AC Zusammenfassung

Energie

Satz von Hess: Reaktionsenthalpie einer Reaktion konstant, unabhängig davon, ob sie in einem Schritt oder über Zwischenstufen abläuft!
$\Delta H° = \sum \Delta H°_f$(Produkte) – $\sum \Delta H°_f$(Reaktanden = Edukte)

Dissoziationsenergie: Energie, die zum Aufbrechen der Bindung eines 2-atomigen Moleküls benötigt wird. [kJ/mol] z.B. $Cl_2 \rightarrow Cl + Cl$
Die Stärke einer Bindung in einem Molekül hängt von der Struktur des Gesamtmoleküls ab. Einfachbindung < Doppelbindung < Dreifachbindung

Wärmekapazität C_P: Menge Energie die benötigt wird um 1g Substanz um 1°C zu erwärmen [KJ/mol] oder [KJ/(mol*Grad)]

Phasenübergänge:
Schmelzwärme ΔHm (s → f)
Verdampfungswärme ΔHb (f → s)
Sublimationswärme $\Delta Hsub$ (s → g)
Gas → Flüssigkeit = Kondensation
Gas → Feststoff = Resbulimation

Hydrationsenthalpie: auflösen/hydratisieren der Ionen (g) in Wasser; hängt von der Konzentration der entstehenden Lösung ab; Betrag zeigt die Stärke der Anziehungskräfte zwischen den Ionen und den Wasser-Molekülen an
Lösungsenthalpie: auflösen in irgendwas; abgegebene oder aufgenommene Wärmemenge; von der Konzentration der erhaltenen Lösung abhängig

Wechselwirkung zw. 2 elektrischen Ladungen: Energie = $(K * Q_1 + Q_2) / d$
$K = 8.99 * 10^9$ Jm/c²; d: in m; Q: in Culomb

Thermodynamik

Die Gesetze der Thermodynamik ermöglichen die Voraussage, ob eine bestimmte chemische Reaktion unter gegebenen Bedingung ablaufen kann. (Sie sagen allerdings nichts darüber aus, wie schnell die Reaktion ablaufen wird → Kinetik)
1. Erhaltung der Energie (E kann von einer Form in eine andere umgewandelt werden, sie kann aber weder erzeugt noch vernichtet werden)
2. **Bei einer spontanen Zustandsänderung vergrössert sich die Entropie S**
3. Zufuhr von Wärme erhöht die molekulare Unordnung in einer Substanz. Die Entropie einer Substanz nimmt mit der Temperatur zu. Die Entropie einer perfekten kristallinen Substanz beim absoluten Nullpunkt kann als Null angenommen werden.

Reaktionsenergie (geschlossenes Gefäss): $\Delta U = U_2 – U_1 = Q – W$ (Q = Wärme, W = Arbeit)
Innere Energie U: ist die Summe aller möglichen Energieformen im System; U_1 = Summe IE (=innere Energie) Reaktanden; U_2 = Summe IE Produkte
ΔU positiv: Energie wird aufgenommen
ΔU negativ: Energie wird abgegeben
Standard-Reaktionsenergie: $\Delta U^0 = \Delta H^0 – \Delta nRT$

Enthalpie H: $H = U + pV$ und $\Delta H = H_2 – H_1$ =Reaktionsenthalpie
Standard-Bildungsenthalpie ΔH^0_f: Normbedingungen = 25°C ; 101.3kPa = 1.013bar
Reaktionsenthalpie ΔH = Reaktionswärme (offenes Gefäss) = Enthalpieänderung
$\Delta H = \Delta U + p\Delta V$ für Gase: $\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$
Diese Energie kommt aus den Bindungen (Aufbrechen der Bindung)
$\Delta H > 0$: endotherm; spontane Reaktion; Zufuhr von Wärme um Bind. zu brechen, mehr Moleküle entstehen, Entropie steigt $\Delta S > 0$; Energie Reaktand < Energie Produkt
$\Delta H < 0$: exotherm; nicht spontane Reaktion; Bindungen entstehen, Reaktionswärme wird frei; Entropie sinkt $\Delta S < 0$; Energie R > Energie P
freiwillig = spontan ≠ sofort
Werden die Koeffizienten einer Gleichung mit einem Faktor multipliziert, wird auch der Wert von ΔH mit diesem multipliziert.
Wie gross ist die Verdampfungsenergie des Wassers? ΔH = ?
a) $H_2 + ½ O_2 \rightarrow H_2O$ (l) ΔH = -285 kJ/mol
b) $H_2 + ½ O_2 \rightarrow H_2O$ (g) ΔH = -243 kJ/mol
Lsg. H_2O (l) → H_2O (g) ΔH = ? → - 243 + 285 = 42 kJ/mol (muss „+“ sein)

Entropie S: Mass für die Unordnung in einem System. Die Zunahme der Gesamtentropie kann als Kriterium für das freiwillige Ablaufen eines Vorgangs dienen. In dem Mass, wie spontane Vorgänge ablaufen, nimmt die Entropie des Universums ständig zu. Die Entropie einer perfekt kristallinen Substanz bei T = 0 ist Null.

Freie Enthalpie G: $G = H – TS$
Freie Reaktionsenthalpie ΔG: $\Delta G = \Delta H – T\Delta S$
Bei einer Reaktion wird ein Energieminimum angestrebt: Wenn System Energie an Umgebung abgibt ist ΔH negativ; er trägt zu einem negativen Wert für ΔG bei.
Bei einer Reaktion wird ein Max an Unordnung angestrebt: ΔS pos, d.h. Zunahme der Unord. Im System, trägt wegen $– T\Delta S$ zu einem negativen Wert für ΔG bei.

Vorzeicheneinfluss von ΔH und ΔS auf freiwilliger Reaktionsablauf

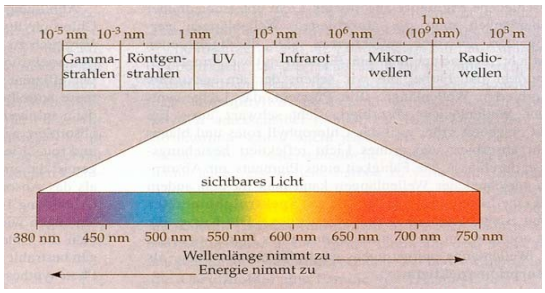
ΔH	*ΔS*	*ΔG*	*Reaktion läuft*
-	+	-	stets freiwillig ab (exergonisch)
+	-	+	nicht freiwillig ab (endergonisch)
-	-	- / +	bei niedrigen T freiwillig, bei hohen T nicht
+	+	+ / -	bei hohen T freiwillig, bei niedrigen T nicht
	0	0	Reaktion im Gleichgewicht

Gleichgewicht und freie Reaktionsenthalpie: Die freie Enthalpie G einer Substanz in einem beliebigen Zustand hängt mit der freien Standard-Enthalpie G° über folgende Gleichung zusammen:
$G = G° + RT \ln a$
Dabei ist a die Aktivität der Substanz, d.h. ihre effektive Konzentration. (Die Aktivität eines reinen Feststoffes ist gleich 1 (a = 1), die eines idealen Gases ergibt sich aus dessen Partialdruck nach a (Gas) = p(Gas) / 101.3 kPa, wenn p in kPa angegeben ist. Für ein gelösten Stoff entspricht die Aktivität seiner Stoffmengenkonzentration in mol/L.
Für die Reaktion $aA + eE \leftrightarrows xX + zZ$ ist die Reaktionsenthalpie $\Delta G = \Delta G° + RT \ln [a^x(X) * a^z(Z)] / [a^a(A) * a^e(E)]$ und im Gleichgewichtszustand ist $\Delta G° = -RT \ln K$, d.h. $K = e–\Delta G°/RT$

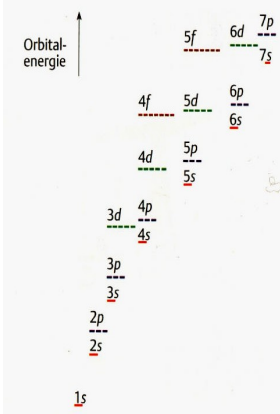
Temperatur*ab*hängigkeit von Gleichgewichtskonst.: $\ln K_2/K_1 = (\Delta H°/ R) * (1/ T_1 – 1/ T_2)$ quantitativer Ausdruck für das Prinzip des kleinsten Zwanges.

Elektromagnetische Strahlung

Licht in **Wellenlänge λ** [nm] (1 nm = $1 * 10^{-9}$ m)
Licht in **Frequenz ν** (1 Hz = $1 s^{-1}$) $\nu = c / \lambda$; Anz. Wellen, die an geg. Ort in 1s vorbeikommen
Ausbreitungsgeschwindigkeit = Lichtgeschwindigkeit c = 2.99792458 * 10^8 m/s
Planck-Beziehung: $E = h * \nu$ (E = Energiebetrag eines Quants; h = Planck-Konst. = $6.626*10^{-34}$ J*s); Quant: Teilchen, dass sich mit Lichtgeschwindigkeit fortbewegt = Photon
Doppelbindungen sind verantwortlich dafür, dass ein Teil des Lichts absorbiert wird.
Restfarbe = reflektierter Teil des Lichts = die Farbe , die wir sehen.
Elektromagnet. Spektrum: Übergangsmetallkomplex wird angeregt (höheres Orbital)



Periodensystem - Elektronenstruktur



Elektronenkonfiguration = Orbitalbesetzung
Orbitalaufbauprinzip: s < p < d < f
Mit steigender E-zahl der Elemente werden die möglichen Zustände ihrer Energie entsprechend bei den niedrigen Energien beginnend besetzt. Dabei werden die Orbitale gleicher Energie zuerst einfach, dann doppelt belegt.
Die Schalen werden in folgender Reihenfolge besetzt:

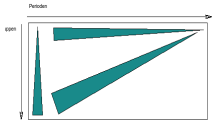
1s	(1. Periode)
2s 2p	(2. Periode)
3s 3p	(3. Periode)
4s 3d 4p	(4. Periode)
5s 4d 5p	(5. Periode)
6s 4f 5d 6p	(6. Periode)
7s 5f 6d ...	(7. Periode)

Molekülgeometrie: VSEPR: Ve-paar-Abstossungs-Theorie (auch lone pairs berück.)
2e⁻: linear (180°) – sp – ($BeCl_2$)
3e⁻: trigonal-planar (120°) – sp² – (BF_3)
4e⁻: tetraedrisch – sp³ –(CH4); trigonal-pyramidal (NH3); gewinkelt (H_2O)
5e⁻: trigonal-bipyramidal – dsp³ – (eep äquatorial) (PF_5)
6e⁻: oktaedrisch – d²sp³; quadratiche Pyramide; quadratisch-planar (SF_6)

Hybridorbitale: sp, sp², sp³ (Hybridisierung nur bei Orbitalen ähnlicher Energie)
Kohlenstoff: Diamant sp³
Graphit: sp² π-Bindungen, einfacher trennbar

Hauptgruppenelemente: Metalle, Nichtmetalle, dia- oder paramagnetisch, ihre Verbindungen jedoch überwiegend diamagnet. und farblos; Anz. Ve = Hauptgruppennummer; die chem. Eigenschaften von Ve beherrscht. Nur die Ve sind an chem. Reaktionen beteiligt. **Edelgase:** farblose Gase aus Einzelatomen, diamagnetisch, chem. fast nicht reaktionswill.
Übergangsmetalle: Nebengruppenelemente, chem. Eigenschaften hängen von den e der beiden äussersten Schalen ab, meistens paramagnetisch, ihre Verbindungen sind paramagnetisch und farbig
Alkalimetalle: Hauptgruppe I exkl H, Fr; ⇩ Entzünd.temp/Schmelz-/Sdpkt/Härte nimmt ab; Atommasse m/Heftigkeit d. Reaktion mit H_2O nimmt zu
2 Alkalimetall + 2 H_2O → 2 Alkali-OH + H_2 (Laugen = Alkalimetallhydroxide)
Erdalkalimetalle: Hauptgruppe II; ⇩ Atommasse/Heftigkeit d. Reaktion mit H_2O nimmt zu
Erdalkalimetall (x) + 2 H_2O → $x(OH)_2$ + H_2
Halogenide: Hauptgruppe VII; ⇩ Siedetemperatur/Dichte nimmt zu
Halogene + Metalle → Halogenide (exotherm); Abnahme Bind.bestreben von Cl zu I
Halogene + H → HalogenH ($H_2 + Cl_2 \rightarrow 2$ Hcl); Abnahme Bind.bestreben von F zu I
Alle wässrigen Halogenidlösungen leiten den elektrischen Storm.
Silberhalogenide: Silbersalzlösung ist ein Reagenz aus Chloride, Bromide und Iodide. Es entsteht ein Niederschlag des entsprechenden schwerlösl. Silberhalogenids (AgCl, AgBr, AgI...). Silberhalogenide sind lichtempfindliche Substanzen → fotochemische Reaktionen → AgCl, AgBr in Fotografie eingesetzt.

Atomgrösse (**Ionisierungsenergie** gerade umgekehrt)
Kation < Element < Anion



Bindungen

Ionen-Bindung

= Salze: die elektrostatische Anziehung hält die entgegengesetzt geladenen Ionen zusammen. Die gesamte Ladung der Kationen muss mit der gesamten Ladung der Anionen dem Betrag nach übereinstimmen.
Salze – Salzbildner: Ionenverbindungen aus Halgenionen + Metallionen → Salze; Reaktionen von Nichtmetallen + Metallen; auch Oxide und Sulfide sind Salze; Benennung: zuerst Metall + Stammsilbe Nichtmetall + id
Salze haben hohe Schmelztemperaturen → starke Anziehungskräfte im Gitter. Salzschmelzen und wässrige Salzlösungen leiten den Strom. Salzkristalle sind hart und spröde. Anziehungskräfte sind umso grösser, je geringer der Abstand zw. den Lad.schwerpkten (Kerne) und je grösser deren Ladung.

Ionisierungsenergie (Ionisationsenthalpie) I: Energie die nötig ist um 1 e⁻ aus der letzten Schale zu entfernen. Je näher die e⁻ am Atomkern, desto kleiner ihre Energie und desto mehr Energie muss für deren Abspaltung aufgewendet werden. A (g) – e⁻ = A⁺ (g) (Verlust eines e); (He = grösste Energie; bei Metallen grösser als bei Nichtmetallen) s. Kapitel Periodensystem

Elektronenaffinität E: Energie die nötig ist um 1 e⁻ aufzunehmen. A (g) + e⁻ = A⁻ (g) (Gewinn eines e⁻). Teilchen ab 3. Gruppe haben d-Orbital → Oktettregel aufgehoben

Gitterenergie ΔH_{Gitt}: Energie die freigesetzt wird, wenn aus isolierten Ionen ein Ionengitter entsteht. Um ein Ionengitter aufzulösen muss gegen die Anziehungskräfte Arbeit verrichtet werden, also Energie zugeführt werden.
$A^+ + B^-$ (beide als Gase) = A–B (fest)
ΔH_{Gitt} negativ: Energie die bei der Bildung des Kristalls frei wird
ΔH_{Gitt} positiv: Energie die zur Zerlegung des Kristalls aufgewendet wird
Ladung der Ionen ~ Gitterenergie (proportional) → hohe Ladung = hohe Gitterenergie
Grösser der Ionen ~ 1/Gitterenergie → kleine Ionen = grosse Gitterenergie

Born-Haber-Zyklus: $\Delta H_f^0 = \Delta H_{Sub} + \Delta H_{Diss} + \Delta H_{Ion} + \Delta H_{Ea} + \Delta H_{gitter}$

Nomenklatur von Ionenverbindungen

Oxid	O^{2-}	Hypochlorit	OCl^-	Chlorat	ClO_3^-	Carbonat	CO_3^{2-}
Sulfid	S^{2-}	Chlorat	ClO_3^-	Sulfat	SO_4^{2-}	Arsenat	AsO_4^{3-}
Nitrid	N^{3-}	Perchlorat	ClO_4^-	Sulfit	SO_3^{2-}	Oxalat	$C_2O_4^{2-}$
Peroxid	O^{2-}_2	Nitrat	NO_3^-	Phosphat	PO_4^{3-}	Permanganat	MnO_4^-
Hydroxid	OH^-	Nitrit	NO_2^-	Chromat	CrO_4^{2-}		
Cyanid	CN^-	Acetat	$CH_3CO_2^-$	Dichromat	$Cr_2O_7^{2-}$	Tetramethyl-ammonium	$N(CH_3)_4^+$
Amonium	NH_4^+	Phosphonium	PH_4^+	Oxonium	OH_3^+		

Kovalente Bindung: Atome teilen sich gemeinsam Elektronen (*Nichtmetalle*).

Zwei Atome können über mehr als ein gemeinsames e-Paar verfügen: **Mehrfachbindung**.

Anzahl der Bindungs-e = 2*Anz. H-Atome + 8*Anz. übrige Atome – Gesamtzahl der Ve

Polarisation: Eine rein kovalente Bindung gibt es nur zw Atomen des gleichen Elements. Sonst ist die Bindung eine polare kovalente Bindung (eine Bindung mit einem pos und einem neg Pol → partielle Ladungen).

Polarität: EN-Unterschied: je grösser, desto polarer

≈ 1 ➠ polare Bindung

< 1 ➠ kovalente Bindung

> 1 ➠ ionische Bindung

Dipolmoment μ: $\mu = q * d$ [D]; 1 D = $3.338 * 10^{-30}$ Cm

Elektronegativität: Mass für die Fähigkeit eines Atoms, die e in einem Molekül an sich zu ziehen. Eine polare kovalente Bindung ist immer stärker (energetisch günstiger) als eine unpolare Bindung zw den gleichen Atomen wäre. Differenz der EN zeigt das Ausmass der **Polarität** der kovalenten Bindung an. Kleine Diff. = weitgehend unpolare Bindung. Grössere Diff = polare Bindung, mit der partiell neg Ladung am Atom mit der grösseren EN.

EN nimmt von links nach rechts in einer Periode und von unten nach oben in einer Gruppe zu. Fr = elektropositivstes Element; F = elektronegativstes Element.

Metall-Atome geben gerne e ab → kleine EN; je kleiner ihre EN, umso grösser ihre Reaktivität gegenüber Nichtmetall-Atomen.

Nichtmetall-Atome tendieren zur Aufnahme von e, sind umso reaktiver, je höher ihre EN

Formalladung: Berechnung indem die Bindungselektronenpaare zu gleichen Teilen zw den gebundenen Atomen aufgeteilt werden und mit der Zahl der Ve verglichen wird, die es als neutrales Atom haben würde. Die Summe der Formalladungen aller Atome entspricht der Ladung des Gesamtteilchens. Die Ionenladung ist zusätzlich anzugeben. *In Lewis-Formeln sollten möglichst wenige Atome eine Formalladung haben und diese sollte möglichst klein sein. Atome, die aneinander gebunden sind, sollte keine Formalladung des gleichen Vorzeichens haben.*

Metallische Bindung: bei Metallen und Legierungen. Zahlreiche Atome sind zusammengefügt; jedes davon trägt mit einem oder mehreren Aussenelektronen zu einem „Elektronengas" (delokal. e^-) bei.

Metall + Schwefel → Sulfide	(exotherm, Energieabgabe)
Sulfide → Metall + Schwefel	(endotherm, Energieaufnahme)
Metall + O_2 ⇆ Metalloxide	(meist exotherm)
Nichtmetalloxide + Wasser ➔ sauere Lösungen	
Metalloxide + Wasser ➔ alkalische Lösungen	

Metalle, die grosses Bindungsbestreben zu O_2 haben = unedle Metalle; Rest Edelmetalle

Anziehungskräfte

Je grösser die Anziehungskräfte zwischen den Teilchen sind, desto höher die Siedetemperatur des Stoffes.

Van-der-Waals: schwache Anziehungskräfte zw. Edelgasatomen und unpolaren Molekülen. Dort herrscht eine nicht immer völlig symmetrische Verteilung der e^- in der Hülle (→ für kurze Zeit schwache Dipole; wirken auf die Hüllen benachbarter Teilchen ein und polarisieren die ebenfalls). Diese Kräfte nehmen mit zunehmender e-Zahl zu. Bei gleicher e-Zahl nehmen sie mit den Teilchenoberfläche zu.

H-Brücken: zw. den Partialladung + und – eines Nachbarmoleküls besteht eine starke WW. Die sich dadurch ergebenden grossen zw.molekularen Kräfte → H-Brücken. N O F + H; ⇨ Polarität/Stärke der H-Brücke nimmt zu; *bewirken hohe Siedetemp., Schmelztemp., Verdampfungs-, Schmelzenthalpien und Viskositäten*. Zur Spaltung einer H-Brücke ist eine viel kleinere Energie erforderlich als zur Spaltung einer Atombindung.

zB. H2O2 hat mehr Mögl. Für H-Brücken → höhere Siedepunkt

Viskosität: ein Mass für die Zähflüssigkeit einer Flüssigkeit → je höher die Viskosität, desto zähflüssiger. N*s/m2

Intermolekulare Anz.kräfte: *Dipol-Dipol-Kräfte* zw. Polaren Molekülen. Sie werden durch die elektrostatische WW zw. den neg und pos Pole der Dipole hervorgerufen.

Löslichkeit/Lösungen

= die max Stoffmenge, die bei gegebener Temp. und gegebenem Lösungsmittel unter Bildung eines stabilen Systems in einer bestimmten Menge der Lösung enthalten sein kann.

Faktoren: Gitterenergie, Solvationsenthalpie, Sovens-Solvens-WW, Temp./Druck, Struktur (eg. OH-Gruppen), Reaktivität (eg. gegenüber H^+), Temp: T ↑ → L↑ für Salze (meistens); L↓ für Gase; Druck: p↑ → L ↑ für Gase (Taucher), -H-Brücken

Gitterenergie wichtiger als Solvationsenthalpie: das Salz löst sich nicht im Wasser

Mehr H-Brücken zw kleinen Alkoholen und Wasser: bessere Löslichkeit

Sehr gut in H_2O löslich: Na-Salze, Acetat-Salze, Chlorate, NO_3^-, CH_3COO^-; *gut:* Li^+, Na^+, K^+

Praktisch nicht in Wasser löslich: Phosphate PO^{3-}_4, CO_3^{2-}, S^{2-}, OH^-

Solvatation: Verwendung anderer Lösungsmittel als Wasser

Wasser ist ein gutes Lösungsmittel für viele Salze!

Hydratisierte Ionen: gelöste Ionen sind von einer Hülle aus H_2O-Molekülen umgeben → Hydrathülle. Beim Lösen eines Salzes entstehen hydratisierte Ionen. zB Na^+ (aq), Cl^- (aq).

Alkalimetallhalogenide bilden *keine Hydrate*. *Ausnahme*: Li-Halogenide. *Grund*: Hydrathülle kann beim auskristallisieren nicht festgehalten werden. Aber: je kleiner ein Ion und je grösser seine Ladung, desto stärker werden die Dipolmoleküle des Wassers festgehalten. So lässt sich zB aus $AlCl_3*6H_2O$ (Hydrat) durch Erhitzen kein wasserfreies $AlCl_3$ herstellen.

Auch an *Dipolmoleküle* mit stark polaren Bindungen können sich Wassermoleküle anlagern. Aus diesem Grund sind viele molekulare Stoffe wasserlöslich zB. Zucker, Harnstoff.

Henry-Dalton-Gesetz: $c = K * p$ (c = Konzentration; K = Konstante; p = Partialdruck); nur von verdünnten Lösungen bei rel niedrigem Druck gut erfüllt

Le Chatelier Prinzip: Prinzip des kleinsten Zwanges: Ein im Gleichgewicht befindliches System weicht einem Zwang (Temp., Druck) aus. Es stellt sich ein neues Gleichgewicht ein.

Viele Lösungsvorgänge verlaufen exotherm! → Hydratationsenergie > Gitterenergie; Hydratationsminus Gitterenergie = Lösungswärme.

Gitterenergie >> Hydratationsenergie → Salze a.o. geringe Löslichkeit

Konzentration von Lösungen:

Konzentration: Menge eines gelösten Stoffes in einem bestimmten V einer Lösung

gesättigte Lösung: ihre Konz. entspricht der Löslichkeit des betreffenden Stoffes

Unpolare und plare Substanzen bilden i.A. keine Lösungen miteinander.

Massenanteil:	$w(X) = m(X) / m(\text{Lösung})$
Stoffmengenanteil:	$x(A) = n(A) / [n(A) + n(B) + n(C) + ...]$
Stoffmengenkonz.:	$c(X) = n(X) / V(\text{Lösung})$ [mol/L]; $n = c_1*V_1$; $c_2 = n/V_2 = (c_1*V_1)/V_2$
Volumen:	$V = m / d$; (d= Dichte)
Molalität:	$b = \text{mol gelöster Stoff} / \text{kg Lösungsmittel}$ ➠ $M = m/ b$
Massenkonzentration:	$\beta(X) = m(X) / V(\text{Lösung})$
Volumenkonz.:	$\sigma(X) = V(X) / V(\text{Lösung})$
Volumenanteil:	$\varphi(X) = V(A) / [V(A) + V(B) + V(C) + ...]$

[m = g, M = g/mol, n = mol, x = -, c = mol/L]

Raoult-Gesetz: Gesamtdampfdruck der Lösung: $p = p(A) + p(B)$

Partialdrücke von A und B: $p(A) = x(A) + p0(A)$; $p(B) = x(B) + p0(B)$

(p^0= Dampfdruck des reinen Stoffes)

Dampfdruck einer verdünnten Lsg. eines nichtflüchtigen Stoffes B im Lös.mittel A:

$p = x(A) + p^0(A)$; $x(A) + x(B) = 1$

$p = (1 – x(B)) * p^0(A)$

$= p^0(A) – x(B)* p^0(A)$

Siedepunktserhöhung: $\Delta T_S = E_S * b$; E_S = molale Siedepunktserhöhung; $\Delta T_S \sim c$

Gefrierpunktserniedrigung: $\Delta T_G = E_G * b$

Schmelz-/Gefrierpunkt: kann mit Salzen herabgesetzt werden. $CaCl_2$ besser geeignet als NaCl, da $CaCl_2$ aus 3 Teilen besteht, NaCl nur aus 2 → osmotischer Druck

Siedepunkt: wenn Druck P von Fl.keit auf Atmosphäre > als der Atmosphärendruck von aussen

Vakuum: erniedrigt den Siedepunkt.

Osmotischer Druck: $\pi * V = n*R*T$; π = osm. Druck = $c * R * T$

physiologische Kochsalz-Lösung: 0.95 NaCl in 100g H_2O

Elektrolyt: Stoff, dessen wässrige Lösung den elektrischen Strom besser leitet als Wasser (schwache E.: schwache Säuren u. H_2O: CH_3CO_2H, HNO_2, HF; starke E.: starke Säuren: $HClO_4$, $HClO_3$, HCl, HBr, HI, HNO_3, H_2SO_4)

Viele **Metallhydroxide** sind in Wasser schwerlöslich. Durch Bildung geeigneter Komplexe kann ihre Ausfällung verhindert werden. Hydroxide, die wie $Zn(OH)_2$ und $Al(OH)_3$ sowohl mit Säuren wie mit Basen in Lösung gehen können, nennt man **amphotere Hydroxide**.

Löslichkeitsprodukt

A_aX_x ⇆ $aA^{x+} + xX^{a-}$; **$L = c^a(A^{x+}) * c^x(X^{a-})$**: quantitative Aussage über die Lösl. einer Verbind.

Typ. Bsp.: bei 25°C lösen sich $7.8*10^{-5}$ mol Silberchromat in 1L Wasser. Wie gross ist das Löslichkeitsprodukt von Ag_2CrO_4?

Ag_2CrO_4 ⇆ $2 Ag^+ + CrO_4^{2-}$

Berechnung der Konzentration: $c(Ag^+) = 2 * c(CrO_4^{2-}) = 2 * 7.8*10^{-5}$ mol/L

Berechnung von L: $L = c^2(Ag^+)*c(CrO_4^{2-}) = (2*7.8*10^{-5})2 *7.8*10^{-5}$ $mol^3/L^3 = 1.9*10^2$ mol^3/L^3

Bem.: 1) Die Löslichkeit mancher Salze ist in Wasser grösser als nach den Löslichkeitspro dukten zu erwarten. 2) Salz-Effekt: der Zusatz eines anderen Elektrolyten kann die Löslichkeit eines Salzes erhöhen.

Fällungsreaktionen: das Produkt der Ionenkonzentrationen in der Lösung, so wie im Ausdruck des Löslichkeitsproduktes berechnet, ist das **Ionenprodukt** der Lösung.

Ionenprodukt < L:	die Lösung ist *nicht gesättigt*, weitere Substanz kann gelöst werden bis der Wert von L erreicht ist
Ionenprodukt = L:	die Lösung ist *gesättigt*, sie steht mit ungelöster Substanz im Gw
Ionenprodukt > L:	das Lösl.produkt ist überschritten, die Lös ist *übersättigt*, es herrscht kein Gw, es kommt zur *Fällung*, bis der Wert von L erreicht

geht um nichtlösliche Substanzen z.B. Silbernitrate Ag(NO3) +NaCl → AgCl (s)↓ + Na(NO3)

Kinetik (Aussagen über Geschwindigkeit einer Reaktion)

Reaktionskette kann nicht schneller sein als der langsamste Schritt.

Reaktionsgeschwindigkeit v: Konzentrationsabnahme eines Reaktanden oder Konzentrationszunahme eines Reaktionsproduktes; Mass für Konzentrationsänderung. Sie ist temperaturabhängig. **k** = Geschwindigkeitskonstante. $A_2 + X_2 \rightarrow 2 AX$: $v(AX) = dc (AX) / dt$

Reakt. 1. Ord: Bsp. $2 N_2O_5 \rightarrow 4 NO_2 + O_2$, $v(N_2O_5) = k * c(N_2O_5)$;

$v(A) = k * c(A)$; Zeitabhängigkeit: $c(A) = c_0(A) * e^{-kt}$; $t ½ = 1/k * \ln 2 = 0.693/k$

Reakt. 2. Ord: Bsp. $NO_2 + 2 HCl \rightarrow NO + H_2O + Cl_2$, $v(NO_2) = k * c(NO_2) * c(HCl)$

$v(A) = k * c^2(A) = k * c(A) * c(X)$;

Zeitabhängigkeit: $1/c(A) = k * t + 1/c_0(A)$; $t ½ = 1/(k * c_0(A))$

Arrhenius-Gleich.: $k = A * e^{-Ea/RT}$ (A=Konstante, E_a=Akt.energie, R=ideale Gaskonst, T=abs Temp)

$\ln k = \ln A – [E_a/(RT)] \rightarrow \ln (k_2/k_1) = (E_a/R)*[(1/T_1)-(1/T_2)]$

$\rightarrow \mathbf{E_a} = R*[(T_1*T_2)/(T_2-T_1)]*[\ln(k_2/k_1)]$

Katalysator: Stoff, dessen Anwesenheit die Geschwindigkeit einer Reaktion erhöht, ohne dabei verbraucht zu werden. Kann nach der Reaktion zurückerhalten werden. Er erniedrigt die Aktivierungsenergie einer Reaktion und erzielt so einer höhere Reaktionsgeschwindigkeit. Kann nur Reaktionen mit Δ G < 0 beschleunigen. Biologisch: Enzyme, Zersetzung von N_2O mit Chlor als Kat.: *$Cl_2 \rightarrow 2Cl$ (g)* dann *N_2O (g) + Cl (g) → N_2 (g) + ClO 2x*, dann *$2ClO \rightarrow Cl_2 + O_2$ Total: 2 N_2O (g) - (Cl_2) → $2N_2 + O_2$*

Unkatalysierte Reaktion: A + X → AX

Katalysierte Reaktion: A + Kat → A Kat oder A Kat + X → AX + Kat

homogene Katalyse: Kat in der gleichen Phase wie Reaktand anwesend z.B. N_2O-Zersetzung mit Cl_2 oder Au als Kat

heterogene Katalyse: Kat und Reaktanden liegen in verschieden Phasen vor. Kat i.d.R. fest und die R-Moleküle werden an seiner Oberfläche adsorbiert. z.B. Aktivkohle in Gasmasken, Reinigung Autoabgase 2 CO + 2 NO → (Pd) 2 CO_2 + N_2

Gleichgewichte

Chemisches Gleichgewicht: Zwei entgegengesetzte Vorgänge laufen gleich schnell ab. Aussagen über Konz.verhältnisse im Gleichgewichtszustand durch K feststellbar.

Allg. Formulierung des Massenwirkungsgesetzes: aA + eE ⇆ xX + zZ; Aussage über Richtung der Reaktion.

Gleichgewichtskonstante K_c: $K = [c^x(X) * c^z(Z)] / [c^a(A) * c^e(E)]$ K = [L/mol]; c = [mol/L]

Gleichgewichtskonstante K_p: $K = [p^x(X)*p^z(Z)] / [p^a(A)*p^e(E)]$; aA(g) + eE(g) ↔ xX (g) + zZ (g)

Reaktionsquotienten Q: $Q = [c^x(X) * c^z(Z)] / [c^a(A) * c^e(E)]$; Q ≠ K → kein Gleichgewicht

Q < K, Reaktion läuft von links nach rechts ab (endotherm, T+ gibt grösseres K)

Q = K, System befindet sich im Gleichgewicht (exotherm)

Q > K, Reaktion läuft von rechts nach links ab

Katalysator: Die Anwesenheit eines Kat hat keinerlei Einfluss auf das Gleichgewicht, da er die Hin- und Rückreaktion gleichermassen begünstigt.

Redox-Reaktionen

Oxidationsmittel (gewinnt e^-), **Reduktionsmittel** (gibt e^-) Bsp. $2 Fe^{3+} + S^{2-} \rightarrow 2 Fe^{2+} + S^-$

Oxidation: Erhöhung der Ox.zahl eines Atoms; Entzug von Elektronen

Reduktion: Verminderung der Ox.zahl eines Atoms; Gewinn von Elektronen

Oxidationszahlen: römische Zahlen; Regeln:

1) Ein einzelnes Atom oder ein Atom in einem Element hat die Ox.zahl Null.
2) Die Ox.zahl eines 1atomigen Ions = seiner Ionenladung.
3) Die Summe der Ox.zahlen aller Atome eines mehratomigen Ions = Ladung des Ions. Die Summe der Ox.zahlen aller Atome eines Moleküls (mehratomiges „Ion" mit Lad. Null) = Null.
4) Fluor hat in allen Verbindungen die Ox.zahl -I.
5) O, hat meistens die Ox.zahl -II. Ausnahme: wenn O-Atome miteinander verbunden sind: Peroxid-Ion $[O-O]^{2-}$ hat jedes O -I; Hyperoxid-Ion O^-_2 hat jedes O -½; im OF hat O +II.
6) H hat in Verbind. Mit Nichtmetallen die Ox.zahl +I. In Metallhydriden (z.B. LiH, MgH_2) -I.
7) In Verbindungen der Nichtmetalle ist die Ox.zahl des elektronegativeren Elements negativ und entspricht der Ionenladung, die für Ionenverbindungen dieses Elements gilt. Im PCl_3 hat Chlor z.B. -I.
8) Die höchstmögliche Ox.zahl eines Elements = Gruppennummer im PSE

Reaktion: 1) Die 2 Halbreaktionen festlegen (Red., Ox.) und *Ox.zahlen* bestimmen

2) Ladungsausgleich überprüfen:

pH < 7 (Überschuss an H^+) a) Elektronen b) Atome (Wasser) c) H^+

pH > 7 (Überschuss an OH^-) a) Elektr. b) Lad. (OH^-) c) Atome (Wasser)

3) *Angleichen*
4) Balancieren

Bsp pH < 7: säure-wässrige Lös., d.h. H+ für Ladungsausgleich brauchen

$Cr_2O_7^{2-}$ + H_2S	→ **Cr^{3+} + S**	
Cr_2*(VI)*O_7^{2-}*(-II)* + 6 e^- + 14 H^+	→ 2 Cr^{3+}*(IV)*	→ Red.
H_2S	→ S + 2 e^- + 2 H^+ *(3x)*	→ Ox.
$Cr_2O_7^{2-}$ + 3 H_2S + 8 H^+	→ 2 Cr^{3+} + 3 S + 7 H_2O	→ Total

Bsp pH > 7:

ClO_2^-	→ **ClO_2 + Cl^-**	
Cl*(III)*O_2^-	→ Cl*(IV)*O_2 + e^- *(4x)*	→ Ox.
Cl*(III)*O_2^- + 4 e^-	→ Cl^-*(-I)* + 4 OH^-	→ Red.
5 ClO_2^- + 2 H_2O	→ ClO_2 + Cl^- + 4 OH^-	→ Total

Oxide

1) $SO_2 + H_2O$	→ H_2SO	Oxid (SO_2) wird sauer (O + rechte Atome PSE)
2) Fe_2O_3 + 6 H^+	→ Fe^{3+} + 3 H_2O	
3) $CO_2 + H_2O$	→ H_2CO_3	
4) BaO + H_2O	→ $Ba(OH)_2$	Oxid wirkt basisch (O + linke Atome PSE)
5) $Na_2O + H_2O$	→ 2 NaOH	

Säure-Basen

Arrhenius: *Säure:* bildet in Wasser H+ (aq)-Ionen; *Base:* bildet in Wasser OH- (aq)-Ionen
Neutralisation: H^+ (aq) + OH^- (aq) → H_2O
Bronsted: *Säure:* Protonen-Donator; *Base:* Protonen-Akzeptor (hat ein nichtbind. E-Paar)
Neutralisation: H_3O^+ (aq) + OH^- (aq) → H_2O + H_2O
Lewis: *Säure:* e-Paar-Akz. (freies Orb), elektrophil; *Base:* e-Paar-Don., nukleophil, zB. BF_3

Säurestärke: EN/Säurestärke einer Periode: N < O < F; NH_3, H_2O, HF
Atomgrösse/Säurestärke einer Gruppe: P < S < Cl, PH_3 < H_2S < HCl
(Grund: je grösser desto schwächere kov. Bind. → gibt eher H^+ ab)
je mehr O desto saurer (Grund: mehrere polare Bindungen)
je schwächer Säure, desto kleiner K_s und umso grösser pK_s
S sauerer wie O; N baischer wie P

Weil NO_3^- negativ ist, kann es im gelösten Zustand mehr Protonen aufnehmen, d.h. je mehr NO_3^- , desto basischer.

Löslichkeit von Säuren: Ascorbinsäure in Wasser sehr gut löslich (H-Brücken). R-NH_2 (Ammoniak-Derivat) ist schwache Base, wird mit rel. starken Säure (H^+) reagieren. Vielfach in Medikamenten (z.B. Tamiflu) der Fall. Die meisten organischen Substanzen sind wasser*un*löslich.

Gleichgewicht: HA ⇋ H^+ + A^- K_s = ([H^+] [A^-]) / [HA]
Ionenprodukt des Wassers: Wasser dissoziiert in geringem Mass zu H^+ (aq) und OH^- (aq) Ionen. K_w = c(H^+) * c(OH^-) = 1.0*10^{-14} mol²/L² (bei 25°C)
2 H_2O ⇋ H_3O^+ + OH^-. Das Gleichgewicht liegt weitgehend auf der linken Seite. K sehr klein.
pH und pOH: pH = -lg c(H^+) [mol/L], pOH = - lg c(OH^-), pH + pOH = pK_w = -lg K_w = 14
pK_s und pK_b: pK_s = -log [K] pK_b = 14 – pK_s pK_s + pK_b = pK_w = 14 K_s = K_w / K_b
Bem.: Eine pH-Wert-Erniedrigung um eine Einheit bedeutet c(H^+) * 10.
Wird eine starke Säure in Wasser gelöst, so entspricht die Konzentration der H^+ (aq)-Ionen, der eingesetzten Konzentration der starken Säure. Der Anteil der H^+(aq) Ionen die vom Wasser stammen, kann dagegen vernachlässigt werden.

Säure-Base Neutralisation: Säure H^+; stellt leeres Orbital zur Verfügung A();
Base OH-; stellt 1 gefülltes Orbital zur Verfügung (..)B → A-B
Hx + NaOH → H_2O + Nax

Dissoziationsgrad α: starke Elektrolyte sind in wässriger Lösung vollständig dissoziert, schwache Elektrolyte sind unvollständig dissoziert, d.h. gelöste Moleküle stehen im Gleichgewicht mit Ionen. Dissoziation = Aufspaltung von Stoffen in Ionen. Der Dissoziationsgrad α eines schwachen Elektrolyten in wässriger Lösung ist der Bruchteil der gesamten Stoffmenge der Elektrolyten, der in Ionen dissoziiert ist.
Bsp. Dissoziationsgrad α von Essigsäure = Menge die dissoziiert / Gesamtstoffmenge = c($CH_3CO^-_2$) / c_o(CH_3CO_2H) = c($CH_3CO^-_2$) / [c(CH_3CO_2H) + c($CH_3CO^-_2$)]

Mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes lassen sich die **Konzentr. der Teilchenspezies** berechnen:
c_o: Mol Essigsäure pro Liter die in Wasser gelöst sind
x: Mol davon die dissoziieren → c_o – x : undissoziiert

Formel für Säuren mit K_s > 10^{-4}:
x^2 / c_o – x = K_s und x = c(H^+) = -½ K_s + (¼ K_s^2 + K_s*c_o)^{½}
Formel für schwache Säuren:
x = c(H^+) ≈ K_s*c_o und pH ≈ ½ (pK_s – log c_o)
Formel für Basen mit K_b >10^{-14}:
x^2 / (c_o – x) = K_b und x = c(OH^-) = -½ K_b + (¼ K_b^2 + K_b*c_o)^{½}
Formel für schwache Basen:
x = c(OH^-) ≈ (K_b*c_o)^{½} und pOH ≈ ½(pK_b – log c_o)

Henderson-Hasselbalch-Gleichung: pH = pK_s - lg*[c(HA) / c(A^-)]
Für eine Lösung, die eine schwache Säure und ihre konjugierte Base im Stoffmengenverhältnis 1:1 enthält, gilt immer: **pH = pK_s**
Bsp: 1M CH_3COOH, 1M CH_3COONa; pK_s = 4.742
Add: 0.01M HCl → pH = pK_s + log [(1-0.01)/(1+0.01)]
Add: 0.01M NaOH → pH = pK_s + log [(1+0.01)/(1-0.01)]

Metalloxide + Säure → Salze + Base
Salze schwacher Säuren und Basen: Anionen, die sich von schwachen Säuren ableiten verhalten sich in Lösung basisch. Kationen, die sich von schwachen Basen ableiten verhalten sich in Lösung sauer.

Bsp: 0.4 mol Anilin, 0.2 mol HCl in 1 L H2O, K_b Anilin = 4.3 x 10^{-10}
HCl dissoziiert vollständig in Wasser, da starke Säure. Übrig bleibt 0.2 mol AH und 0.2 mol Anilin. pK_b = -log(K_b), pK_b = -log(K_s), pK_b + pK_s = 14, pK_s = 4.633 = pH

Entstehung einer Lauge (=alkalische Lösung): freibewegl. Ionen müssen vorhand. sein
$Na_2O + H_2O$ ⇋ 2 NaOH
$O_2 + H_2O$ ⇋ 2 OH^-
H_2O ⇋ OH^- + H^+

Indikatoren: org. Farbstoffe, deren Farbe in Lösung vom pH-Wert abhängt. Rot → sauer; blau → basisch. Universalindikatoren = Indikatorgemische. Sind schwache Säuren.
Indikatorgleichgewicht: H Ind ⇋ H^+ + Ind^- [H^+] * [Ind^-] / [HInd] = K_s = 10^{-7} mol/L

Pufferlösung: Lösung, die einen definierten pH-Wert hat, der sich über längere Zeit konstant hält. Eine Pufferlösung enthält eine relative hohe Konzentration einer schwachen Säure und ihrer konjugierten Base. Für eine Lösung, die eine schwache Säure und ihre konj. Base im Stoffmengenverhältnis 1:1 enthält, gilt immer: pH = pKs. *Biologische Bedeutung:* Carbonatpuffer (H_2CO_3,HCO_3^-), Phosphatpuffer ($H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}) und Proteine im Blut. **Funktion:**
1) CH_3COO^- + H_3O^+ → CH_3COOH + H_2O
2) CH_3COOH + OH^- → CH_3COO^- + H_2O

Kapazität: abhängig von pH und Konzentration; pH = pKs → grosse Pufferwirkung; je grösser Konz. Von schw. Säuren + konj. Base, desto grösser Kapazität vom Puffer

	Säuren	Basen
hart	H^+	F^-
	Li^+, Na^+, K^+	H_2O, OH^-, O2-
	Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}	NH_3
	Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}	NO^-_3, CO^{2-}_3
	BF_3, Bcl_3, $AlCl_3$	SO^{2-}_4, $PO3^-_4$
mittel	Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}	Cl^-, Br^-
	Cu^{2+}, Zn^{2+}, Sn^{2+}	N^-_3, SCN^-
weich	Cu^+, Ag^+, Au^+	H^-, I^-, S^{2-}
	Pd^{2+}, Pt^{2+}	CO, CN^-, SCN^-
	Cd^{2+}, Hg^{2+}	PR_3

Säure		pKs
$HClO_4$	Perchlorsäure	-9
HCl	Chlorwasserstoff	-6
H_2SO_4	Schwefelsäure	-3
H_3O^+	Hydronium-Ion	-1,74
HNO_3	Salpetersäure	-1,32
$HClO_3$	Chlorsäure	0,0
HSO_4^-	Hydrogensulfat-Ion	1,92
H_2SO_3	Schweflige Säure	1,96
H_3PO_4	Phosphorsäure	1,96
$Fe(H_2O)_6^{3+}$	Hexaqua-Eisen(III)-Ion	2,2
HF	Fluorwasserstoff	3,14
HCOOH	Ameisensäure	3,7
CH_3COOH	Essigsäure	4,75
$Al(H_2O)_6^{3+}$	Hexaqua-Aluminium-Ion	4,9
(H_2CO_3)	Kohlensäure	6,46
H_2S	Schwefelwasserstoff	7,06
HSO_3^-	Hydrogensulfit-Ion	7,2
$H_2PO_4^-$	Dihydrogenphosphat-Ion	7,21
HClO	Unterchlorige Säure	7,25
NH_4^+	Ammonium-Ion	9,21
HCN	Blausäure	9,4
$Zn(H_2O)_6^{2+}$	Hexaqua-Zink-Ion	9,66
HCO_3^-	Hydrogencarbonat-Ion	10,40
H_2O_2	Wasserstoffperoxid	11,62
HPO_4^{2-}	Hydrogenphosphat-Ion	12,32
HS^-	Hydrogensulfid-Ion	12,9
H_2O	Wasser	15,74
OH^-	Hydroxid-Ion	24

Elektrochemie

Elektrische Masseinheiten:

Potenzial E:	Volt (V)
Stromstärke I:	Ampère (A)
Ladung:	Coulomb (C)
Widerstand R:	Ohm (Ω)
Leitfähigkeit:	Siemens (S)

Beziehungen zwischen elektrischen Masseinheiten:
1 A = 1 C/s; 1 Ω = 1 V/A; 1 S = 1$Ω^{-1}$; 1 J = 1 VC

Elektrolyse: Eine Reaktion, die durch elektr. Strom bewirkt wird. Anionen (-) → Anode (+); Kationen (+) → Katode (-). Bei der Elektrolyse läuft der umgekehrte chemische Prozess ab (als bei einer galvanischen Zelle), dazu muss dem Potential der Zelle ein äusseres Potential entgegengesetzt werden, das mind. so gross ist, wie die elektromot.Kraft der Zelle.

Faraday Gesetz: m = (M/Z) * (L/F)
(m: abgeschiedene Masse, L: Elektrizitätsmenge, M/Z: molare Äquivalenzmasse)
Faraday-Konstante: F = 96485 C/mol = 6.022*$10^{23}$$mol^{-1}$*1.6022*$10^{-19}$ C = Avogadrozahl mit Elementarladung
Elektrizitätsmenge L (in C): L = I * t (Stromstärke I (in A) ; Zeit t (in s))
Elektromotorische Kraft (EMK) = das elektrische Potential einer galvanischen Zelle.
Freie Reaktionsenthalpie: **ΔG = -nFΔE** = -nFΔE^0 + RT*ln(Q) **= ΔH – TΔS**; W = LΔE; (n: Anzahl Elektronen, F: Faraday Konst., E: elektromot. Kraft. Damit ΔG<0 muss ΔE>0 sein)
Elektrodenpotentiale: Je positiver / negativer das zugehörige Normalpotential, desto stärker oxidierend / reduzierend wirkt es.
Konzentrationsabhängigkeit des Potentials: **ΔG = ΔG^0 + RT*ln(Q)**
Q = [a^x(x) * a^z(Z)] / [a^a(A) * a^e(E)] für aA + eE → xX + zZ
Nernst-Gleichung: Mit der Nernst-Gleichung kann die EMK einer beliebigen Zelle berechnet werden, wenn die beteiligten Stoffe nicht in ihren Standardzuständen vorliegen.
Allg. Formel: ΔE = ΔE^0 – RT*ln(K) / uF = ΔE^0 – (2.303 RT / nF) log K
Nernst Gleichung für Halbreaktionen bei 25°C: E = E° + (0.0592/n) log ([Ox] / [Red]) [V]. Für [Ox] und [Red] die Aktivitäten der beteiligten Spezies einsetzen.
Formel für die Halbreaktion eines beliebigen Metalls:
E ≈ E° + (0.0592 / n) log c(M^{n+})(mol*L^{-1}) [V]
Reduktionspotentiale an denen H^+ Ionen mitwirken sind pH abhängig, diese Tatsache kann zur pH-Wertmessung ausgenutzt werden → potentiometrische pH-Bestimmung, pH-Meter.

Galvanische Zelle = Eine Zelle, die als elektrische Stromquelle dient. **z.B. Nervenzelle**
Die Reaktion von Zink-Metall mit Kupfer II Ionen in wässriger Lösung ist ein Beispiel für eine spontane Reaktion, bei der Elektronen übertragen werden. Diese Reaktion kann ausgenützt werden um einen elektrischen Strom zu erzeugen: **Daniell-Element:**

Zn (s)	→ Zn^{2+} + 2e^-	(Halbreaktion 1)
2e^- + Cu^{2+} (aq)	→ Cu (s)	(Halbreaktion 2)
Zn (s) + Cu^{2+} (aq)	→Zn^{2+} (aq) + Cu (s)	(Gesamtreaktion)

Die Halbzelle auf der linken Seite besteht aus einer Zink Elektrode, die in einer ZnSO4 Lösung taucht. Die rechte Halbzelle besteht aus einer Kupfer-Elektrode in einer CuSO4 Lösung. Die beiden Halbzellen sind durch eine poröse Wand getrennt (verhindert Vermischung der Lösungen, ermöglicht Durchtritt von Ionen). Wenn die beiden Elektroden über einen Draht verbunden werden, fliessen e- von der Zink-Metall Elektrode zur Kupfer-Elektrode. An der Zink-Elektrode wird Zink-Metall zu Zink-Ionen oxidiert. Die dabei entstehenden e- verlassen die galvanische Zelle durch diese Elektrode, die auch Anode genannt wird. An der Kupfer Elektrode bewirken diese e- die Reduktion von Kupfer II Ionen zu Kupfer Metall.
Praktischer Gebrauch von Galvanischen-Zellen: Blei-Akku., Leclanché-Element, Ni-Cd-Zelle, Zn-HgO-Zelle. Als Taschenlampenbatterien benutzt man sogenannte Trockenelemente.
Das **Leclanché-Element** besteht aus einem als Anode wirkenden Zinkbehälter, der mit einer feuchten Paste aus Ammoniumchlorid und Zinkchlorid gefüllt ist. Als Kathode dient ein Graphitstab der mit Mangan (IV)-oxid umhüllt ist. (1.25 bis 1.5 V.) Einheit: Volt = Joule/Coulomb

Anode:	Zn	→ Zn^{2+} + 2e^-
Kathode:	2e^- + 2 MnO_2 + 2 NH^+_4	→ Mn_2O_3 * H_2O + 2 NH_3

Nickel-Cadmium-Zelle kann ebenfalls wieder geladen werden (wie Blei-Akku). Potential von ca 1.4 V.

An.:	Cd (s) + 2 OH^-	→ $Cd(OH)_2$ (s) + 2e^-
Kat.:	e^- + NiOOH (s) + H_2O	→ $Ni(OH)_2$ (s) + OH^-

Zn-HgO-Zelle:

An.:	Zn + 2 OH^-	→ $Zn(OH)_2$ + 2e^-
Kat.:	2e^- + HgO + H_2O	→ Hg + 2 OH^-

Komplexverbindungen

Ein **Komplex** besteht aus einem Metall-Ion oder -Atom als **Zentralatom**, an welches mehrer Moleküle oder Ionen, die **Liganden**, angelagert sind. M + L ⇋ M-L; M2+ oder 3+ oder...
Ein freier Ligand verfügt über mind. ein Elektronenpaar, das er dem Zentralatom zur Verfügung stellen kann. An der Bindungen in Komplexen der Übergangsmetalle sind **d-Orbitale** des Zentralatoms beteiligt. Die Übergangsmetalle u. 3.+4. Hauptgruppe haben grosse Tendenz zur Komplexbildung; Alkali- und Erdalkalimetalle weniger. Hydratisierte Kationen in wässriger Lösung sind in der Regel als Komplexverbindungen anzusehen. Bildung und Zerfall eines Komplexes verlaufen stufenweise.
Bsp. für Komplexbildung: Fe^{2+} + 6 CN^- → $[Fe(CN)_6]^{4-}$
Bsp. für Komplexe: $[Ag(NH_3)_2]^+$, $[Zn(OH)_4]^{2-}$, $[Cu(OH_2)_2]^{2+}$
Metallatom/-ion = Zentralatom = Lewis-Säure (Ligand = Base: Gibt EEP)
Ladung: eines Komplexes ergibt sich aus der Ladung der einzelnen Liganden
Stabilität: stabilste Komplexe aus Metall-Ionen mit hoher pos. Lad und kl. Ionenradien. Durch Komplexbildung kann in manchen Fällen ein Metall in einer sonst unbekannten oder seltenen Ox.stufe stabilisiert werden. zB. Komplexe mit Co(III). Komplexbild. kann auch ein Metall daran hindern zu disprotonieren.
Koordinationszahl: von 2-12 bekannt; meistens 2, 4, oder 6; 6 am häufigsten → Oktaeder (alle 6 Bindungen gleichwertig); 4 → tetraedrisch (häufiger) [zB. Be(II), Al(III), Ni(0), Cu(I), Ag(i), Zn(ii), (Cd(II),

Hg(II)] oder quadratisch-planar [zB. Pd(II), Pt(II), Au(III), Ni(II), Cu(II)]; 2 → linear [zB. Cu(i), Ag(I), Au(I), Hg(II)]

Komplexbildungskonstanten: immer gross, Gleichgewicht rechts

Einzähnige Liganden: können mit ZA jeweils nur eine Bindung eingehen.

Chelatkomplex: Zweizähnige Liganden (zB Carbonat-Ion, Oxalat-Ion, Ethylendiamin) bilden mit dem ZA ringförmige Strukturen. Bevorzugt 5-oder 6gliedrige Ringe. Stabiler als Komplexe von einzähnigen Liganden (zB. EDTA, kann mit Ca-Ion Komplex bilden). Die Häm-Gruppe im Hämoglobin ist ein Chelatkomplex des Fe2+-Ions und das Chlorophyll einer des Mg2+-Ions.

Wie kann ein Chelatbildner andocken? 1) N-O$^-$ 2) S-O$^-$ 3) N-S

Farben

Viele Komplexverbindungen von Übergangsmetallen sind farbig. zB

$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	gelb
$[Co(NH_3)_5(OH_2)]^{3+}$	rosa
$[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$	violett
$[Co(OH_2)_6]^{3+}$	lila
$[Co(NH_3)_4Cl_2]^{+}$	eine viollete und eine grüne Form

CrF_6^{3-} grün; $Cr(H_2O)_6^{3-}$ violett; $Cr(CN)_6^{3-}$ gelb (immer Cr^{3+})

Elektromagnetisches Spektrum: Übergangsmetallkomplex wird angeregt (höheres Orb.)

Farbe von Edelsteinen: ist auf Verunreinigung mit Übergangsmetall-Ionen zurückzuführen. **Rubin:** einzelne Al-Atome in farblosem Korund (Al2O3) durch Chrom ersetzt. **Anethyst:** durch Mangan. **Topas:** Eisen.

Welche können Licht absorbieren und sind somit farbig? (1. Übergangsreihe)

Co^{2+} ⇋ 3 d^7: können e$^-$ aus nied. gelegenen d-Orbitalen aufgenom. werden → farbig

Al^{3+} ⇋ - : d-Orbitale leer ➠ farblos

Zn^{2+} ⇋ 3 d^{10}: d-Orbitale voll besetzt ➠ farblos

Braucht man d-Orbitale für Farbe? Nein, die Energieunterschiede der Teilchen müssen stimmen. Farbe verknüpft mit Energieunterschiede. ➠ E-unterschied von 400-700! – leeres und gefülltes Orbital. Farbe ist abhängig vom Energielevel des Donors/Ligand.

Magnetische Eigenschaften

paramagnetisch	=	mind. 1 ungepaartes e$^-$
diamagnetisch	=	alles gepaarte e$^-$ (heben sich auf) z B. Sc^{3+}
isoelektronisch	=	Teilchen mit gleicher Elektornenkonfig. = gleiche Anzahl e$^-$ aber unterschiedl. Protonenzahl ≠ isoenergetisch z.B. He, H^+, Li^{2+}

Verbrennung

Reaktion irgend einer Substanz mit O2 zu CO2 und H2O ⇋ zu 95% exotherm!

ATP + H_2O ⇋ ADP + Pi ΔH = -30.5 kJ/mol

(1) Glucose + Pi ⇋ glucose-6-phosphate + H_2O

(2) ATP + H_2O ⇋ ADP + Pi (Pi = $H_2PO_4^-$)

Bsp. $C_6H_{12}O_6$ + 6 CO_2 ⇋ 6 CO_2 + 6 H_2O

sum: ATP + glucose ⇋ ADP + glucose-6-phosphate (exotherm)

Bsp: $C_7H_6O_3$ CO_2 + 3 H_2O ΔH = -3000KJ/mol Salicylsäure: 138g/mol

3000 KJ/mol / 138 g/mol = 21.739 KJ/g

Verbrennung Traubenzucker in Bombenkalorimeter:

Wärmemenge: Q= C* (T_2-T_1) [kJ]

$C_6H_{12}O_6$ (s) + 6 CO_2 (g) ⇋ 6 CO_2 (g) + 6H_2O (l)

Wärmekapazität: 2.21 KJ/Grad(K) Gesamt: 7.23KJ/K

Anfangstemp: T_1=19C° nach Verbrennung: T_2=25,5C°

Q=47 KJ * 180 g/mol / 3 g = 2.82 * 10^3KJ/mol

Gase

Druck: Pa = 1N / 1m^2; 1bar = 10^5 Pa

1 atm = 101.325 kPa = 0.101325 Mpa = 1.01325 bar = 1013.25 mbar = 760 Torr

Normbedingung: T = 273.15 K (0°C); p = 101.325 kPa

Molvolumen eines Gases unter Normbedingungen: V_m = 22.414 L/mol

Dichte: d = M / V

Avogadro: Gleiche V beliebiger Gase enthalten bei gleicher Temp. und gleichem Druck die gleiche Anzahl Moleküle

Ideales Gasgesetz: p * V= n * R * T; R = 8.3145 J/(mol*K); T in Kelvin; n = m / M

Boyle-Mariotte-Gesetz: pV = const. oder $p_1V_1 = p_2V_2$, wenn n, T = const.

Gay-Lussac-Gesetz: V = kT oder $V_1T_2 = V_2T_1$, wenn n, p = const.

p = k'T oder $p_1T_2 = p_2T_1$, wenn n, V = const.; k, k' = Prop.konst.; T in Kelvin

Dalton-Gesetz der Partialdrücke: In Gemischen von Gasen, die nicht miteinander reagieren, setzt sich der Gesamtdruck p aus den Partialdrücken der einzelnen Komponenten A, B, C....zusammen

p = p(A) + p(B) + p(C) +...

Stoffmengenanteil von A: x(A) = [n(A) / [n(A)+ n(B)]]

Partialdruck von A: p(A) = [n(A) / [n(A)+ n(B)]] * p = x(A) * p

Summe der Stoffmengenanteile von A: x(A) + x(B) = 1

Mittlere Geschw. gasförmiger Teilchen: v = √[(3RT)/ M]

Bei Druckerhöhung und /oder Temperaturerniedrigung weichen die Gase immer mehr von ihrem idealen Verhalten ab und werden schliesslich flüssig!

Umwelchemie

OZON: O_3 starkes Oxidationsmittel (stärker als O_2) (kann e$^-$ aufnehmen), diamagnetisch, gewinkelt, Absorbiert kurzwellige, energiereiche Strahlung im Bereich zw. 200 und 310nm, Ozon ist die einzige Substanz, die Strahlung in diesem Bereich stark absorbiert □ ohne Ozon kann die Strahlung bis auf die Erdoberfläche dringen □ Flora und Fauna †. Ozon als Schutzschild unentbehrlich, sonst Schädigung der DNA durch UV.

O_2 (g)	→	O (g) + O (g)	Spaltung O_2 endotherm
O (g) + O_2 (g)	→	O_3 (g)	Bildung O_3 exotherm
O_3 (g) + hν	→	O_2 (g) + O (g)	Spaltung O_3 durch Strahlung
O (g) + O (g)	→	O_2 (g)	Bildung O_2 exotherm

Ozonbildung: in Troposphäre: Durch NO_2, welches tags durch hν des S-lichts in NO + O zerfällt, wobei O + O_2 zu O_3 reagiert. NO_2 – hν → NO + O; O + O_2 → O_3

Ozonabbau: nachts, in Städten, da NO ständig nachgeliefert wird. NO + O_3 → NO_2 + O_2

Ozonzerstörung:

O_3 (g) + NO (g)	→	NO_2 (g) + O_2 (g)	**Abbau O_3 zu O_2 + O durch NO katalysiert**,
NO_2 (g) + O (g)	→	NO (g) + O_2 (g)	erzeugt durch unvollst. Verbrenn. v. Benzin
O_3 (g) + O (g)	→	2 O_2 (g)	

O_3 (g) + Cl• (g)	→	ClO (g) + O_2 (g)	**Abbau O_3 zu O_2 + O durch Cl• katalysiert**
ClO (g) + O (g)	→	Cl (g) + O_2 (g)	
O_3 (g) + O (g)	→	2 O_2 (g)	

Durch **FCKW** ($CFCl_3$, CF_2Cl_2) und **CKW** (CH_3Cl, $ClHC{=}CCl_2$ H_3C-Cl_3), welche in die Atmosphäre gelangen, wo durch UV-Strahlung Cl• abgespalten werden. Diese Cl-Atome katalysieren den Abbau von Ozon. Cl-Cl und O-O werden im UV-Licht gespalten.

CF_xCl_{4-x}	→	CF_xCl_{3-x} (g) + Cl•	
Cl• (g) + O_3 (g)	→	ClO• (g) + O_2 (g) 2x	
2 ClO• (g)	→	Cl_2O_2 (g)	Katalytischer Abbau durch Cl_2O_2 (Kat.)
Cl_2O_2(g) + hν	→	ClO_2• + Cl•	Entstehung des Ozonlochs
ClO_2•	→	O_2(g) + Cl•	
2 O_3	→	3 O_2	

Infos: Durch Verbrennung bei hohen Temperaturen in Motoren bildet sich NO, NO_2 eher bei niedrigeren Temperatur. NO fungiert als Katalysator bei der Abbaureaktion.

ClO + NO_2 → $ClONO_2$ (Salpetersäurederivat)

ClO und NO_2 können miteinander reagieren: ClO + NO_2 ⇋ $ClONO_2$

aber trotzdem Problem der O_3-Zerstörung: Reaktion mit HCl mögl.:

$ClONO_2$ + HCl ⇋ Cl_2 + HNO_3

Cl_2 + hv ⇋ 2Cl•

Bem.: Natur erzeugt Stickoxide oder Cl in kleinen Mengen (genügen, um O3 zu zerstören!)

STICKSTOFFZYKLUS: N_2 (g) + O_2 (g) → 2NO (g)

2NO (g) + O_2 (g) → $2NO_2$ (g)

$3NO_2$ (g) + H_2O (g) → $2HNO_3$ (l) + NO (g)

Katalysatoren: CF_2Cl_2/$CFCl_3$ ist ein bessere Kat. als $CHCl_3$ ➠ zerfallen leichter (wegen EN!); F extrem EN, kann nicht an anderes F binden ➠ Anziehung an andere Teilchen ➠ Molekül freier beweglich ➠ bringt Cl „hoch".

CF_2Cl_2 + hν ⇋ •CF_2Cl + Cl•

$CFCl_3$ + hν ⇋ •$CFCl_2$ + Cl•

Wäre I_2 ein Katalysator für die Zerstörung von Ozon?

Ja. Cl, F, I O + O_3 → 2 O_2

I_2 → 2 I

I• + O• → IO

IO + O_3 → I• + 2 O_2

Wäre I_2 (praktisch gesehen) ein Kat. für die Zersetz. von Ozon in der Stratosphäre? Nein, Joddämpfe bleiben in der Atmosphäre.

N_2O_4 als Kat.? Nein, zuerst N_2O_4 zu (Photochemie hν) 2 NO_2

Zerstörung von O_3 (stark) endo- oder exotherm? Nicht stark endotherm (braucht Kat.)

Beseitigung von CO = Reinigung der Atmosphäre

O_3 + hv ⇋ O_2 + O* O* = angeregtes Sauerstoffatom

O* + H_2O ⇋ 2•OH

•OH + CO ⇋ H• + CO_2

•OH + RH ⇋ R• + H_2O R = Alkyl-Rest (z.B. CH_3-CH_2-)

•H + O_2 ⇋ H-O-O•

•R + O_2 ⇋ R-O-O•

HO-O• + NO ⇋ NO_2 + •OH Ox. von NO zu NO_2 ➠

RO-O• + NO ⇋ NO_2 + •OR vermehrte Ozonbildung

CH_3-CH_2-O• + O_2 ⇋ HO_2• + H_3C-CHO (Acetaldehyd)

SAURER REGEN: **SO_2** durch Verbrennung von Kohle, Erdöl und Aufarbeitung von Erzen. Natürlich durch Oxidationsprozesse in Sümpfen, Ozeanen, Vulkanen) SO_2 sehr schädlich.

Saurer Regen: durch H_2SO_3, H_2SO_4 und auch HNO_3; verursacht Baumsterben und zerstört Denkmäler (Auswaschen von Kalk und Sandstein). Mit Wasser bildet SO_2 schweflige Säure, welche durch Luft-O_2 zu H_2SO_4 oxidiert wird!

2 ZnS(f) + 3 O_2(g) → 2 ZnO(f) + 2 SO_2 (g) ➠ SO_2+ ½ O_2 → SO_3 Redox, **Rösten v. Erz**

SO_2 (g) + H_2O (fl) → H_2SO_3 (aq) ; 2 H_2SO_3 + O_2 → 2 H_2SO_4 (Ohne O_2 keine H_2SO_4)

SCHWEFEL

Oxidationsmittel: SO_2, H_2SO_3 und Sulfite, SO_3 ist starkes Oxmittel

Reduktionsmittel: Sulfite zu Sulfat SO_3^{2-}(aq) + O_2 → 2 SO_4^{2-} / Cl-S-S-Cl ist Ox-Mittel!

Verbrennung:

2 ZnS + 3 O_2	→	2 SO_2 + 2 ZnO	(Anorg.)
SO_2 + H_2O	→	H_2SO_3	(sauer)
SO_2 + ½ O_2	→	SO_3	(Org.)
SO_3 + H_2O	→	H_2SO_4	(Schwefelsäure, noch sauerer)

„Abfangen/Reinigen" des SO_2 durch Kalk-Staub ($CaCO_3$):

$CaCO_3$ (f) → CaO (s) + CO_2 dann 2 CaO + 2 SO_2 + O_2 → 2 $CaSO_4$ (Ca-sulfit, Gips)

Entfernen von SO_2 aus Rauchgas:

5 SO_3^{2-} (aq) + 2 MnO_4^- + 6 H^+(aq) → 5 SO_4^{2-} + 2 Mn^{2+} (aq) + 3 H_2O

Schwefeloxide: 2 SO_2 (g) + O_2 → s SO_3 ΔH = -198 kJ/mol bei 400-700° Kat. V, Pt

SO_3, $(SO_3)_3$ Ringförmig, Polyschwefelsäure OH-$(SO_3)_n$-H immer mit n * S^{2+} Red. Mittel!

S_8 + 8 SO_3^{2-} → S_2O^{3-}

Thionylchlorid: $SOCl_2$; Synthese: SO_2 (g) + PCl_5 (s) → $SOCl_2$ (l) + $POCl_3$ (l)

Bsp. für Chlorierung: CH_3COOH (l) + $SOCl_2$ (l) → CH_3COCl (l) + SO_2 (g) + HCl (g)

Hydrolyse: $SOCl_2$ (l) + H_2O → SO_2 (g) + 2 HCl (g)

SMOG: organ Teile durch Ox-Prozesse entstanden, schweben in Luft, absorbieren UV-Licht → braune Luft. Autoauspuff: RCOOR, RCOH, RCOOH (Verbrennungsprodukte) mögl. Rkt: KW und Aldehyd reagieren mit O_2 und NO_2 zu Peroxiden (brennbar)

R-H + •O-O• → R• H• •O-O•

R• + CO → R-C•=O

R- •C=O + {H-O-O A-H} → R-C=OH (Aldehyd)

TREIBHAUSEFFEKT: CO_2-Konz. durch Industrie und Verkehr gestiegen in Atmosphäre → Temp↑. Sonne strahlt auf Erde mit 0.3-2 µm. Treibhausgase CO_2, H_2O, CH_4 absorbieren Infrarot (IR 5-50µm) und reflektieren die Wärme zur Erdoberfläche zurück.

Wüste: Nachts kalt, weil es kein Wasser in der Luft hat, welches die IR-Wärmestrahlung des heissen Bodens reflektieren könnte. Energie geht weg → Kälte.

Alltagschemie

Versch. Ox.stufen – versch. Toxizität: hat mit Labilität (Beweglichkeit) zu tun → Gift kann an mehreren Stellen negatives bewirken („rumhüpfen"); wenn mit EDTA umhüllt, kann zB toxisches Cu^{2+} nicht reagieren/nichts neg bewirken; je labiler, desto gefährlicher

BLUT, HÄM, PUFFER: pH = ca. 7,4 durch **Puffer**

H_2CO_3 / HCO_3^- [H_2CO_3 ↔ CO_2 + H_2O; H_2CO_3 ↔ H^++ HCO_3^-] und

$H_2PO_4^-$ / HPO_4^{2-}. CO_3^{2-} ist nicht vorhanden, zu starke Base.

Puffer [HA] = [B^-] Puffer am besten, wenn pH = pKs.

Hyperventilation: Mehr CO_2 wird ausgeat. + mehr O_2 an Hämoglobin → höherer pH [H^+]↑. H^+ + HCO_3^- → H_2O + CO_2

Hämoglogin: O_2 Transport im Blut. CO kann eine 200x stärkere Bindung als O_2 mit Fe^{2+} eingehen, Affinität von Fe^{2+} zu CO aufgrund Dipol stärker als die zu O_2 → geringe Menge CO kann beachtlichen Teil des Hämoglobins im Blut für den Sauerstofftransport blockieren. Die Hämgruppe ist ein oktaedrischer

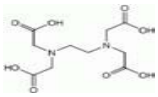
Chelatkomplex des Fe^{2+}mit Porphyrin als 4 zähniger Chelatligand und einem 5. Liganden (AS des Proteins). An die 6. Stelle tritt O_2< CO < $^-$CN als letzter Ligand. $Fe^{II+} + O_2 \rightarrow Fe^{III+}$ (O_2 wird zu Superoxid O_2^{2-}). Fe^{3+} ist d^2sp^3 hybridisiert → frei für Liganden. $HbH^+ + O_2 \rightarrow H^+ + Hb(O_2)$, Hb = Hämoglobin

CN^-(Cyanid)/CO kann Fe im Hämoglobin gut binden (s. K!!) ➠ Komplexe, die stabiler als Oxyhämoglobin sind ➠ zu wenig Fe im Blut ➠ Hämoglobin-Mangel ➠ CN^- und CO wirken extrem toxisch! Wobei CO besser an Fe gebunden wird als CN^- (wegen N aus Atemluft...) Geringe Menge CO kann beachtlichen Teil des Hämoglobins im Blut für den Sauerstofftransport blockieren. $Fe^{3+} + 6\ CN^- \leftrightharpoons Fe(CN)_6^{3-}$ K=10^{42}

KOMPLEXIERUNG/EDTA (Ethylendiamin-tert-acetat)**:** Komplexbildner biol. wichtig, um überschüssige Metall(-kationen) aus dem Körper herauszuholen. Max. 6 zähniger Chelatligand (4x Carboxy-O^- und 2 N-lonepair) zur Komplexbildung von M^{2+}, M^{3+}. Mit Ca^{2+} sehr stabile Komplexe. Für Cu^{2+}-Komplexierung (auch S geeignet). Co^{3+} braucht 6Lig → Co(EDTA)

Komplexiert besser als... Grund: Abnahme der Ionenradien und somit Zunahme der Zentralladung → stärkere Metall-Ligand-Bindungen

Ca^{2+}> Mg^{2+}> Mn^{2+}> Fe^{2+} > Co^{2+}> Ni^{2+}> Cu^{2+}> Zn^{2+} >Pt^{2+} mit EDTA



→ *Anwendung beim Waschmittel*

Wieso ist EDTA ein Antidote für Cyanid?

$2\ Co^{2+} + 4\ EDTA \rightarrow Co_2EDTA$ K = $2*10^{16}$

Co^{2+} (aq) + 6 CN^- (aq) → $Co(CN)_6^{4-}$ (aq) K = $1.2*10^{19}$

Chelatbilder im Salatdressing → Bindung von Verunreinigungen im Öl

Bleivergiftung: Einnahme von Na_2[CaEDTA]-Pillen verordnet. EDTA bildet mit Blei einen wasserlöslichen Chelatkomplex, der durch das Urin ausgeschieden wird. Allg. um Blei etc. aus dem Körper zu komplexieren brauchen wir x-fach stärkere Komplexbildner als Bakt.(etc.), aber: nur so stark, dass sie Eisen nicht auch komplexieren .

Metallkomplexe: B<N<P; P komplexiert Hg2+ am besten

Mikroorganismen: wollen mit hochwirksamen, chelatbildenden Liganden unser Eisen entziehen. unser Körper hält Eisen ebenfalls durch starke Komplexierung fest wissenschaftliche Untersuche: bei erhöhter Temperatur Chelatbildung der Bakterien unterdrückt ➠ Erklärung für Fieberschübe: Körper erhöht Temperatur um „Bakterien angriff“ zu hemmen

Eisen-overload: Chelatbildner funktioniert nicht: Fe^{3+}-$OH_2 \leftrightharpoons$ Fe-O-H (schwer löslich) + H^+
➠ Eisen als Niederschlag ausgeschieden ➠ Schmerzen ➠ Arzt: Mittel, das Fe-O-H löst!

Eisen-Mangel: Eisen zu sich nehmen, durch Chelatkomplexe das Eisen binden. Mikroorganismen: Sektretion eines Eisen-bindenden-Komplexes (=Siderophore). Dieser formt einen stabilen Komplex mit Fe^{3+} (Ferrichrom).

Platin: Arznei gegen Krebs (cis), trans ist giftig, bildet Komplexe ➠ zerstört DNS + Zellen

Porphyrin-Ring: Grundkörper von Häm (Fe), Chlorophyll (Mg) ➠ als „chillierende“ Liganden

Vitamin B12: besteht aus Porphyrin-ähnlicher Struktur: Co im Zentrum ➠ ebenfalls „chillierend“ cis-Cl_2-Pt-$(NH_3)_2$ ➠ giftig ; trans-Cl_2-Pt-$(NH_3)_2$ ➠ extrem giftig

cis-Form: Arzneimittel gegen Krebs an Hoden, Eierstöcken, Prostata u.a. Organen ➠

Hemmung der Zellteilung bei Bakterien

Bem: 10l Wasser/Tag konsumieren (➠ häufiger Toilettengang), da Arzneimittel giftig trans-Form nicht geeignet: zu toxisch!!

X-Ray: Pt-Komplex: zerstört Struktur der DNA: auf Grund Kinetik mögl., dass nur wenige gesunde Zellen zerstört werden

„Phosphortransfer auf Mg ADP“: Phosphat als zweizähniger Ligand zu Mg ; Templat (Organisator) durch Komplexierung des Mg ➠ führt versch. Komponenten zus. ➠ Reaktionen

WASCHMITTEL

Seife: Na^+ oder K^+ Salze höherer Fettsäuren diss. in Wasser. Die Seifenanionen bestehen aus einer langen hydrophoben KWS Kette und einem polaren, hydrophilen Kopf. Apolarer + polarer (geladener) Teil.

Inhalt: Komplexbildner 30-40% (früher Phosphate), Bleichmittel 20-30% (Bsp. H-O-Cl, Ox.mittel), Parfümöle, Tenside (Feststoff; apolarer Teil → Fette aufllösen, polarer Teil → WW mit H2O, kann Fettiges über/mit Tenside wegspülen; Bildung von Micellen, welche Fett inkl. Dreck einschliessen. Köpfe polar, aussen zum Wasser, Micellen werden fortgewaschen.)

Hartes Wasser (enthält mehr Ca^{2+}/Mg^{2+}) mit Seife → Kalkseife, Seife wirkt schwächer, da Ca^{2+}/Mg^{2+} sich an polaren Teil der Seife heften (H_2O kann nicht ww), also Phosphat als Chelat ins Waschpulver geben → Phosphat komplexiert Ca^{2+}/Mg^{2+} Heute: Phosphat verboten, da umweltschäd. Ersatz: EDTA, Zeolith

Herstellung: Fettsäure + NaOH/KOH zu $C_nH_{(2n+1)}COO^-Na^+$

STATUE: Harnstoff

$[(NH_2)_2C{=}O] + Ba(OH)_2 \rightarrow BaCO_3 + 2\ NH_3 \uparrow$

$2\ BaCO_3 + 2\ SO_2 + O_2 \rightarrow 2\ BaSO_4 + 2\ CO_2 \uparrow$

Man nimmt $BaCO_3$ anstelle von $CaCO_3$ (Kalk), da das entstehende $BaSO_4$ in Wasser viel weniger gut löslich ist als das im Falle der Verwendung von $CaCO_3$ entstehende $CaSO_4$!!! $BaCO_3$ = $CaCO_3$ in der Löslichkeit, aber mit saurem Regen ändert K_S und Löslichkeit!

$H_2SO_4 + CaCO_3 \rightarrow CaSO_4 + H_2CO_3$ (Kohlensäure, instabil)

ZÄHNE: $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ [Hydroxyapatit Zahnschmelz]

$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 8\ H^+ \rightarrow 10\ Ca^{2+} + 6\ HPO_4^{2-} + 2\ H_2O$

$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 2F^- \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6F_2 + 2\ OH^-$

Durch Änd. des Lös.prod. gibt es Löcher. Fluor wirkt entgegen, weniger anfällig für Säure.

WASSERENTHÄRTUNG: Wasserenthärtung = Konz. Ca^{2+}/Mg^{2+} erniedrigen mit Komplexbildung. Wasser mit hohem Ionenanteil hat Nachteile: Bilden mit Seife unlösl. Niederschläge und Kalkbildung: Ca^{2+} (aq) + 2 HCO_3^- (aq) → $CaCO_3$ (f) + CO_2 (g) + H_2O (fl) (setzen Waschfähigkeit herab)

Verminderung der Wasserhärte: Wieso Hydrogencarbonat (HCO_3^-) und nicht Carbonat (CO_3^{2-})? Weil zu hohe Base entsteht. $CO_3^{2-} + H_2O \leftrightharpoons HCO_3^- + OH^-$

Na_2CO_3 (Soda) + CaO (gebrannter Kalk, der zu $Ca(OH)_2$ umgewandelt wird) addieren → Ca^{2+} werden als $CaCO_3$ Ionen ausgefällt, Mg^{2+} als $Mg(OH)_2$.

Wasser mit hohem HCO_3^- Gehalt:

2 Ca^{2+} (aq) + 2 HCO_3^- (aq) + 2 OH^- (aq) → 2 $CaCO_3$ (f) + 2 H_2O (fl)

Wasser ohne Bicarbonat: Mg^{2+} (aq) + 2 CO_3^{2-} (aq) + 2 H_2O (fl) → 2 HCO_3^- (aq) + $Mg(OH)_2$(f)

GEMÄLDE **Restauration mit H_2O_2!**

$PbCO_3$ (weiss) + H_2S (in Luft) → PbS (schwarz) + H_2CO_3

H_2CO_3 → $CO_2 + H_2O$ alte Bilder werden schwarz

$PbS + 4\ H_2O_2$ → $PbSO_4$ (weiss, schwer lösl.) + 4 H_2O

FOTOGRAFIE S/W: Licht zersetzt AgBr, Ag^+ bleibt auf Bild: Ag → Ag^+; Ag^++e^- + Licht→Ag^0 Belichtung: AgBr ist lichtempfind., unlöslich in Wasser. Ziel: nicht belichtetes Ag^+ entfernen mit Thiosulfat $(S_2O_3)^{2-}$:

AgBr (f) $\leftrightharpoons Ag^+$ (aq) + Br^-(aq) $K_L(AgBr) = 7.7*10^{-13}$

Ag^+ (aq) + 2 $S_2O_3^{2-}$ (aq) $\leftrightharpoons [Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ (aq) $K_L = 4.6*10^{13}$

Man verwendet $Na_2S_2O_3*5H_2O$ als Fixiersalz, um das AgBr von dem Film zu entfernen, das nicht durch Licht zersetzt worden ist. SO_4^{2-} eignet sich nicht als Fixierer, da es Ag nicht gut komplexiert. $S_2O_3^{2-}$ komplexiert das Silber viel besser.

Sonnenbrille: Ag+ + e- ⇋ Ag AgCl ⇋ Ag (Metall) + Cl (Brillen) ➠ Photonen

Verdunkeln der Brillengläser in der Sonne: AgCl ist im Brillenglas fein verteilt. Bei Helligkeit wird Ag photoniert. Bei normalen Bedingungen wird Ag durch O_2 ox.

SUPEROXID (Spaceshuttle) O_2^{2-} = Superoxid

1) K, Cs oder Rb (Reduktionsmittel) + $O_2 \rightarrow MO_2$

2) 2 KO_2 + 2 H_2O → 2 K^+ + 2 OH^- + O_2 + H_2O_2 → O_2 ist o.k., aber OH^- und H_2O_2 müssen weg

3) OH^- + C O_2 → HCO_3^- (Hydrogencarb.)

4) 2 H_2O_2 → 2 H_2O + O_2 ΔH = ca. -98 KJ/mol

Atmung Astronaut: O_2-Herstellung mit Superoxid. Li, Na statt K, Cs (zu starkes Ox-Mittel) würde O_2^{2-} machen

H_2O_2 → disproportioniert spontan H_2O_2 ist starkes Oxidationsmittel.

$H_2O_2 + 2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow 2\ H_2O$ H_2O_2 (l) + O_2 → H_2O (g) stark exotherm

$H_2O_2 - 2\ e^- \rightarrow O_2 + 2\ H^+$

H_2O_2 → $O_2 + 2\ H_2O$ **Auch eingesetzt bei Malerei (unten)**

PHOSPHOR P

Calciumphosphat als Düngemittel? Düngemittel braucht eine gewisse Löslichkeit in Wasser. Deshalb $Ca(PO_4)_2$ als D-mittel nicht geeignet.

Bio: Diphosphat in DNA

ATP + H2O → Monophosphat + ADP

Sulfit aus der Luft → schwarzer Niederschlag

Arsen: Arsenoxid tödlich ➠ Marchtest: einige Redoxreaktionen mit Arsen durchführen ➠ Beweis ob vergiftet heute: Beweis nicht genügend, denn Flüssigkeit kann verunreinigt sein

1. $Zn + 2H^+ (H_2SO_4) \leftrightharpoons H2 + Zn^{2+}$
2. $As_2O_3 + 6H_2 \leftrightharpoons 2AsH_3 + 3H_2O$
3. $4AsH_3 + 3O_2 \leftrightharpoons 4As + 6H_2O$ (schwarz)

Papierherstellung: $Al(SO_4)_3$ und Cellulose

Papierzerfall: Hydrolyse des SO_4^{2-} sehr langsam; über die Jahre: H-SO^{4-} + $Al^+ \leftrightharpoons H_2SO_4$ (Schwefelsäure)

H: Spuren von Wasser aus Luft („kondens. Wasser“ ➠ sehr langsam)

Cellulose: besteht aus PO_4^{3-} , über die Jahre geht Cellulose kaputt [$(Al_2(SO_4)_3) + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 2\ H^+ \rightarrow H_2SO_4$] ➠ säurekatalyt. Hydrolyse ➠ Papier wird brüchig ; neben Hydrolyse des SO_4^{2-}auch Hydrolyse des Al^{3+}:

$Al^{3+} + H2O \leftrightharpoons Al^{3+}$ - OH2 ⇋ Al^{3+} - $OH^{2+} + H^+$

Lösung des Problems: geeignete Base zugeben! ➠ vor Zerfall schützen!

$(Al_2(SO_4)_3) + H_2O$ Papier wird brüchig

$SO_4^{2-} + 2\ H^+ \rightarrow H_2SO_4$ (macht H^+) verhindert, dass Tinte läuft

$Fe^{3+} + H_2O \rightarrow Fe(OH)^{2+} + H^+$ Papier in starke Base (reagiert mit H^+, sonst zersetzt

$Al^{3+} + H_2O \rightarrow Al(OH)^{2+} + H^+$ H^+ als Kat Cellulose) tauchen, damit das H_2O nicht die Cel lulose, sondern eben das Fe^{3+} / Al^{3+} angreift)

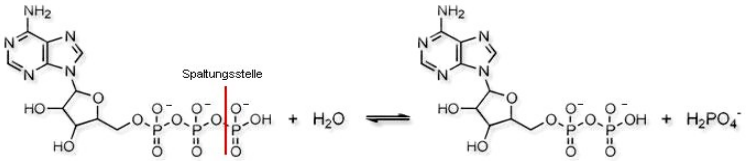
Base: $Ba(OH)_2$, $Ca(OH)_2$

TROCKNUNGSMITTEL

Salze, die Hydrate bilden können, sind meist hygroskopisch, d.h. Sie nehmen aus der Luft Wasser auf. Dabei werden Wassermoleküle in das Ionengitter eingebaut. Wegen dieser Eigenschaft werden manche Salze, zB. CaCl, als Trockenmittel verwendet.

ATP Hydrolyse läuft spontan ab und liefert Energie. Abspaltung eines Phosphats

ΔG°= -34.5 kJ/mol. Unter phys. Bedingungen noch mehr. Die freie Reaktionsenthalpie wird genutzt um chem. & mech. Arbeit zu leisten (Muskelarbeit)



HALLENBAD, Trinkwasseraufbereitung: Grobfiltration, Sedimentation (beschleunigen mit CaO, $Al_2(SO_4)_3$), Filtration durch Sand, Belüftung. **Schwimmbad**: Erzeugung von HOCl, da in OCl^- ist Cl^{+1} will aber Cl^- werden. Also wirkt es als Oxidationsmittel (will $2e^-$) oxidiert Keime.

Cl_2(aq) + H_2O (f) → HClO (aq) + H^+(aq) + Cl^-(aq) dann HOCl → H^+ + OCl^-

ClOH + Ca^{2+} → $Ca(Ocl)_2$ ein Salz, tötet (oxidiert) Bakterien

MIKROWELLE: Mikrowellenherde benutzen elektromagnetische Strahlung von typischerweise rund 2,455 GHz. Bei dieser Frequenz werden die Wassermoleküle (wegen ihrem Dipol) zur Schwingung angeregt. Diese Rotationswärme der Wassermoleküle überträgt sich nun auf die gesamte Speise. Das Essen wird warm.

APOTHEKE Alkoholrausch: gibt schwache Base → CO_2 entsteht → pH erhöhen //Nicotin + H_2O → basische Lsg, da zwei N je ein lone-pair haben (NADH) – Arzneimittel (Zersetzung bei 40°C) gelöst in Ethanol (Sdp 78°C) separieren → Druck erniedrigen

RÖNTGENBILDANALYSE Übergangsmetall im Zentrum, KZ bestimmen (6 für Cu), Liganden brauchen lone-pairs (4N, 2O), Formel $Cu(Pyridin)_4(CrO_7)_2$, H-Brücken, SO_4 über O komplexiert

PLATIN Arznei gegen Krebs (cis), trans ist giftig, bildet Komplexe → zerstört DNS + Zellen

HERZKLOPFEN Ca^{2+}, K^+, Na^+-Konz. ist innerhalb und ausserhalb der Zelle verschieden $[K^+]_{extern}$ (4mM) → $[K^+]_{intern}$ (135 mM) Δ E = 0-(61.5mV)log 135/4 = -94mV. Variation des Potentials dieser Konzentrationszelle führ zu Herzklopfen: Konz↑, Poren öffnen, Konz.ausgleich, Muskelkontraktion durch elektrische Signale

TIEFSEETAUCHER gr. Tiefen = hoher Druck → Löslichkeit der Luft im Blut erhöht. Zu schnelles Auftauchen → Druck zu schnell verringert → Luftblasen → Tod. O_2 und He anstatt O_2 und N_2 weil He in Körperflüssigkeiten weniger löslich ist als N_2.

VERBRENNUNG es entstehen CO_2, H_2O, SO_2 (schädlich), N_2 ➙ CaO + SO_2 → $CaSO_3$ schwer, sinkt → weniger schädlich

KORROSION Metalloberfläche wird beschichtet(zB mit Zink, oxidiert besser → schützt Fe), damit O_2 aus der Luft nicht in Kontakt treten kann mit dem Metall (→ Oxidation)

$Fe - 2\ e^- \rightarrow Fe^{2+}$

$4\ H^+ + O_2 + 4\ e^- \rightarrow 2\ H_2O$

$2\ Fe + 4\ H^+ + O_2 \rightarrow 2\ Fe^{2+} + 2\ H_2O$

DAMPFDRUCKKOCHTOPF Kochen über Siedepunkt ist möglich, da Druck erhöht.

Für $Cr(H_2O)_6^{3+}$ liegt das Cr Atom in der Ox-Stufe 3+ vor. Das Kation absorbiert Energie zwischen 500nm und 700 nm. Welche der 4 Aussagen ist richtig:

Richtig: Das Kation ist leicht sauer
Falsch: Das Kation ist farblos
Falsch: Das Kation ist diamagnetisch
Falsch: Das Kation kann nicht oxidiert werden.

Für $Ti(H_2O)_6^{3+}$ liegt das Ti Atom in der Ox-Stufe 3+ vor. Das Kation absorbiert Energie zwischen 500nm und 700 nm. Welche der 4 Aussagen ist richtig:

Richtig: das Kation ist gefärbt
Richtig: Das Kation ist leicht sauer
Richtig: das Kation ist paramagnetisch
Falsch: das Kation kann nicht oxidiert werden

Welche Kombination passt am besten, um eine Blut-Puffer Lösung darzustellen? A=Dianion, B=Monanion C=Trianion

Richtig: 10^{-2} HB / 10^{-2} NaB, Ka = 2.9 x 10^{-8}
Falsch: 10^{-3} H_2A / 10^{-1} Na_2A, Ka = 1 x 10^{-7}
Falsch: 10^{-1} NaH_2C / 10^{-3} Na_2HC, Ka = 6.3 x 10^{-8}
Falsch: keine von diesen

Was kann man übder das Mittel $(EDTA)^{4-}$ sagen? Wirkt das Anion in Wasser:

Falsch: sodass Fe^{2+} stärker als Pb^{2+} komplexiert wird
Falsch: leicht sauer
Falsch: apolar
Richtig: sodass Ca^{2+} stark gebunden wird

Welche Aussage ist richtig für folgende Reaktion: 2 A (g) + B (g) ⇋ C (fl) + D (g); ΔG = -100 kJ/mol

Falsch: Die Reaktion ist 2. Ordnung in den Reagenzien A
Falsch: Falls das GG erreicht wird, ist die Vorwärtsreaktion k1 kleiner als die Rückwärtsreaktion k-1.
Falsch: Das GG wird nach rechts verschoben mit zunehmender Temperatur
Richtig: Die Reaktion ist spontan wegen ΔH (Enthalpie) und nicht ΔS (Entropie).

Moderne Detergenzien (Seifen) sind meist Alkalisalze von Sulfonsäuren. eg RSO_3K^+ (gegenüber $RCO_2^-K^+$). Welche Behauptung ist nicht richtig:

Falsch: R muss ein zwischen C3-C6 Kohlenstoff Substituent sein
Richtig: Beide sind schwache Basen
Richtig: Dieses Salz soll biologisch vollständig abbaubar sein
Richtig: RSO_3K^+ ist besser, da dieses Salz eine geringere Affinität für Mg^{2+} und Ca^{2+} besitzt

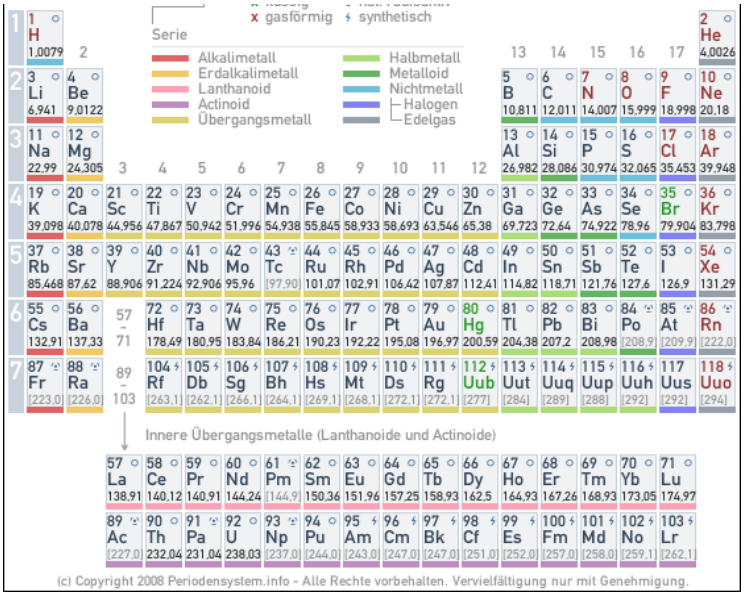
Es ist bekannt, dass das Rauchen die Konz. von CO im Blut erhöhen kann. Erwarten Sie, dass CO im Wasser (Blut)

a) nach der Komplexierung des Eisens eine andere Hypridisierung am C aufweist.
b) stärker als Cyanid Eisen komplexieren kann. (CN^- kompl. Fe so stark, dass es danach nicht mehr zu gebrauchen ist)
c) Fe^{2+} in Hämoglobin stark komplexiert. (würde CO Fe^{2+} stark kompl. würden Raucher sterben)
d) Fe^{2+} reversibel bindet. → Richtig

Korrekte Sätze

- Treibhaus Gase sind alle Infrarot aktiv
- CO_2 und H_2O absorbieren im Infrarotbreich und sind deswegen Treibhausgase
- Eine wirksame Pufferlösung braucht ungefähr die gleiche Menge Säure (HA) wie Base (B^-)
- Cl_2(g), gelöst in Wasser, reagiert mit H_2O zu HOCl (und HCl .. Aussage trotzdem korrekt)
- Amphetamin wird 100%ig mit HNO_3 reagieren. (schwache Base NH_2 mit starke Säure HNO_3)
- $S_2O_8^{2-}$ wirkt als Oxidationsmittel
- Die Werte ΔH und ΔS bestimmen, ob die Gleichgewichtskonstante grösser oder kleiner ist
- Viele Verbrennungen laufen exotherm ab
- ΔS für die Reaktion $CaCO_3 \rightarrow CO_2 + CaO$ ist positiv
- $Fe(CN)_6^{3-}$ und $Fe(CN)_6^{4-}$ haben die gleiche Struktur
- Die Reaktion von $Ag_2(CO_3)$ mit überschüssigem HNO_3 gibt eine klare Lösung
- Die Reaktion von AgCl mit überschüssigem NH_3 gitb eine klare Lösung.
- Die Henderson-Haselbach(Puffer)Gleichung ist nicht gültig für alle Konz. von Säuren und konj. Basen.
- Verdunstungsenthalpie ist biologisch relevant
- Kationen wie Cu und Zn können Reaktionen katalysieren
- $CFCl_3$ ist ein besserer Katalysator als $CHCl_3$ in der Ozon Zerstörung wegen der Flüchtigkeit
- H-Brücken in NH_3, CH_3CH_2OH, CH_3CO_2H, H_2O
- Sauerstoff kann in mind. 4 Oxidationsstufen vorkommen
- Die Komplexierung des Eisens im Häm bei N_2 ist nicht stark
- ein Katalysator muss ein Übergangsmetall beinhalten
- Die Reaktion von AgCl mit überschüssigem NH_3 gibt eine klare Lösung
- Komplexierung des Eisens im Häm bei O_2 kann als REDOX Reaktion betrachtet werden.

Falsche Sätze

- SO_2 reagiert mit H_2O (ohne O_2) in der Luft zu H_2SO_4 (falsch ..nur zu H_2SO_3)
- Alle Übergangsmetallkomplexe sind gefärbt
- Alle organischen Polyen-Verbindungen sind gefärbt (Farbe kein Zuordnungskriterium)
- Alle Reaktionen mit ΔG ="negativ" geben Produkte (Gleichgewicht auf linker Seite, spontane Reaktion)
- Unter Schutzgas Cu_2S wird leicht zu Cu(s) zersetzt
- In Anwesenheit vom O_2 kann Kupfersulfid Cu_2S(s), metallisches Kupfer nicht bilden:
  $Cu_2S(s) \leftrightharpoons 2\ Cu(s) + S(s)$ ΔG = +86.2 kJ/mol
  $S(s) + O2 \leftrightharpoons SO_2$ ΔG = -300.4 kJ/mol
- Cs(O_2) ist stabiler als Li(O_2) wegen dem Unterschied in der Grösse der Kationen.
- Ein stark negativer Wert für ΔG bedeutet eine schnelle Reaktion.
- Die Reaktion von AgCl mit überschüssigem NH_3 gibt eine klare Lösung
- Alle Metallkomplexe absorbieren Energie in 400-700 nm
- KCl (in Wasser) kann ohne negative Nebenwirkungen direkt ins Blut gespritzt werden
- H_2O_2 kann nicht spontan zu O_2 und H_2O zerfallen.
  $H_2O_2 \leftrightharpoons O_2$ E^0 = - 0.68 (Ox) (H^+ Milieu)
  $H_2O_2 \leftrightharpoons H_2O$ E^0 = + 1.77 (Red) (H^+ Milieu)
- H_2O ist hart wegen Na^{2+}
- H_2O_2 siedet höher als H_2O rein wegen des Unterschieds im Molargewicht
- $EDTA^{4-}$ bidet Fe^{2+} stärker als Pb^{2+}
- Wasser ist hart wegen der Anwesenheit von Ca^{2+} und Na^+ Ionen
- Komplexierung des Eisens im Häm bei CO ist relativ stark.
- Komplexierung des Eisens im Häm bei CO ist nicht reversibel.
- Komplexierung des Eisens im Häm bei N_2 ist stark.

Lewis-Strukturen (von Hand)