⁺] 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 (25°C)

schwache org. Säuren, bei deren Deprotonierung ein Farbumschlag führt = Indikatoren
H⁺ ⇌ H⁺ + I⁻ K_s = $\frac{[H^+][I^-]}{[HI]}$ Universalind. = Mischung versch. Ind

Titrationen (mit starker Base)

0.1 M Ag: $K_{s1} = \frac{[H^+][HB^-]}{[HB]} = \frac{x^2}{c_{tot} - x}$

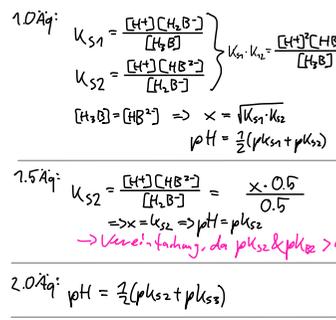
0.5 M Ag: $K_{s1} = \frac{[H^+][HB^-]}{[HB]} = \frac{x(0.5 - x)}{0.5 - x}$
→ keine Vereinfachung

1.0 M Ag: $K_{s1} = \frac{[H^+][HB^-]}{[HB]}$
 $K_{s2} = \frac{[H^+][HB^{2-}]}{[HB^-]}$
 $[HB^-] = [HB^{2-}] \Rightarrow x = \sqrt{K_{s1} K_{s2}}$
 $pH = \frac{1}{2}(pK_{s1} + pK_{s2})$

1.5 M Ag: $K_{s2} = \frac{[H^+][HB^{2-}]}{[HB^-]} = \frac{x \cdot 0.5}{0.5 - x}$
⇒ x = K_{s2} ⇒ pH = pK_{s2}
→ Vereinfachung, da pK_{s2} & pK_{s1} > 4

2.0 M Ag: pH = $\frac{1}{2}(pK_{s2} + pK_{s3})$

2.5 M Ag: $K_{B3} = \frac{[OH^-][HB^{2-}]}{[B^{3-}]} = \frac{y(0.5 - y)}{0.5 - y}$
→ keine Vereinfachung



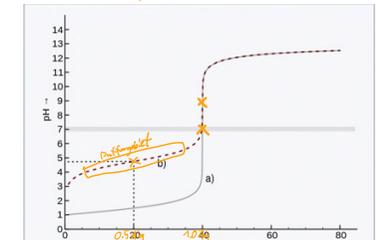
0.1 M starke Säure (pK_s < 0)
H⁺ + OH⁻ → H₂O K_s = $\frac{[H^+][B^-]}{[HB]}$
pH = -log ([HB]₀ - [OH⁻]) (für pH < 7)

0.1 M schwache Säure (pK_s > 4)
HB + OH⁻ → B⁻ + H₂O K_s = $\frac{[H^+][B^-]}{[HB]}$
→ Vereinfachungen!
→ nicht vollständig hydrolysiert ⇒ andere Kurve

0.1 M: $\frac{1}{2}(pK_{s1} - \log [HB]_0) \hat{=} K_{s1} = \frac{[H^+]^2}{[HB]_0}$ (da [B⁻] ≈ 0)

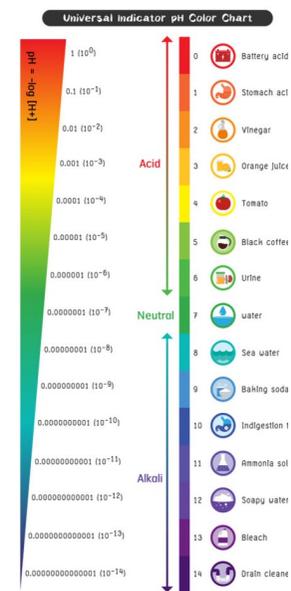
1.0 M: $pK_s + \log \left(\frac{[B^-]}{[HB]} \right) \hat{=} K_s = \frac{[H^+][B^-]}{[HB]}$

1.0 M: $14 - pOH \hat{=} [OH^-] = \sqrt{K_B} \hat{=} K_B = \frac{[OH^-][HB]}{[B^-]}$
→ HB ist aufgebraucht und in B⁻ umgewandelt
→ B⁻ ist schwächer als B⁻ → schwächer als B⁻ → schwächer (HB)
→ 10⁻¹⁴ mol/l → 10⁻¹⁴ mol/l → 10⁻¹⁴ mol/l
→ nach Ag₂ p₂ wird 66% am zugeführt → [OH⁻]
am typ. zugegeben Base



Titrationen von a) Salzsäure b) Essigsäure gegen Natronlauge. Halbäquivalenzpunkt von Essigsäure (gestrichelt, bei 20 ml): pH = pK_s = 4,75. (Anmerkung 2)

pH-Skala in wässriger Lösung (25°C)



[H ₃ O ⁺]	pH	[OH ⁻]	pOH	Character
1	0	10 ⁻¹⁴	14	sauer, d.h. pH < 7
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	neutral, d.h. pH = 7
10 ⁻⁷	7	10 ⁻⁷	7	
10 ⁻⁸	8	10 ⁻⁶	6	alkalisch, d.h. pH > 7
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	

Exkurs: Nomenklatur anorganischer Verbindungen

1) allgemeine binäre Verbindungen A_mB_n

→ ein Atom immer elektropositiver und das andere elektronegativer

elektropositive(s) Atom(e): Name unverändert

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

↳ Name oft 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 Elementarsauerstoffsäuren EO_n^{m-}

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

"hypo-" um 4 Einheiten tiefere Oxidationsstufe

"-it" um 2 Einheiten tiefere Oxidationsstufe

"-at" gebräuchlichste Oxidationsstufe

"per-" um 2 Einheiten höhere Oxidationsstufe

→ Elementarsauerstoffsäuren: H_mEO_n

"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 Ladungsangleich: $X_n[\text{Komplex}]_m$

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

→ 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: $H_2O \rightarrow$ Aqua, $NH_3 \rightarrow$ Aminin

- Zentralatom: Name unverändert

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

(s. aut. 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 H_2O

Metalloxide

ΔEN gross \Rightarrow Bildung Metallhydroxide, Freisetzung OH^- -Ionen

Nichtmetalloxide

ΔEN klein \Rightarrow Bildung Säurestoffsäuren, Freisetzung H^+ -Ionen

Säurestärke von Oxosäuren

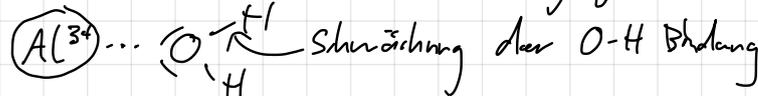
Per...säure > ...säure > ...ige Säure > unter...ige Säure

Erklärung

negative Ladung auf mehr O's verteilt \Rightarrow kleinere Ladung pro O-Atom \Rightarrow gibt H^+ leichter ab

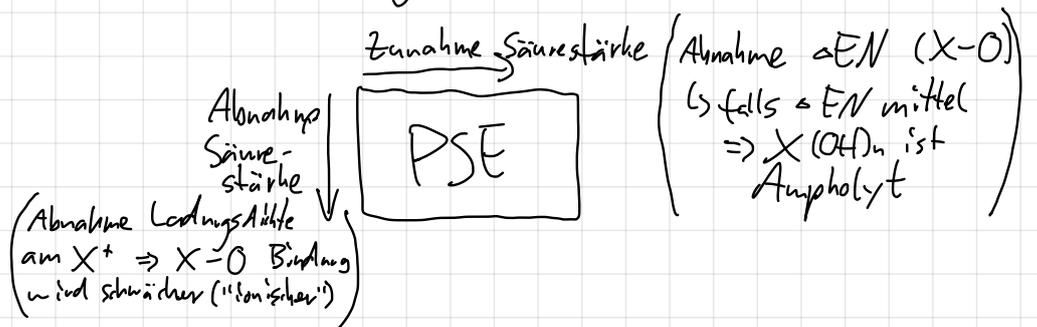
Säurestärke von Aquasäuren

hydratisierte Metallionen \Rightarrow je höher positive Ladung desto leichter wird H^+ abgegeben

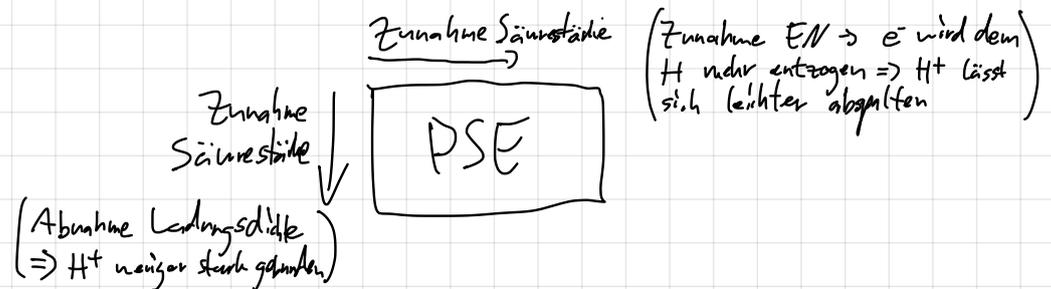


9.8.2 Säure-Base-Verhalten und Stellung im PSE

Oxide in H_2O



binäre Säuren



9.9 Säure-Base-Theorie nach Lewis

Lewis Säure

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

Lewis Base

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

Lewis-S-B-Reaktion

führt zur kov. Bindung

\hookrightarrow koordinative Bindung, da Bindungse-Paar nur von 1 Bindungspartner stammt

gute Lewis Base

HOMO → hohe E

gute Lewis Säure

LUMO → tiefe E

weich/hart

harte Säuren	weiche Säuren	harte Basen	weiche Basen
--------------	---------------	-------------	--------------

Ionenradius

↓	↑	↓	↑
---	---	---	---

Ladungsdichte

↑	↓	↑	↓
---	---	---	---

EN

↓	↑	↑	↓
---	---	---	---

e⁻ (-Paare) in Valenzschale

-	+	+	+
---	---	---	---

Stabilität

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

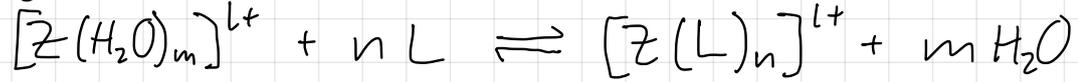
Komplexbildung

[Komplex]

Zentralteilchen + n · Liganden
→ LS → LB

Komplexbildung in wässriger Lösung

Ligandenanstandsreaktion:



Koordinationszahl

Anzahl Liganden, die gebunden werden können

Komplexgeometrie

→ Hybridisierung

Stabilität

thermodynamisch

→ MWG

kinetisch
labil
inert

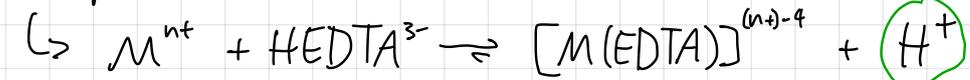
→ Reaktionsgeschwindigkeit
→ tiefe AE
→ hohe AE

mehrzählige Liganden

mehrere Donorstellen → Chelatkomplexe
→ stabiler als entsprechende Komplexe aus einzähligen Liganden

quantitative Bestimmung d. Metallionenkonzentration

bei $pH \approx 7 \Rightarrow HEDTA^{3-}$



titrierbar



Isomerie

gleiche Atomzusammensetzung

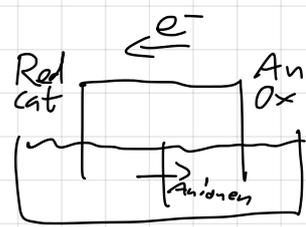
Strukturisomerie

verschiedene Atomvernetzung

Stereoisomerie

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

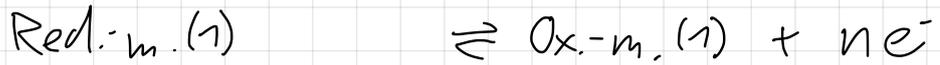
Redoxreaktionen und -gleichgewichte



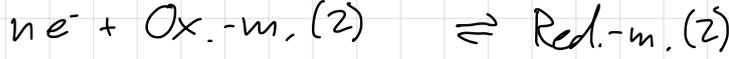
Anode, Kathode

Anode = Oxidation
Kathode = Reduktion

Oxidation



Reduktion



Gesamtreaktion



Elektrolyse

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

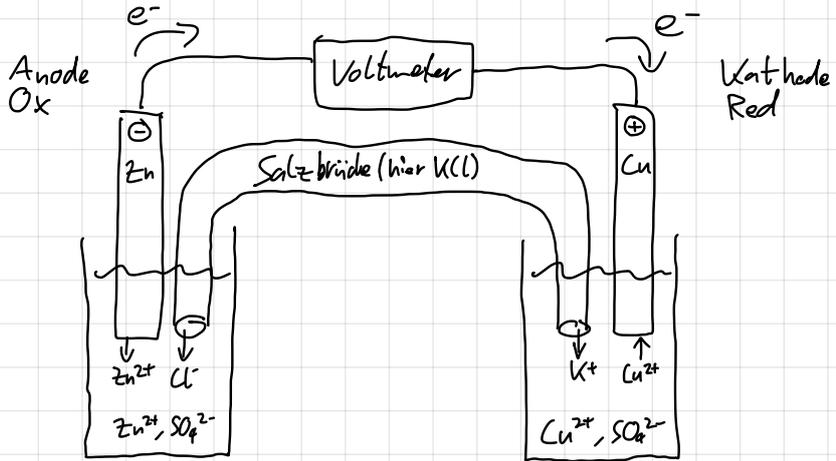
Redoxäquivalenzgewicht

Molekulargewicht / Anzahl Wechsele $^-$

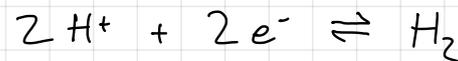
Redoxäquivalente

Anzahl Mol · Anzahl Wechsele $^-$

Daniell-Element

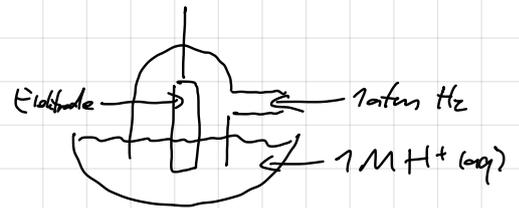


Standard-Wasserstoff-Elektrode



$$E^0 = \pm 0.000 V$$

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



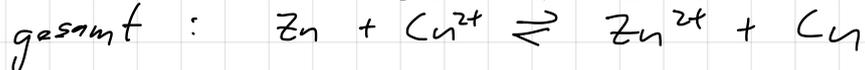
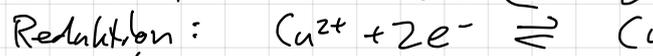
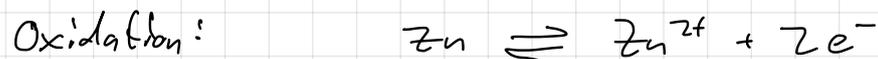
Standardreduktionspotential

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

Standardpotentialdifferenz ΔE^0 zwischen 2 Halbzellen

$$\Delta E^0 = E^0_{\text{Red.}} - E^0_{\text{Ox.}} \\ \hookrightarrow \text{Ox. - m.} \quad \hookrightarrow \text{Red. - m.}$$

Reaktion & Potential Daniell-Element



$$\Delta E^0 = 0.337 V - (-0.763 V) = 1.1 V$$

Halbzellen-Reduktions-
potential E



$$E = E^0 + \frac{2.3 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \log \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b}$$

F $\hat{=}$ Ladung 1 mol e^-

Zusammenhang E und
pH

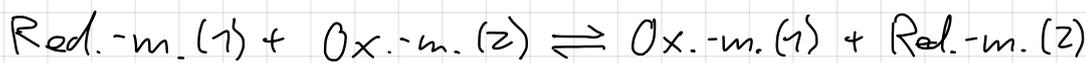
für $p(\text{H}_2) = 1.013 \text{ bar}$, $T = 298 \text{ K}$ gilt:



$$E = E^0 + \frac{0.06}{2} \log [\text{H}^+]^2 = -0.06 \text{ pH}$$

Gleichgewicht

Gleichung



ΔE

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

ΔE^0

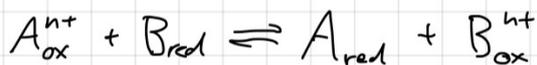
$$\Delta E^0 = \frac{RT}{nF} \ln K_{\text{Gl}}$$

ΔG^0

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{\text{Gl}} = -nF \Delta E^0$$

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

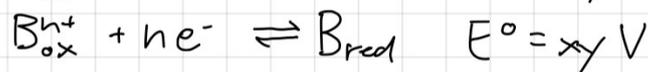
Berechnung ΔG einer
Redoxreaktion



$$K = \frac{[\text{A}_{\text{red}}][\text{B}_{\text{ox}}^{n+}]}{[\text{A}_{\text{ox}}^{n+}][\text{B}_{\text{red}}]} \Rightarrow \Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[\text{A}_{\text{red}}][\text{B}_{\text{ox}}^{n+}]}{[\text{A}_{\text{ox}}^{n+}][\text{B}_{\text{red}}]}$$

Halbreaktionen

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



Standardpotentialdifferenz

$$\Delta E^0 = E_{\text{red}}^0 \text{ (e}^-\text{-Akzeptor)} - E_{\text{ox}}^0 \text{ (e}^-\text{-Donor)}$$

spontan falls

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

-W_{el}

$$\Delta G^0 = -W_{\text{el}} = -(q \cdot \Delta E^0)$$

q

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

ΔG^0

$$\Delta G^0 = -n \cdot F \cdot \Delta E^0$$

ΔG

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

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

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

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

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

Kinetik und Mechanismus chemischer Reaktionen

Reaktionsgeschwindigkeit v der Reaktion
 $aA + bB \rightarrow cC + dD$
 $v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$
 ↳ bei Gasen Partialdrücke

Geschwindigkeitskonstante k
 $k = P \cdot k_{max} \cdot e^{-E_a/RT}$
 k_{max} $10^{11} M^{-1} s^{-1}$
 sterischer Faktor P bestimmte räumliche Orientierung beim Zusammenstoß notwendig
 Faktor $e^{-E_a/RT}$ Aktivierungsenergie notwendig (Abstoßungskräfte zw. Teilchen)

monomolekulare Reaktion
 $AB \rightarrow A + B$
 $v = -\frac{d[AB]}{dt} = k[AB]$ 1. Ordnung
 $\Rightarrow c' = -kc$
 $\Rightarrow c = c_0 e^{-kt} \Rightarrow \ln c = -kt + \ln c_0$
 $t_{1/2}$ $\frac{1}{2} c_0 = c_0 e^{-kt_{1/2}} \Rightarrow \ln \frac{1}{2} = -kt_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$

bimolekulare Reaktion
 $A + B \rightarrow AB$
 $v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k[A][B]$ 2. Ordnung
 $\Rightarrow c' = c' = -kc^2$
 $\Rightarrow \frac{dc}{dt} = -kc^2$
 $\Rightarrow \frac{1}{c^2} dc = -k dt$
 $\Rightarrow -\frac{1}{c} = -kt + (-\frac{1}{c_0})$
 $\Rightarrow \frac{1}{c} = kt + \frac{1}{c_0}$
 $\Rightarrow c = \frac{c_0}{c_0 kt + 1}$
 $t_{1/2}$ $\frac{1}{2} c_0 = \frac{c_0}{c_0 kt_{1/2} + 1} \Rightarrow 2 = c_0 kt_{1/2} + 1 \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{k \cdot c_0}$

experimentelles Zeitgesetz
 $A + B \rightarrow C + D$
 $v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^x [B]^y$ $\neq xA!$
 Ordnung
 Ordnung der Reaktion = $(x+y)$
 ↳ Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

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

Katalyse

E_A (und damit v) wird beeinflusst, nicht aber ΔH oder ΔG oder G_L -Lage
→ E_A wird erniedrigt → v erhöht Gegenteil: Inhibitor

Mechanismus

nimmt an Teilschritten der Reaktion teil, geht aber nach dem katalytischen Schritt wieder unverändert aus dem Reaktionsgemisch hervor

