

Chemie II für D-UMNW Studenten

Yama Tomonaga

25. Oktober 2000

The official release...

Das ist eine weitere L^AT_EX-Übung mit der Chemie¹! Vorschläge sind willkommen und per e-mail anmeldbar. Als "new" in dieser Version kann man ein Zusammenhang mit den offiziellen Unterlagen der "Vorlesung" finden. Das ist in runden Klammern im Titel jeder Abteilung und Unterabteilung gegeben.

Yama Tomonaga <hibon@student.ethz.ch>

Departement Umweltnaturwissenschaften

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

Inhaltsverzeichnis

1	Grundlagen der Thermodynamik (TD1)	6
1.1	Ideale Gasgesetz (5)	6
1.1.1	Extensive, intensive und molare Größen (6)	6
1.1.2	Molare Volumen idealer Gase (7)	6
1.1.3	Der Partialdruck (Gesetz von Dalton) (8)	6
1.1.4	Molenbruch (9)	7
1.1.5	Partialdruck in der Molenbruchformulierung (10)	7
1.2	Chemische Potential (10)	7
1.2.1	Zustandsfunktion des chemischen Potentials (11)	7
1.2.2	Chemische Standardpotential μ_P° (11)	7
1.2.3	Zustandsfunktion des chemischen Standardpotentials (12)	7
1.2.4	Druckabhängigkeit des chemischen Potentials (12)	7
1.2.5	Druckabhängigkeit des chemischen Potentials von idealen Gasen (14)	7
1.2.6	Molare Gibbsenergie: Energie pro Mol Mischung (16)	8
1.2.7	Gibbsenergie: Energie eines beliebig grossen Systems (17)	8
1.2.8	Chemische Potential μ und Gibbsenergie G (17)	8
1.3	Phasengleichgewicht bei reinen Stoffen (18)	8
1.3.1	Chemische Potential: Systeme im chemischen Gleichgewicht (19)	8
1.3.2	Phasen (20)	8
1.4	Änderung der Gibbsenergie bei chemischen Reaktionen (23)	8
1.4.1	Standardreaktions-Gibbsenergie $\Delta_r G^\circ$ (24)	8

¹Für die "updates" gibt es eine Liste auf meinem Unix Kontor: wer in diese Liste eintreten will, kann mir ein Mail schreiben mit dem subject "Script updates"!

1.4.2	Standard-Gibbsenergie G° und Standard chemische Potential μ° (24)	9
1.4.3	Chemisches Standardpotential von Ionen in Lösung (29)	9
1.5	Thermodynamik und Gleichgewicht (30)	9
1.6	Gleichgewichtskonstante K (34)	9
1.6.1	Reaktionsquotient Q (35)	9
1.6.2	Gleichgewichtskonstante K (36)	10
1.6.3	Gebrauchsgleichungen (37)	10
1.6.4	In welche Richtung bewegt sich das Reaktionssystem? (38)	10
1.7	Wärme und Arbeit (TD2) (2)	10
1.7.1	Bedingungen (7)	10
1.7.2	Wärmekapazität bei konstantem Volumen (9)	10
1.7.3	Wärmekapazität bei konstantem Druck (9)	10
1.7.4	Reversible Änderungen und Prozesse (9)	11
1.7.5	Zusammenfassung Innere Energie (10)	11
1.7.6	Der 1. Hauptsatz (11)	11
1.7.7	Vereinfachung: System konstanter Zusammensetzung (12)	11
1.7.8	Differentialform der Volumenarbeit eines Systems (13)	11
1.7.9	Arbeit und Druck (14)	11
1.7.10	Reversible Expansion bei $T = konst.$ (14)	11
1.7.11	Änderung der inneren Energie mit Volumenarbeit (15)	11
1.7.12	Änderung der inneren Energie bei $V = konst.$ (15)	12
1.7.13	Wärmekapazität (16)	12
1.7.14	Schlussfolgerungen zur inneren Energie (17)	12
1.8	Enthalpie (18)	12
1.8.1	Totale Differential der Enthalpie bei $n_J = konst.$ (19)	12
1.8.2	Entropieänderung bei $n_J = konst.$ (19)	12
1.8.3	Entropieänderung bei nur Volumenarbeit (19)	12
1.8.4	Entropieänderung bei $p = konst.$ und nur Volumenarbeit (20)	12
1.8.5	Wärmekapazität bei konstantem Druck (20)	12
1.9	Reaktionsenthalpie $\Delta_r T$: Thermochemie (23)	13
1.9.1	Totale Differential der Reaktions-Enthalpie bei $p = konst.$ (24)	13
1.9.2	Reaktionsschritt ξ (25)	13
1.9.3	Standardenthalpien von Substanzen und Ionen (26)	13
1.9.4	Standard-Reaktionsenthalpie (27)	13
1.9.5	Hess'sche Satz (29)	13
1.10	Entropie	13
1.10.1	Absolutwerte der Entropie (36)	13
1.10.2	Entropie und Wahrscheinlichkeit (39)	14
1.11	Der 2. Hauptsatz (42)	14
1.11.1	Der 2. Hauptsatz für spontane Prozesse (42)	14
1.11.2	Der 2. Hauptsatz für Systeme im Gleichgewicht (42)	14
1.11.3	Thermodynamische Definition der Entropie (43)	14
1.11.4	Entropie: Zustandsfunktion von drei Variablen (44)	14
1.11.5	Entropie bei $p = konst.$ (44)	14
1.11.6	Temperaturabhängigkeit der Entropie (45)	14
1.11.7	Entropieänderung bei Phasentübergängen (47)	14
1.11.8	3. Hauptsatz: Entropie am Temperatur-Nullpunkt (47)	15

1.11.9	Standard-Reaktionsentropie (49)	15
1.12	Kombination beider Hauptsätze (51)	15
1.13	Gibbsenergie (53)	15
1.13.1	Definition der Gibbsenergie (53)	15
1.13.2	Reaktions-Gibbsenergie (53)	16
1.13.3	Totales Differential der Gibbsfunktion (54)	16
1.13.4	Druck- und Temperaturabhängigkeit der Gibbsenergie (59)	16
1.13.5	Druckabhängigkeit der Gibbsenergie (59)	16
1.13.6	Druckabhängigkeit der Gibbsenergie kondensierter Phasen (60)	16
1.13.7	Druckabhängigkeit der Gibbsenergie idealer Gase (61)	16
1.13.8	Temperaturabhängigkeit der Gibbsenergie (61)	16
1.13.9	Temperaturabhängigkeit der Gibbsenergie in der Praxis (62)	16
1.13.10	Festkörper, Flüssigkeiten und Gasen in Beziehung mit der Temperatur (63)	17
1.13.11	Gibbsenergie bei anderem Druck und anderer Temperatur (63)	17
1.14	Zusammensetzungsabhängigkeit: das chemische Potential (65)	17
1.14.1	Offenes System (66)	17
1.14.2	Zusammenfassung (67)	17
1.15	Chemische Reaktionen (68)	17
1.15.1	Reaktions-Gibbsenergie (68)	17
1.15.2	Standard-Reaktions-Gibbsenergie (68)	17
1.15.3	Temperaturabhängigkeit (70)	18
1.15.4	Druckabhängigkeit (70)	18
1.15.5	Gleichgewichtskonstante: T und p-Abhängigkeit (71)	18
1.15.6	Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten (71)	18
1.15.7	Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten (72)	18
1.16	Phasenübergänge (75)	18
1.16.1	Phasenübergang allgemein für Phase α in Phase β : Clapeyronsche Gleichung (75)	18
1.16.2	Phasenübergang fest / flüssig (76)	18
1.16.3	Phasenübergang flüssig / gasförmig (77)	19
2	Kinetik chemischer Reaktionen (K)	19
2.1	Empirische Geschwindigkeitsgesetze (2)	19
2.1.1	Geschwindigkeitsgesetz (2)	19
2.1.2	Reaktionsgeschwindigkeit eines Stoffes in einem Prozess (3)	19
2.1.3	Reaktionsgeschwindigkeit eines Prozesses (3)	19
2.1.4	Geschwindigkeitskonstante k (4)	20
2.1.5	Reaktionsordnung (5)	20
2.1.6	Halbwertszeit $t_{1/2}$ und mittlere Lebensdauer τ (6)	20
2.2	Reaktionsordnungen (6)	20
2.2.1	Reaktionen nullter Ordnung (6)	20
2.2.2	Reaktionen erster Ordnung (9)	21
2.2.3	Reaktionen zweiter Ordnung (11)	21
2.2.4	Reaktionen pseudo-erster Ordnung (13)	21
2.3	Temperaturabhängigkeit von k (13)	22
2.3.1	Aktivierungsenergie (15)	22

2.3.2	Arrhenius-Gleichung (16)	22
2.3.3	RGT-Regel	22
3	Die kovalente Bindung - Einführung in der Molekülorbitale (MO)	22
3.1	Die Schrödinger Gleichung (3)	22
3.2	Wasserstoff-Molekül (5)	23
3.3	σ - und σ^* -Orbitale (7)	23
3.4	Rotationssymmetrie von σ - und σ^* -Orbitalen (10)	23
3.5	Struktur des Methan-Moleküls (10)	23
3.6	Hybridisierung (13)	23
3.7	Überlegungen zur Hybridisierungsenergie (14)	23
3.8	Hybridisierung und Geometrie von Methan (16)	23
3.9	sp^2 -Hybridisierung (20)	24
3.10	π -Bindungen (21)	24
3.11	sp -Hybridisierung (25)	24
3.12	Zusammenfassung Molekülorbitale (28)	24
4	Organische Chemie 1 (OC1)	25
4.1	Einführung (1)	25
4.2	Kohlenwasserstoffe (6)	25
4.2.1	Klassierung (6)	25
4.2.2	Alkane (7)	25
4.2.3	Alkene (7)	25
4.2.4	Alkine (8)	25
4.3	Aromatische Kohlenwasserstoffe (8)	25
4.4	Physikalische Eigenschaften von Kohlenwasserstoffen (9)	25
4.4.1	Schmelz- und Siedepunkte (9)	25
4.4.2	Isomerie (11)	26
4.4.3	Isomerie bei distribuierten Benzenderivaten (17)	26
4.5	Chiralität (18)	26
4.5.1	C_n -Achsen (18)	26
4.5.2	S_n -Achsen (19)	26
4.5.3	Chiralitätszentren (24)	26
4.6	System von Cahn, Ingold und Prelog (RS-System) (26)	27
4.6.1	Sequenzregeln (28)	27
4.7	Fischer-Projektionen (36)	27
4.7.1	Eigenschaften der Fischer-Projektionen (37)	27
4.8	Konstitutionell gleiche Chiralitätszentren (41)	28
4.9	Spezifikation von Doppelbindungen (41)	28
4.10	Mesomerie bei Benzen und Derivaten (42)	28
5	Organische Chemie 2 - Organische Reaktionen (OC2-1)	28
5.1	Energiediagramme (1)	28
5.2	Homolysen und Heterolysen (2)	28
5.3	Substitutionen (3)	28
5.4	Gesättigte Kohlenstoffatomen: nucleophile Substitutionen (3)	28
5.5	Ablauf nucleophiler Substitutionen (6)	29
5.5.1	Die S_N1 -Reaktion im Detail (8)	29
5.5.2	Die S_N2 -Reaktion im Detail (16)	30

5.6	Quantisierung der Nucleophile (19)	30
5.7	Rolle der Abgangsgruppe (20)	30
5.8	Elektrophile aromatische Substitution (25)	30
5.8.1	Zweitsubstitutionen an aromatischen Kernen (27)	31
5.8.2	Orientierung bei Mehrfachsubstitution (28)	31
5.8.3	Substitutionen an polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (31)	31
5.9	$C = C$ -Doppelbindungen: Additionsreaktionen (OC2-2) (2)	31
5.9.1	Katalytische Hydrierungen (4)	32
5.9.2	Addition von Säuren an $C = C$ -Doppelbindungen (5)	32
5.9.3	Hydratisierung von Alkenen (6)	32
5.10	Eliminationsreaktionen (7)	32
5.10.1	β -Eliminationen (8)	32
5.10.2	E1-Reaktion (8)	32
5.10.3	E2-Reaktion (11)	33
5.10.4	Sterischer Verlauf der E2-Reaktionen (11)	33
5.10.5	1,2,3,4,5,6-Hexachlorcyclohexane (HCH) (14)	33
5.11	Chemische Reaktivität von Carbonyl- und Carboxylgruppen	33
5.12	Nucleophile Additionen an $C = O$ -Doppelbindungen (16)	33
5.12.1	Reaktivitätsskala von Carbonyl- und Carboxyderivaten (17)	33
5.13	Carbonylverbindungen: spezielle Reaktionen (20)	34
5.13.1	Addition von Wasser, Bindung von Hydraten (20)	34
5.14	Chemie der Carbonsäuren und deren Derivate (21)	34
5.14.1	"Substitutionsreaktionen" (21)	34
5.14.2	Säurekatalysierte Veresterung von Carbonsäuren (21)	34
5.14.3	Verseifung von Carbonsäureestern (22)	34
5.15	Substitutionen am $\alpha - C$ -Atom	34
5.15.1	Allgemeines Schema (24)	34
5.15.2	Caisen-Esterkondensation (24)	34
5.15.3	Aldol-Reaktion (26)	34
5.16	Decarboxylierung von Carbonsäuren (28)	35
5.17	Zusammenfassung (29)	35
6	Einführung in die Umweltchemie (UC)	35
6.1	Allgemeine Thematik der organischen Umweltchemie (6)	35
6.2	Anthropogene organische Chemikalien (13)	36
6.2.1	Mineralöl-Produkte (14)	36
6.2.2	Freone (FCKWs) (21)	36
6.2.3	Komponenten von Wasch- und Reinigungsmitteln (23)	36
6.2.4	Biozide (Pestizide, Antifouling-Mittel), ... (26)	36
6.3	Physikalisches und chemisches Verhalten von organischen Verbindungen (31)	36
6.3.1	Dampfdruck reiner Stoffe (31)	36
6.3.2	Das Einheitensystem	37
6.3.3	Aggregatzustand und Dampfdruck (33)	37
6.3.4	Sättigungsdruck als stofftypische Grösse (36)	37
6.3.5	Schätzungsformeln für den Sättigungsdruck (38)	37
6.3.6	Wasserlöslichkeit organischer Stoffe (44)	38
6.3.7	Quantitatives Mass der Wasserlöslichkeit (44)	38
6.4	Stoffverteilung zwischen Phasen (49)	38

6.4.1	Luft/Wasser-Verteilung: die Henrykonstante (50)	38
6.4.2	Henrykonstante bei allgemeinen Bedingungen (52)	38
6.4.3	Henrykonstanten von neutralen organischen Substanzen (54)	38
6.4.4	Henrykonstanten von ionischen Spezies (56)	39
6.4.5	Oktanol/Wasser-Verteilungskonstante (59)	39

1 Grundlagen der Thermodynamik (TD1)

1.1 Ideale Gasgesetz (5)

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (1)$$

p	Druck	$[p] = \frac{N}{m^2} = \frac{kg \cdot m}{s^2 \cdot m^2}$
V	Volumen	$[V] = m^3$
n	Stoffmenge	$[n] = mol$
T	Temperatur	$[T] = K$
R	universelle Gaskonstante	$R = 8.31 \frac{J}{K \cdot mol}$

1.1.1 Extensive, intensive und molare Grössen (6)

Extensive Grössen Physikalische Grössen, die von der Stoffmenge abhängen.

Intensive Grössen Grössen, die nicht von der Menge abhängen (Konzentration, Dichte, Temperatur,...).

Molare Grössen Grössen, die auf 1 Mol Stoffmenge bezogen sind ($X_m = \frac{X}{n}$).

1.1.2 Molare Volumen idealer Gase (7)

$$V_m = \frac{V}{n} = \frac{R \cdot T}{p} \quad (2)$$

Bei $p = p^0 = 10^5 Pa$ und $T = T_R = 298.15 K$ wird das molare Volumen eines idealen Gases:

$$V_m(p^0, T_R) = 0.024789 \dots m^3 = 24.7897 \dots dm^3 = 25 dm^3 \quad (3)$$

Alte Version: für $0^\circ C$ und 1 atm Druck gilt 22.414 Liter.

1.1.3 Der Partialdruck (Gesetz von Dalton) (8)

Der Druck einer einzelnen Komponente in einer Gas Mischung heisst Partialdruck dieser Komponente.

$$p = \sum_i p_i \quad (4)$$

p	Druck, Gesamtdruck, totaler Druck	$[p] = bar, Pa$
p_i	Partialdruck der Komponente i	$[p_i] = bar, Pa$

1.1.4 Molenbruch (9)

Der Molenbruch x_B gibt den Stoffmengenanteil von B an der Gesamtstoffmenge an.

$$x_B = \frac{n_B}{\sum_i n_i} \quad (5)$$

1.1.5 Partialdruck in der Molenbruchformulierung (10)

$$p_B = x_B \cdot p \quad (6)$$

1.2 Chemische Potential (10)

Das chemische Potential μ_B bezeichnet die Energie des Stoffes B pro Mol Stoffmenge B.

1.2.1 Zustandfunktion des chemischen Potentials (11)

$$\mu_B = \mu_B(p, T, n_I) \quad (7)$$

Das heisst, dass Druck, Temperatur und Stoffmenge μ_B beeinflussen.

1.2.2 Chemische Standardpotential μ_B^0 (11)

Unter folgenden Standardbedingungen:

- Druck: $p = p^0 = 1 \text{ bar}$ (10^5 Pa).
- Stoffzusammensetzung: $x_B = 1$ (d.h. reiner Stoff).
- Für gelöste Stoffe gilt die Standardkonzentration $c = c^0 = 1 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$.

1.2.3 Zustandfunktion des chemischen Standardpotentials (12)

$$\mu_B^0 = \mu_B^0(T) \quad (8)$$

1.2.4 Druckabhängigkeit des chemischen Potentials (12)

$$\begin{aligned} (d\mu_B)_T &= V_m(B) \cdot dp & (9) \\ \frac{(d\mu_B)_T}{dp} &= \text{infinitesimale Änderung bei konst. T} & [(d\mu_B)_T] = \frac{J}{\text{mol} \cdot \text{bar}} \\ &= \text{infinitesimale Druckänderung} & [dp] = \text{bar} \end{aligned}$$

Bei *kondensierter Stoffe* kann die Druckabhängigkeit vernachlässigt werden.

1.2.5 Druckabhängigkeit des chemischen Potentials von idealen Gasen (14)

$$\mu(p, T) = \mu^0(T) + R \cdot T \cdot \ln \frac{p}{p^0} \quad (10)$$

Die Druckabhängigkeit einer einzelnen Komponente kann wie folgt formuliert werden:

$$\mu_B(p_B, T) = \mu_B^0(T) + R \cdot T \cdot \ln \frac{p_B}{p^0} \quad (11)$$

1.2.6 Molare Gibbsenergie: Energie pro Mol Mischung (16)

$$G_m = \sum_{J=A}^Z x_J \cdot \mu_J \quad (12)$$

Sie ist auch *molare Freie Enthalpie des Systems* genannt. Die Zustandfunktion der molaren Gibbsenergie lautet $G_m = G_m(p, T, n_I)$.

1.2.7 Gibbsenergie: Energie eines beliebig grossen Systems (17)

$$G = n \cdot G_m \quad (13)$$

Die Gesamtenergie (G) eines Systems ist das Produkt aus der totalen Stoffmenge (n) im System und der molaren Energie (G_m) dieses Systems. Die Zustandfunktion lautet $G = G(p, T, n_I)$.

1.2.8 Chemische Potential μ und Gibbsenergie G (17)

$$G_B = \mu_B \quad (14)$$

$$G_B^0 = \mu_B^0 \quad (15)$$

1.3 Phasengleichgewicht bei reinen Stoffen (18)

1.3.1 Chemische Potential: Systeme im chemischen Gleichgewicht (19)

- Im chemischen Gleichgewicht sind die chemischen Potentiale einer Substanz B in jeder Phase ($\alpha, \beta, \gamma, \dots$) gleich: $\mu_B = \mu_B^\beta = \mu_B^\gamma$.
- Im chemischen Gleichgewicht hat die Gesamtenergie des Systems (G) ihr Minimum.

1.3.2 Phasen (20)

Eine Phase ist der Zustand der Materie, in der sie bezüglich der chemischen Zusammensetzung und des physikalischen Zustandes durch und durch gleichförmig ist.

1.4 Änderung der Gibbsenergie bei chemischen Reaktionen (23)

1.4.1 Standardreaktions-Gibbsenergie $\Delta_r G^0$ (24)

Die Standardreaktions-Gibbsenergie ist die Energie, die durch die Reaktion von Edukten unter Standardbedingungen zu Produkten unter Standardbedingungen abgegeben resp. aufgenommen wird.

$$\Delta_r G^0 = G_P^0(T) - G_E^0(T) \quad (16)$$

$\Delta_r G^0(T)$	Standardreaktions-Gibbsenergie bei T	$[\Delta_r G^0(T)] = \frac{J}{\text{mol}}$
G_P^0	Standard-Gibbsenergie aller Produkte bei T	$[G_P^0(T)] = \frac{J}{\text{mol}}$
G_E^0	Standard-Gibbsenergie aller Edukte bei T	$[G_E^0(T)] = \frac{J}{\text{mol}}$

1.4.2 Standard-Gibbsenergie G^0 und Standard chemische Potential μ^0 (24)

$$\Delta_r G^0(T) = \sum_P \nu_P \cdot \mu_P^0(T) - \sum_E \nu_E \cdot \mu_E^0(T) \quad (17)$$

- $\Delta_r G^0 < 0$: das System verliert Energie; der Ablauf ist *spontan*.
- $\Delta_r G^0 > 0$: das System muss Energie gewinnen; der Ablauf ist *nicht spontan*.

1.4.3 Chemisches Standardpotential von Ionen in Lösung (29)

Was man messen kann, ist immer nur die Gesamtwirkung von Anion und Kation zusammen. Man setzt ein ausgewähltes Ion in wässriger Lösung willkürlich alle thermodynamischen Grössen bei Standardbedingungen auf den Wert Null. Das chemische Standardpotential für das Proton in wässriger Lösung ist bei jeder Temperatur gleich Null Joule pro Mol.

$$\mu^0(H^+(aq); T) = 0 \frac{J}{mol} \quad (18)$$

1.5 Thermodynamik und Gleichgewicht (30)

Ausgangslage:

$$\Delta_r G = \mu_B - \mu_A \quad (19)$$

- $\Delta_r G < 0$: die Vorwärtsreaktion ist spontan, das System gibt Arbeit an die Umgebung ab.
- $\Delta_r G = 0$: die Reaktion ist im stabilen Gleichgewicht.
- $\Delta_r G > 0$: ind Vorwärtsrichtung muss die Reaktion durch Energiezufuhr gezwungen werden, spontan bewegt sie sich in umgekehrter Richtung.

1.6 Gleichgewichtskonstante K (34)

Aus Gleichung (11) kann man folgende Relation finden:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + R \cdot T \ln \frac{p_B}{p_A} \quad (20)$$

1.6.1 Reaktionsquotient Q (35)

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + R \cdot T \ln \prod_{B=A}^Z a_B^{\nu_B} \quad (21)$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + R \cdot T \ln \prod_{B=A}^Z \{B\}^{\nu_B} \quad (22)$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + R \cdot T \ln Q \quad (23)$$

1.6.2 Gleichgewichtskonstante K (36)

Man hat gefunden, dass $\Delta_r G = \Delta_r G^0 + R \cdot T \ln Q$. Für ein Gleichgewicht gilt $\Delta_r G = 0$. Setzt man K statt $Q_{Gleichgew}$ ein und bekommt man

$$\ln K(T) = \frac{-\Delta_r G^0(T)}{R \cdot T} \quad (24)$$

Einheit Aufpassen! Alle Datentabellen führen G_B^0 -Werte in *Kilojoule pro Mol*.

1.6.3 Gebrauchsgleichungen (37)

$$\log K(298.15K) = \frac{-\Delta_r G^0}{5.708 \frac{kJ}{mol}} \quad (25)$$

$$pK(298.15K) = \frac{\Delta_r G^0}{5.708 \frac{kJ}{mol}} \quad (26)$$

1.6.4 In welche Richtung bewegt sich das Reaktionssystem? (38)

$$\begin{array}{ll} \frac{Q}{K} < 1 & \Delta_r G < 0 \quad \text{Reaktion spontan von links nach rechts} \\ \frac{Q}{K} > 1 & \Delta_r G > 0 \quad \text{Reaktion spontan von rechts nach links} \\ \frac{Q}{K} \approx 1 & \Delta_r G \approx 0 \quad \text{ungefähr im Gleichgewicht} \end{array}$$

1.7 Wärme und Arbeit (TD2) (2)

Innere Energie Zustandsgrösse, die nur durch Zustandsvariablen beschrieben wird, *unabhängig* vom Weg, auf dem dieser Zustand erreicht worden ist.

Arbeit Arbeit ist das Produkt aus einer Kraft Mal die Wegstrecke, auf der die Kraft wirkt. Die Arbeit ist eine *wegabhängige Grösse*.

Wärme Die Wärme ist keine Zustands-, sondern eine weabhängige Grösse.

1.7.1 Bedingungen (7)

Isochor: Prozesse bei konstantem Volumen. Die Volumenarbeit ist null. **Adiabatisch:** Keine Wärme wird ausgetauscht. **Diatherm:** Wärme lässt sich aus der Umgebung ans System verlustlos übertragen oder aus diesem abführen.

1.7.2 Wärmekapazität bei konstantem Volumen (9)

Die Wärmekapazität bei konstantem Volumen gibt an, wieviel Wärme zugeführt werden muss, damit die Temperatur des Systems bei konstantem Volumen um 1 Kelvin steigt.

1.7.3 Wärmekapazität bei konstantem Druck (9)

Gibt an, wieviel Wärme zugeführt werden muss, damit die Temperatur des Systems bei konstantem Druck um 1 Kelvin steigt.

1.7.4 Reversible Änderungen und Prozesse (9)

Reversible Prozesse sind Prozesse, die sich auf dem Weg der Änderung permanent im Gleichgewicht befinden.

1.7.5 Zusammenfassung Innere Energie (10)

- Ein *Absolutwert* ist nicht bestimmbar. Messbar sind nur *Änderungen*.
- Änderung = Arbeit + Wärme.
- Arbeit und Wärme sind *wegabhängige* Funktionen.
- Die Änderung der inneren Energie ist eine *wegunabhängige* Grösse.

1.7.6 Der 1. Hauptsatz (11)

$$\begin{aligned} U_{Universum} &= konst. & \text{oder} & \Delta U_{Universum} = 0 \\ U_{isol.Sys.} &= konst. & \text{oder} & \Delta U_{isol.Sys.} = 0 \\ \Delta U_{isol.Sys.} &= q + w \\ \Delta U_{isol.Sys.} &= \Delta U_S + \Delta U_U = 0 & \text{oder} & \Delta U_S = -\Delta U_U \end{aligned}$$

1.7.7 Vereinfachung: System konstanter Zusammensetzung (12)

$$dU = \delta q + \delta w \quad (27)$$

1.7.8 Differentialform der Volumenarbeit eines Systems (13)

$$dw = -p \cdot dV \quad (28)$$

1.7.9 Arbeit und Druck (14)

1. Falls $p = 0Pa$: es braucht keine Arbeit, das Gas zu Expandieren.
2. Falls $p = konst.$:

$$w_p = -p \cdot \Delta V \quad (29)$$

1.7.10 Reversible Expansion bei $T = konst.$ (14)

$$w_{rev.}(id.Gas) = -n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (30)$$

1.7.11 Änderung der inneren Energie mit Volumenarbeit (15)

$$dU = \delta q - p \cdot dV \quad (31)$$

dU	infinitesimale Änderung der inneren Energie	$[dU] = J$
δq	infinitesimale Änderung der Wärme	$[\delta q] = J$
p	Druck gegen den die Volumenänderung stattfindet	$[p] = Pa$
dV	infinitesimale Änderung des Systemvolumens	$[dV] = m^3$
$p \cdot dV$	infinitesimale Volumenarbeit des Systems	$[p \cdot dV] = J$

1.7.12 Änderung der inneren Energie bei $V = konst.$ (15)

$$dU = dq_V \quad (32)$$

1.7.13 Wärmekapazität (16)

Die Wärmekapazität bei konstantem Volumen ist die partielle Ableitung der inneren Energie nach der Temperatur, wenn das Volumen konstant bleibt.

$$C_V = \overset{def}{=} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (33)$$

Eigenschaften der Wärmekapazität: extensive Grösse, die zusammensetzungs-, temperatur- und druckabhängig ist.

1.7.14 Schlussfolgerungen zur inneren Energie (17)

$$dU = C_V \cdot dT = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \cdot dV \quad (34)$$

1.8 Enthalpie (18)

$$H = U + p \cdot V \quad (35)$$

H	Enthalpie des Systems	$[H] = J$
U	Innere Energie des Systems	$[U] = J$
p	Druck des Systems und der Umgebung im Gleichgewicht	$[p] = Pa$
V	Volumen des Systems	$[V] = m^3$

1.8.1 Totale Differential der Enthalpie bei $n_j = konst.$ (19)

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{p,n_j} \cdot dT \quad (36)$$

1.8.2 Entropieänderung bei $n_j = konst.$ (19)

$$dH = \delta q + \delta w + p \cdot dV + V \cdot dp \quad (37)$$

1.8.3 Entropieänderung bei nur Volumenarbeit (19)

$$dH = dq + V \cdot dp \quad (38)$$

1.8.4 Entropieänderung bei $p = konst.$ und nur Volumenarbeit (20)

$$dH = dq_p \quad (39)$$

1.8.5 Wärmekapazität bei konstantem Druck (20)

$$C_p = \overset{def}{=} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (40)$$

1.9 Reaktionsenthalpie $\Delta_r T$: Thermochemie (23)

$$\Delta H = q_p \quad (41)$$

Ist die Enthalpieänderung bedingt durch eine chemische Reaktion *im System*, so heisst sie *Reaktionsenthalpie*.

1.9.1 Totale Differential der Reaktions-Enthalpie bei $p = \text{konst.}$ (24)

$$dH = C_{p,n_B} \cdot dT + \sum_{j=A}^K \left(\frac{\partial H}{\partial n_j} \right)_{p,T,n_{\neq j}} \cdot dn_j \quad (42)$$

1.9.2 Reaktionsschritt ξ (25)

$$dH = C_{p,\xi} \cdot dT + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi_j} \right)_{p,T} \cdot d\xi \quad (43)$$

1.9.3 Standardenthalpien von Substanzen und Ionen (26)

$$H_{H^+(aq)}^0 \stackrel{\text{def}}{=} 0 \frac{J}{mol} \quad \text{und} \quad H_{e^-(aq)}^0 \stackrel{\text{def}}{=} 0 \frac{J}{mol}$$

1.9.4 Standard-Reaktionsenthalpie (27)

Die Standardreaktionsenthalpie ist die Reaktionsenthalpie, die durch die Reaktion ungemischter Reaktanten im Standardzustand zu ungemischten Produkten im Standardzustand entsteht. Sie ist eine Funktion von T .

$$\Delta_r H^0(T) = \sum_{j=A}^K \nu_j \cdot H_j^0(T) \quad (44)$$

- Ist das Resultat *negativ*, ist die Reaktion *exotherm*, ist es *positiv*, so ist sie *endotherm*.

1.9.5 Hess'sche Satz (29)

Eine Zustandsfunktion ist eine wegunabhängige Grösse.

$$\Delta_r H^0(T_2) = \Delta_r H^0(T_1) + \Delta_r C_p^0 \cdot (T_2 - T_1) \quad (45)$$

mit

$$\Delta_r C_p^0 = \sum_{j=A}^K \nu_j \cdot C_{p,j}^0 \quad (46)$$

1.10 Entropie

1.10.1 Absolutwerte der Entropie (36)

Jede perfekt kristalline Substanz hat bei der Temperatur $T = 0K$ die Entropie $0 \frac{J}{K}$. Man nennt dies die Nullpunksentropie.

1.10.2 Entropie und Wahrscheinlichkeit (39)

$$S = k \cdot \ln W \quad (47)$$

S Entropie
 k Boltzmann-Konstante
 W Wahrscheinlichkeit eines Zustandes

$$\begin{aligned} [S] &= \frac{J}{K} \\ k &= 1.380 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K} \\ [W] &= 1 \end{aligned}$$

1.11 Der 2. Hauptsatz (42)

$$\Delta S \geq 0 \quad (48)$$

1.11.1 Der 2. Hauptsatz für spontane Prozesse (42)

$$\Delta S > 0 \quad (49)$$

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_S + \Delta S_U > 0 \quad (50)$$

1.11.2 Der 2. Hauptsatz für Systeme im Gleichgewicht (42)

$$\Delta S = 0 \quad (51)$$

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_S + \Delta S_U = 0 \quad (52)$$

1.11.3 Thermodynamische Definition der Entropie (43)

In jedem reversible Prozess ist die Entropiezunahme eines Systems gleich der von ihm aufgenommenen Wärme geteilt durch die absolute Temperatur, bei der die Wärmef Aufnahme erfolgt.

$$dS = \frac{\delta q_{rev}}{T} \quad (53)$$

1.11.4 Entropie: Zustandsfunktion von drei Variablen (44)

$$S = S(p, T, \xi) \quad (54)$$

1.11.5 Entropie bei $p = \text{konst.}$ (44)

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\xi} \cdot dT + \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_T \cdot d\xi \quad (55)$$

1.11.6 Temperaturabhängigkeit der Entropie (45)

$$dS = \frac{C_p \cdot dT}{T} \quad (56)$$

Mit $C_p = \text{konst.}$ gilt:

$$S(T_2) = S(T_1) + C_p \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (57)$$

1.11.7 Entropieänderung bei Phasenübergängen (47)

$$\Delta_{trs} S_B(T_{trs}) = \frac{\Delta_{trs} H_B(T_{trs})}{T_{trs}} \quad (58)$$

1.11.8 3. Hauptsatz: Entropie am Temperatur-Nullpunkt (47)

- Es ist unmöglich, den absoluten Nullpunkt der Temperatur in einer endlichen Anzahl von Schritten zu erreichen.
- Jede Verbindung hat eine *positive* Entropie. Bei $T = 0K$ gilt:

$$S_{B,ist,Krist.} = 0 \frac{J}{K} \quad (59)$$

$$\begin{aligned} \text{Nullpunktentropie} & S = S(p, T, n_J) & [S] &= \frac{J}{K} \\ \text{Standardentropie} & S^0 = S(p^0, T, n_J) = S^0(T, n_J) & [S^0] &= \frac{J}{K} \\ \text{Molare Standardentropie} & S_m^0 = S_m^0(T, n_J) & [S_m^0] &= \frac{J}{K \cdot mol} \\ \text{Partielle molare S.e.} & S_B^0 = S_B^0(T) & [S_B^0] &= \frac{J}{K \cdot mol \cdot n} \end{aligned}$$

1.11.9 Standard-Reaktionsentropie (49)

$$\Delta_r S^0(T) = \sum_J \nu_J \cdot S_J^0(T) \quad (60)$$

Entropieänderung Wärmeänderung und Änderung der Stoffzusammensetzung im System kann die Entropie beeinflussen.

Regel von Trouton Verdampfungsentropien fast aller Stoffe sind ca. 85 $\frac{J}{K \cdot mol}$.

1.12 Kombination beider Hauptsätze (51)

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_{Sys} + \Delta S_{Umg} \geq 0 \quad (61)$$

$$\Delta S_{tot} = \Delta_r S_{Sys}^0 - \frac{\Delta_r H_{Sys}^0}{T} \quad (62)$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{tot} & \text{ Gesamte Entropieänderung im Universum} \\ \Delta_r S_{Sys}^0 & \text{ Standardreaktionsentropie im System} \\ \Delta_r H_{Sys}^0 & \text{ Standardreaktionsenthalpie im System} \\ T & \text{ Temperatur von System und Umgebung} \end{aligned}$$

ΔS_{tot} ist > 0 für spontanen Prozesse und $= 0$ für Gleichgewicht.

1.13 Gibbsenergie (53)

1.13.1 Definition der Gibbsenergie (53)

$$G = H - T \cdot S \quad (63)$$

$$\begin{aligned} G & \text{ Gibbsenergie} & [G] &= J \\ H & \text{ Enthalpie} & [H] &= J \\ S & \text{ Entropie} & [S] &= \frac{J}{K} \\ T & \text{ absolute Temperatur} & [T] &= K \end{aligned}$$

1.13.2 Reaktions-Gibbsenergie (53)

$$\Delta_r G(T) = \Delta_r H(T) - T \cdot \Delta_r S(T) \quad (64)$$

$\Delta_r G < 0$ für spontanen Prozesse
 $= 0$ für Gleichgewicht

1.13.3 Totales Differential der Gibbsfunktion (54)

$$dG = \left(\frac{\partial F}{\partial p} \right)_{T,n_B} \cdot dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,n_B} \cdot dT + \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{p,T} \cdot dn_B \quad (65)$$

1.13.4 Druck- und Temperaturabhängigkeit der Gibbsenergie (59)

$$dG = V \cdot dp - S \cdot dT \quad (66)$$

$$\begin{aligned} dG & \text{ infinitesimale Änderung der Gibbsenergie} & [dG] &= J \\ V & \text{ Volumen des Systems} & [V] &= m^3 \\ dp & \text{ infinitesimale Druckänderung des Systems} & [dp] &= Pa \\ S & \text{ Entropie des Systems} & [S] &= \frac{J}{K} \\ dT & \text{ infinitesimale Temperaturänderung} & [dT] &= K \end{aligned}$$

1.13.5 Druckabhängigkeit der Gibbsenergie (59)

$$\Delta G = G(p_2) - G(p_1) = \int_{p_1}^{p_2} V \cdot dp \quad (67)$$

1.13.6 Druckabhängigkeit der Gibbsenergie kondensierter Phasen (60)

Die Druckabhängigkeit der Gibbsenergie kondensierter Phasen kann i.A. vernachlässigt werden. Nur unter extremen Bedingungen - bei mehreren Kilobar - wird sie bedeutend.

1.13.7 Druckabhängigkeit der Gibbsenergie idealer Gase (61)

$$\Delta G = n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (68)$$

1.13.8 Temperaturabhängigkeit der Gibbsenergie (61)

$$\Delta G = G(T_2) - G(T_1) = - \int_{T_1}^{T_2} S \cdot dT \quad (69)$$

1.13.9 Temperaturabhängigkeit der Gibbsenergie in der Praxis (62)

$$G(T) = G(T_R) - S(T_R) \cdot (T - T_R) \quad (70)$$

Mit T_R als *Referenztemperatur*.

1.13.10 Festkörper, Flüssigkeiten und Gasen in Beziehung mir der Temperatur (63)

Die Temperaturabhängigkeit der Gibbsenergie ist für Festkörper, Flüssigkeiten und Gase gleichermassen zu berücksichtigen. Es ist eine Frage der *Temperaturdifferenz* und der benötigten *Resultatgenauigkeit*, ob sie berücksichtigt werden soll.

1.13.11 Gibbsenergie bei anderem Druck und anderer Temperatur (63)

$$\Delta G = G(p_2, T_2) - G(p_1, T_1) = S(p_1) \cdot (T_2 - T_1) + V(T_2) \cdot (p_2 - p_1) \quad (71)$$

1.14 Zusammensetzungsabhängigkeit: das chemische Potential (65)

$$\mu_B \stackrel{\text{def}}{=} \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{p, T, n_{j \neq B}} \quad (72)$$

1.14.1 Offenes System (66)

$$dG = V \cdot dp - S \cdot dT = \sum_{j=A}^K \mu_j \cdot dn_j \quad (73)$$

$$\Delta G = V \cdot \Delta p - S \cdot \Delta T + \sum_{j=A}^K \mu_j \cdot \Delta n_j \quad (74)$$

$$\Delta G = R \cdot n \cdot T \cdot \ln \frac{p_2}{p_1} - S \cdot \Delta T + \sum_{j=A}^K \mu_j \cdot \Delta n_j \quad (75)$$

1.14.2 Zusammenfassung (67)

- Volumen: $V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)$
- Entropie: $S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)$
- chemische Potential: $\mu_B = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)$

1.15 Chemische Reaktionen (68)

1.15.1 Reaktions-Gibbsenergie (68)

$$\Delta_r G_{p,T} = \Delta_r H_{p,T} - T \cdot \Delta_r S_{p,T} \quad (76)$$

1.15.2 Standard-Reaktions-Gibbsenergie (68)

$$\Delta_r G^0(T) = \sum_{j=A}^K \nu_j \cdot \mu_j^0(T) = \sum_{j=A}^K \nu_j \cdot G_j^0(T) \quad (77)$$

1.15.3 Temperaturabhängigkeit (70)

$$\Delta G(T_2) = \Delta_r G^0(T) - \Delta_r S^0 \cdot \Delta T \quad (78)$$

1.15.4 Druckabhängigkeit (70)

$$\left(\frac{\partial \Delta_r G^0}{\partial p} \right)_{T, n_B} = 0 \quad (79)$$

Die Standard-Reaktions-Gibbsenergie ist *nicht druckabhängig*, sie gilt nur bei $p^0 = 1 \text{ bar}$.

1.15.5 Gleichgewichtskonstante: T und p-Abhängigkeit (71)

$$\ln K(T) = \frac{-\Delta_r G^0(T)}{R \cdot T} \quad (80)$$

1.15.6 Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten (71)

$$\ln K(T_2) = \ln K(T_1) - \frac{\Delta_r H^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (81)$$

1.15.7 Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten (72)

K ist strikt an die Reaktions-Gibbsenergie beim konstanten Druck p^0 gebunden. $\Delta_r G^0$ ist nicht vom Druck abhängig. Folgt dass die Gleichgewichtskonstante *nicht vom Druck abhängig* ist.

1.16 Phasenübergänge (75)

$$d\mu_{B,\alpha} = d\mu_{B,\beta} = 0 \quad (82)$$

$$V_{B,\alpha} \cdot dp - S_{B,\alpha} \cdot dT = V_{B,\beta} \cdot dp - S_{B,\beta} \cdot dT \quad (83)$$

$$(V_{B,\alpha} - V_{B,\beta}) \cdot dp = (S_{B,\alpha} - S_{B,\beta}) \cdot dT \quad (84)$$

$$(85)$$

1.16.1 Phasenübergang allgemein für Phase α in Phase β : Clapeyronsche Gleichung (75)

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} S_B}{\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} V_B} \quad (86)$$

$\frac{dp}{dT}$	Steigung der Kurve im p/T-Diagramm	$\left[\frac{dp}{dT} \right] = \frac{h_{tr}}{K}$
$\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} S_B$	Diff. der molaren Entropien	$[\Delta S_B] = \frac{J}{K \cdot mol}$
$\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} V_B$	Diff. der molaren Volumina	$[\Delta V_B] = \frac{m^3}{mol}$

1.16.2 Phasenübergang fest / flüssig (76)

$$\Delta_{fus} V_B \cdot \Delta p = \Delta_{fus} S_B \cdot \Delta T \quad (87)$$

$$p = p^0 + \frac{\Delta_{fus} H_B^0}{\Delta_{fus} V_B^0} \cdot \ln \frac{T_m}{T_m^0} \quad (88)$$

1.16.3 Phasentübergang flüssig / gasförmig (77)

Auch mit *Clausius - Clapeyronsche* Gleichung bezeichnet. Die Temperaturabhängigkeit des (Sättigungs-)druckes von Flüssigkeiten lautet:

$$\ln \frac{p_B(T)}{p_B(T_1)} = -\frac{\Delta_{vap}H_B}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (89)$$

Der Sättigungspartialdruck bei irgendeiner Temperatur ist

$$\ln \frac{p_B^*(T)}{p^0} = \ln \frac{p_B^*(T_1)}{p^0} - \frac{\Delta_{vap}H_B}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (90)$$

p_B^*	Sätt.-part.druck B_{rein} bei T	$[p_B^*] = \text{bel.}$
$p_B^*(T_1)$	bekannter Sätt.druck B_{rein}	$[p_B^*(T_1)] = \text{bel.}$
$\Delta_{vap}H_B$	Verd.enthalpie	$[\Delta_{vap}H_B] = \frac{J}{mol}$
T	beliebige Temperatur mit $p_B^*(T)$	$[T] = K$
T_1	Temperatur bei der p_B^* bekannt	$[T_1] = K$

Der Sättigungsdruck einer Flüssigkeit ist stark temperaturabhängig.

2 Kinetik chemischer Reaktionen (K)

2.1 Empirische Geschwindigkeitsgesetze (2)

2.1.1 Geschwindigkeitsgesetz (2)

Das Geschwindigkeitsgesetz ist eine Gleichung, welche die Abnahme eines Reaktanden oder das Entstehen eines Produktes in eine Beziehung stellt zu den Konzentrationen beteiligter Stoffe. Welche Stoffe in Beziehung eingehen und welcher Art die Beziehung eines jeden ist, muss das Experiment erweisen. Die für das Bestimmen eines Geschwindigkeitsgesetzes notwendigen Messgrößen sind die *Konzentrationen* von einem oder mehreren Reaktanden und die *Zeit*.

2.1.2 Reaktionsgeschwindigkeit eines Stoffes in einem Prozess (3)

$$r_B = \frac{dc_B}{dt} = \frac{dc_B}{dt} \quad (91)$$

r_B	Reaktionsgeschwindigkeit von B	$dim r_B = \frac{N}{l^3 \cdot Z}$
t	Zeit	$dim t = Z$
$c_B \equiv [B]$	Konzentration des Stoffes B	$dim c_B = \frac{N}{l^3}$

2.1.3 Reaktionsgeschwindigkeit eines Prozesses (3)

$$r = \frac{r_B}{\nu_B} = \frac{1}{\nu_B} \cdot \frac{d[B]}{dt} \quad (92)$$

r	Geschwindigkeit des Prozesses	$dim r = \frac{N}{l^3 \cdot Z}$
r_B	Reaktionsgeschwindigkeit der Substanz B im Prozess	
ν_B	Stöchiometrischer Koeffizient von B	

2.1.4 Geschwindigkeitskonstante k (4)

Die Dimension des linken Teil des Geschwindigkeitsgesetzes ist immer $\frac{N}{l^3 \cdot Z}$. Das heisst, dass k variiert in seiner Dimension in Zusammenhang mit dem Geschwindigkeitsgesetz! Hier ein Paar Beispiele:

$$\begin{aligned} r_A &= -k & dim k &= \frac{N}{l^3 \cdot Z} \\ r_A &= -k \cdot [A] & dim k &= \frac{N}{Z} \\ r_A &= -k \cdot [A] \cdot [B] & dim k &= \frac{N}{N \cdot Z} \end{aligned}$$

2.1.5 Reaktionsordnung (5)

Die Ordnung einer Reaktion ist gleich der Summe aller Exponenten der im Geschwindigkeitsgesetz vorkommenden Reaktandenkonzentrationen. Der Ordnungsgrad kann aufgeteilt werden in die Ordnungen bezüglich der einzelnen Reaktanden.

2.1.6 Halbwertszeit $t_{\frac{1}{2}}$ und mittlere Lebensdauer τ (6)

Die Halbwertszeit ist die Zeit die benötigt wird, bis die Konzentration eines Reaktanden auf die Hälfte seiner Anfangskonzentration gesunken ist. Die mittlere Lebensdauer ist eine statische Grösse, bestens bekannt als mittlere Lebenserwartung.

2.2 Reaktionsordnungen (6)

2.2.1 Reaktionen nullter Ordnung (6)

$$A \rightarrow {}^k X$$

Das Geschwindigkeitsgesetz lautet:

$$r_A = \frac{d[A]_t}{dt} = -k \quad (94)$$

Die Konzentration von A als Funktion der Zeit ist

$$[A]_t = [A]_0 - k \cdot t \quad (95)$$

$[A]_t$	Konzentration zur Zeit t
$[A]_0$	Anfangskonzentration
k	Geschwindigkeitskonstante
t	Zeit
	$dim k = \frac{N}{l^3 \cdot Z}$

Für die Halbwertszeit und die mittlere Lebensdauer gilt

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\frac{[A]_0}{2}}{k} \quad (96)$$

$$\tau = t_{\frac{1}{2}} \quad (97)$$

2.2.2 Reaktionen erster Ordnung (9)



$$r_A = \frac{d[A]_t}{dt} = -k \cdot [A]_t \quad [A]_t = [A]_0 \cdot e^{-k \cdot t} \quad (99)$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k} \quad (100)$$

$$\tau = \frac{1}{k} = \frac{t_{\frac{1}{2}}}{\ln 2} = 1.44 \cdot t_{\frac{1}{2}} \quad (101)$$

2.2.3 Reaktionen zweiter Ordnung (11)

Es gibt zwei Möglichkeiten:



$$r_A = \frac{d[A]_t}{dt} = -k \cdot [A]_t^2 \quad (104)$$

$$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + k \cdot t \quad (105)$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{[A]_0 \cdot k} \quad (106)$$

$$\tau = \infty \quad (107)$$

2.

$$r_A = \frac{d[A]_t}{dt} = r_B = \frac{d[B]_t}{dt} = -k \cdot [A]_t \cdot [B]_t \quad (108)$$

$$\ln \frac{[A]_t}{[B]_t} = \ln \frac{[A]_0}{[B]_0} + ([A]_0 - [B]_0) \cdot k \cdot t \quad (109)$$

Falls die Anfangskonzentrationen gleich sind, so geht dies Fall in den einfacheren Fall 1 über.

2.2.4 Reaktionen pseudo-erster Ordnung (13)

Gegeben das System



mit $[B]_0 \gg [A]_0$ resp. $[B]_t = [B]_0 = konst.$ wird das gemessene Geschwindigkeitsgesetz:

$$r_A = \frac{d[A]_t}{dt} = -k \cdot [B]_0 \cdot [A]_t \quad (111)$$

Die Halbwertszeit, die Lebensdauer und die Lösung der Differentialgleichung sind gleich wie die entsprechenden Ausdrücke in den Reaktionen 1. Ordnung.

2.3 Temperaturabhängigkeit von k (13)

2.3.1 Aktivierungsenergie (15)

Arrhenius bezeichnete die Energiedifferenz zwischen der Energie des Ausgangsmoleküls und dem höchsten Punkt der Energie auf dem Reaktionsweg als *Aktivierungsenergie*. Die *Atomordnung* mit grössten Energie wird als *aktivierter Komplex* bezeichnet. Die Aktivierungsenergie der Rückreaktion ist gleich der Summe aus ΔU und E_a (ΔU : Änderung der inneren Energie des Systems; E_a : Aktivierungsenergie).

2.3.2 Arrhenius-Gleichung (16)

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \quad (112)$$

oder
$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R \cdot T} \quad (113)$$

Bei zwei verschiedenen Temperaturen kann man finden dass

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (114)$$

2.3.3 RGT-Regel

Die Reaktionsgeschwindigkeit-Temperatur-Regel sagt: "Bei einer Temperatur Erhöhung um 10K verdoppelt sich die Reaktionsgeschwindigkeit".

3 Die kovalente Bindung - Einführung in der Molekülorbitale (MÖ)

3.1 Die Schrödinger Gleichung (3)

$$H \cdot \Psi = E \cdot \Psi \quad (115)$$

H ist der *Hamiltonsche Operator*. Die Lösung der Schrödinger-Gleichung stellt einen unendlichen Satz von Wellenfunktionen dar, die man als *Orbitale* bezeichnet. Das einfachste Molekül mit einer normalen kovalenten Bindung, also mit einem Elektronenpaar, ist das H_2 Molekül. Bezeichnet man die beiden Wasserstoffkerne des Moleküls mit H_A und H_B , so kann man aus den beiden korrespondierenden 1s-Atomorbitalen jedes Atoms ϕ_A und ϕ_B ein Molekülorbital $\Psi = (\phi_A + \phi_B)$ konstruieren (Linearkombination von Atomorbitalen, LCAO-Ansatz). So wie das Atomorbital (AO) die Wahrscheinlichkeit aufzeigt, ein Elektron in der Umgebung des Atomkerns anzutreffen, so gibt das Molekülorbital (MO) die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons um das Molekül herum an. Aus n AO's können n MO's aufgebaut werden. Man bezeichnet die gegenüber den ursprünglichen AO's energiereicheren MO's als *bindende Orbitale*, die energiereicheren werden *antibindend* genannt; die die genau die gleiche Energie besitzen sind *nichtbindende Orbitale*.

3.2 Wasserstoff-Molekül (5)

Für das H_2 -Molekül ergibt die Lösung der Schrödinger-Gleichung

$$\Psi_\sigma = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot (\phi_A + \phi_B) \quad (116)$$

$$\Psi_\sigma^* = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot (\phi_A - \phi_B) \quad (117)$$

Ψ_{sigma} ist das bindendes Orbital und Ψ_{sigma}^* das antibindendes Orbital. Der Faktor $\frac{1}{\sqrt{2}}$ heisst *Normierungsfaktor* (damit $\int \Psi^2 dV = 1$ ist)

3.3 σ - und σ^* -Orbitale (7)

Bei Drehung der σ -Orbitale um die Bindungsachse ändert sich die Überlappung der Orbitale nicht. Damit ändert sich auch die Orbitalenergie nicht. Die Atome einer σ -Bindung sind daher frei gegeneinander drehbar (OBdA!).

Knotenebenen Zonen in welchen die Wahrscheinlichkeitsfunktion den Wert Null hat.

3.4 Rotationssymmetrie von σ - und σ^* -Orbitalen (10)

Entscheidend für die Charakterisierung der Bindung ist nur die Symmetrie der Ladungsverteilung.

3.5 Struktur des Methan-Moleküls (10)

Die Geometrie des Methan-Moleküls ist die eines regulären Tetraeders (mit Bindungen von 109.5° Grad).

3.6 Hybridisierung (13)

Die Hybridisierung ist die Konstruktion symmetrie-gerechter Orbitale. Diese Hybridorbitale sind miteinander äquivalent. Hybridorbitale, welche aus einem s- und drei p-Orbitalen konstruiert wurden, werden sp^3 -Hybridorbitale genannt.

3.7 Überlegungen zur Hybridisierungsenergie (14)

Die Gesamtenergie eines Systems wird durch die Hybridisierung nicht verändert, wenn die betrachtete Schale mit Elektronen ganz gefüllt ist oder wenn sie völlig leer ist. Leere Orbitale sind für eine Energiebetrachtung ohnehin nicht von Belang. Ein sp^3 -Orbital hat im Vergleich zum s- oder p-Orbital eine wesentlich stärkere Bindung.

3.8 Hybridisierung und Geometrie von Methan (16)

1. Hybridisierung ist die Linearkombination von Orbitalen an einem Zentralatom zur Bildung symmetrie-adaptierter Orbitale (im Gegensatz zur Bildung von σ -Bindungen, bei welchen Orbitale von zwei verschiedenen Atomen verwendet werden).

2. sp^3 -Hybridisierung eines C-Atoms liefert ein Satz von vier gleichwertigen sp^3 -Hybridorbitalen. Diese sp^3 -Hybride zeigen in die Ecken eines regulären Tetraeders. Man verwendet diese Hybridorbitale immer zur Beschreibung von C-Atomen mit vier Liganden.

3.9 sp^2 -Hybridisierung (20)

In der sp^2 -Hybridisierung bleibt ein 2p-Orbital übrig (das $2p_z$ -Orbital), welches man für die Hybridisierung nicht verwendet. Man bekommt so *drei* sp^2 -Hybridorbitale.

3.10 π -Bindungen (21)

In einer $C - C$ -Bindung (mit vier H-Atome) bleiben zwei 2p-Orbitale übrig. Eine Bindung bildet sich zwischen den beiden p-Orbitalen aus (π -Bindung). Eine π -Bindung entsteht also durch Wechselwirkung zweier parallel-stehender p-Orbitale. Die Wechselwirkung ist bindend, wenn die Vorzeichen der mathematischen Funktionen gleich sind.

$C = C$ -Doppelbindungen Dieses Typ von Bindung ist *nicht* frei drehbar!

3.11 sp -Hybridisierung (25)

Mit dieser Hybridisierung bekommt man *zwei* sp -Orbitale und bleiben *zwei* nicht zur Hybridisierung verwendete p-Orbitale am C-Atom. In einer $C - C$ -Bindung (mit zwei H-Atome) bleiben *vier* p-Orbitale übrig, die man zu zwei π -Bindungen kombiniert. In einer $-C \equiv C-$ Bindung ist der erste Strich eine $\sigma(C-C)$ -Bindung; die beiden anderen Striche sind zwei aufeinander senkrecht stehende π -Bindungen.

3.12 Zusammenfassung Molekülorbitale (28)

1. Um die planare Geometrie an $C = C$ -Doppelbindungen zu beschreiben, verwendet man sp^2 -Orbitale. Die übrig gebliebenen p-Orbitale bilden miteinander eine π -Bindung.
2. Man unterscheidet:
 - σ -Bindungen sind rotationssymmetrisch
 - π -Bindungen besitzen zwei gleichwertige Orbitalappen mit unterschiedlichen Vorzeichen der Funktion.
 - Um π -Bindungen kann nicht frei gedreht werden.
3. In der MO-Interpretation einer Doppelbindung bedeutet ein Strich eine $C - C - \sigma$ -Bindung, der andere eine π -Bindung.
4. Die Bindungsenergien von σ -Bindungen sind grösser als diejenigen entsprechender π -Bindungen. Wegen der geringen Bindungsenergie der π -Bindungen sind Doppelbindungen Schwachstellen in einem Molekül. Dort finden die meisten Reaktionen statt.

5. Dreifachbindungen kann man als Überlagerung einer σ -Bindung mit zwei aufeinander senkrecht stehenden π -Bindungen beschreiben. Die Bindungsenergie der π -Bindungen ist geringer als die der σ -Bindungen.

4 Organische Chemie 1 (OC1)

4.1 Einführung (1)

Als "Organische Chemie" bezeichnet man die Chemie der *Kohlenstoffverbindungen*. Beispiele sind Cellulose, Lipide, DNA, Erdöl und Treibstoffe, . . .

4.2 Kohlenwasserstoffe (6)

4.2.1 Klassierung (6)

Kohlenwasserstoffe enthalten nur die Elemente C und H.

4.2.2 Alkane (7)

Nur C – C Einfachbindungen, C – H Bindungen, *keine* Ringe. **Cycloalkane** besitzen Ringstruktur, nur C – C Einfachbindungen, C – H Bindungen.

4.2.3 Alkene (7)

Mindestens eine C = C Doppelbindung. Rest wie in einem Alkan. **Cycloalkene** besitzen Ringstruktur, mindestens eine C = C Doppelbindung.

4.2.4 Alkine (8)

Mindestens eine C $\equiv$ C Dreifachbindung. Rest gleich wie in einem Alkan. **Cycloalkine** besitzen eine Ringstruktur.

4.3 Aromatische Kohlenwasserstoffe (8)

Sie enthalten das Strukturelement eines *Benzenrings*.

4.4 Physikalische Eigenschaften von Kohlenwasserstoffen (9)

4.4.1 Schmelz- und Siedepunkte (9)

Die Zunahme der Schmelz- und Siedepunkte kann mit der wachsenden Zahl von intermolekularen Wechselwirkungen zwischen einzelnen Molekülen erklärt werden. Diese Interaktionen führen zu Anziehung zwischen den Molekülen. Je stärker sich Moleküle anziehen, um so höher ist auch die Energie, die es braucht, um einen Molekülverband aufzulösen.

4.4.2 Isomerie (11)

Verbindungen mit gleicher Summenformel, aber verschiedenen Eigenschaften nennt man *Isomere*.

Isomere	
Konstitutionsisomere	Stereoisomere
	Enantiomere Diastereomere

Konstitutionsisomere Gleich Summenformel, aber verschiedene Konstitutionen (Konstitution = Verbundenheit der Atome innerhalb eines Moleküls).

Enantiomere Enantiomere besitzen gleiche Konstitution sind *nicht identisch, spiegelbildliche 3D-Anordnung*.

Diastereomere Diastereomere besitzen gleiche Konstitution, nicht identisch, verschiedene *nicht spiegelbildliche 3D-Anordnung*. Hat ein Molekül mehrere (mindestens zwei) voneinander verschiedene Chiralitätszentren, so genügt es, den Chiralitätssinn an einem dieser Zentren zu ändern, um zu einem diastereomeren Molekül zu gelangen. Wenn man hingegen den Chiralitätssinn aller Chiralitätszentren ändert, so gelangt man zum Spiegelbild des Moleküls (Enantiomeren).

4.4.3 Isomerie bei distribuierten Benzenderivaten (17)

Wenn man einen Benzenring doppelt substituiert, so sind drei Konstitutionsisomere möglich (d.h. *ortho*, *meta* und *para*).

4.5 Chiralität (18)

Ein Gegenstand ist nur dann chiral, wenn er keine Symmetrieelemente 2. Art (S_n) besitzt (S_1 : Spiegelebene; S_2 : Inversionszentrum). Die gemeinsame Eigenschaft aller chiralen Gegenstände heißt *Chiralität*.

4.5.1 C_n -Achsen (18)

Drehen des Objekts um einen Winkel $\phi = \frac{2\pi}{n}$. Wenn ein Objekt nach Anwendung einer C_n -Achse vom Ausgangszustand nicht unterscheidbar ist, so besitzt es eine C_n -Achse.

4.5.2 S_n -Achsen (19)

Drehen des Objekts um einen Winkel $\phi = \frac{2\pi}{n}$ und anschließend Spiegelung an der Spiegelebene.

4.5.3 Chiralitätszentren (24)

Ein Kohlenstoffatom mit vier verschiedenen Liganden ist ein Chiralitätszentrum.

4.6 System von Cahn, Ingold und Prelog (RS-System) (26)

Ein *R-Chiralitätsstimm* entspricht ein Uhrzeigersinn; ein *S-Chiralitätsstimm* ein Gegenuhrzeigersinn.

4.6.1 Sequenzregeln (28)

1. Fallende Ordnungszahl
2. Fallende Massenzahl
3. $Cis > Trans$, $Z > E$
4. $lk(like, RR, SS) > ul(unlike, RS, SR)$
5. $(R) > (S)$

Achtung: die Doppelbindungen werden via Duplikatatom berücksichtigt. Duplikatatom erhalten in der nächsten Ligandsphäre Phantomatome mit der Ordnungszahl Null. Das gilt auch für Dreifachbindungen.

4.7 Fischer-Projektionen (36)

Die Fischer-Projektionen sind ein Mittel, um den Chiralitätsstimm an einzelnen Zentralatomen darzustellen. Heute werden nur noch für Aminosäuren und Zucker gebraucht. Konventionen:

- vordere Tetraederkante waagrecht
- längste Kohlenstoffkette senkrecht
- höchst oxidiertes C-Atom oben

4.7.1 Eigenschaften der Fischer-Projektionen (37)

1. Cyclische Vertauschung von drei Liganden führt zu einer äquivalenten Darstellung.
2. Rotation um π in der Papierebene führt zu einer äquivalenten Darstellung.
3. Rotation um $\frac{\pi}{2}$ in der Papierebene führt zu einer spiegelbildlichen Darstellung.

α -Aminosäuren Aminogruppe (NH_2) links: L-Aminosäure; Aminogruppe rechts: D-Aminosäure.

Zucker Man unterscheidet zwischen *Aldosen* und *Ketosen*. Für die Aldosen betrachtet man die Hydroxylgruppe am letzten (untersten) Chiralitätszentrum als L- (links) oder D- (rechts) zeiger.

4.8 Konsitutionell gleiche Chiralitätszentren (41)

Mir einer geraden Anzahl von CZ können die Zentren sich gegenseitig kompensieren (interne Kompensation). Moleküle mit solchen Bedingungen enthalten eine S_n -Achse (sind achiral) und heißen *Mesoformen*.

4.9 Spezifikation von Doppelbindungen (41)

Zur Bezeichnung des Substitutionsgrades von Doppelbindungen zählen die H-Atome nicht. Mit tri- und tetrasubstituierten Doppelbindungen gibt es Probleme: man benutzt die Deskriptoren E (entgegen) und Z (zusammen).

4.10 Mesomerie bei Benzen und Derivaten (42)

Postulat von Kekulé: es gibt keine Isomerie bei aromatischen Verbindungen. Für das Benzen spricht man von *Grenzstrukturen* oder *mesomere Strukturen*. Die einfache C – C Bindungen besitzen einem Doppelbindungscharakter. Dieses Phänomen ist *Delokalisation* (oder Mesomerie) genannt.

5 Organische Chemie 2 - Organische Reaktionen (OC2-1)

Eine chemische Reaktion ist eine Umwandlung (mindestens) einer Substanz mit nachweisbarer Veränderung der Struktur der beteiligten Moleküle.

5.1 Energiediagramme (1)

Für jede Reaktion lässt sich ein Gibbs-Energie-Diagramm aufstellen. Es gilt:
 $\Delta G^0 > 0$ endergonische Reaktion
 $\Delta G^0 < 0$ exergonische Reaktion

5.2 Homolysen und Heterolysen (2)

Homolyse: Spaltung in gleiche Teile; jeder Bindungspartner nimmt die Hälfte der Bindungselektronen mit. *Heterolyse*: ein Bindungspartner nimmt beide Bindungselektronen mit.

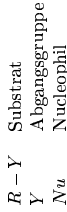
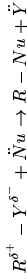
5.3 Substitutionen (3)

- nucleophile Substitution
- elektrophile Substitution

5.4 Gesättigte Kohlenstoffatome: nucleophile Substitutionen (3)

Elektrophile Zentren werden mit δ^+ bezeichnet. Elektrophile haben eine Elektronenlücke am Zentralatom. Elektrophile Zentren erkennt man am besten an der Anwesenheit polarer Bindungen. *Nucleophile* sind die Gegenstücke der Elektrophile. Meisten Nucleophile sind auch Basen. Die Reaktionen als Nucleophil

und als Base treten oft parallel auf. Ein allgemeines Schema einer Nucleophilen Substitution sieht so aus:



5.5 Ablauf nucleophiler Substitutionen (6)

Für nucleophile Substitutionen an gesättigten C-Atomen sind vor allem zwei Reaktionsmechanismen wichtig:

1. S_N1 -Reaktion ist eine *dissoziative* Reaktion mit Kinetik

$$\frac{d[P]}{dt} = k \cdot [E] \quad (118)$$

Meist Bildung von rachenischen Gemischen (d.h. R- und S-Molekülen zu Gleichen Teilen).

2. S_N2 -Reaktion ist eine *assoziative* Reaktion mit Kinetik

$$\frac{d[P]}{dt} = k \cdot [E] \cdot [Nu] \quad (119)$$

Waldensche Umkehrung der Konfiguration.

5.5.1 Die S_N1 -Reaktion im Detail (8)

Im ersten Schritt tritt das Nucleophil nicht in Aktion. Bildung von Carbeniumionen (Zwischenprodukt). Im zweiten Schritt wird das Carbokation von einem Nucleophil angegriffen. Die grösste Aktivierungsenergie muss für den ersten Schritt verwendet werden. Tertiäre Substrate reagieren sehr schnell, primäre Substrate reagieren nicht nach dem S_N1 -Mechanismus.

Hammond-Postulat Sind zwei benachbarte Zustände energetisch ähnlich, so sind sie auch strukturell ähnlich. D.h., dass je stabiler das Carbeniumion ist, um so rascher verläuft die Reaktion. Je mehr Alkylgruppen sich am positiv geladenen C-Atom befinden desto stabiler wird das Carbeniumion. Heteroatome mit nichtbindenden Elektronenpaare (O, N, Halogene) stabilisieren Carbeniumionen enorm. Die Schreibbarkeit von Grenzstrukturen ist im allgemeinen ein Mass für die Stabilität von Carbeniumionen. Carbeniumionen, welche ein leeres Orbital mit s-Charakter aufweisen, sind allesamt instabil. Man beachtet:

- Wenn eine Reaktion im Wasser stattfindet, so ist Wasser am häufigsten vorkommende Nucleophil.
- Andere Nucleophile können mit dem Wasser konkurrieren.

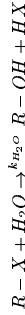
5.5.2 Die S_N2 -Reaktion im Detail (16)

1. Angriff des Nucleophils
2. Übergangszustand
3. Ausspaltung der Abgangsgruppe

Diese Reaktion ist dominant von sterischen Faktoren abhängig: je mehr H-Atome das Zentralatom trägt, um so schneller sie verläuft. Tertiäre Substrate reagieren aus sterischen Gründen nicht mehr nach S_N2 -Art. Im Gegensatz zur S_N1 -Reaktion führt diese Reaktion nicht über ein Zwischenprodukt. Im Übergangszustand sind Nucleophil, Zentralatom und Abgangsgruppe linear angeordnet. Das Umlappen der Liganden wird *Inversion* genannt.

5.6 Quantisierung der Nucleophile (19)

Gegeben die Reaktion



gilt die *Swain-Scott-Beziehung*

$$\log \frac{k}{k_{H_2O}} = s \cdot n \quad (120)$$

k_{H_2O}	Reaktionskonstante
s	Suszeptibilitätsfaktor (in H_2O ist 1)
n	Mass für die Nucleophilie von Nu

Die Konzentration eines Nucleophils, so dass es in wässrigen Lösung gleich schnell wie das Wasser reagiert:

$$[Nuc]_{50\%} = 55,5 \cdot 10^{-n} M \quad (121)$$

5.7 Rolle der Abgangsgruppe (20)

Die Geschwindigkeit einer nucleophilen Substitution ist auch mit der "Güte" der Abgangsgruppe gekoppelt. Funktionelle Gruppen, die in S_N -Reaktionen nicht als Abgangsgruppen auftreten, können aber bei Eliminationsreaktionen als Abgangsgruppen auftreten!

5.8 Elektrophile aromatische Substitution (25)

Im Gegensatz zu $C = C$ Doppelbindungen gehen aromatische Verbindungen praktisch keine Additionsreaktionen ein. Die mechanistische Vorstellung kann in zwei Teilschritten formuliert werden:

- Addition des Elektrophils
- Elimination eines Protons

5.8.1 Zweifelsubstitutionen an aromatischen Kernen (27)

Es gibt drei Möglichkeiten der Orientierung für einen zweiten Substituenten: d.h. es kann eine *ortho*-, *meta*- oder *para*-Substitution geben.

5.8.2 Orientierung bei Mehrfachsubstitution (28)

Man unterscheidet drei Gruppen von Substituenten:

- Gruppe 1:** erhöhen die Reaktivität und dirigieren die Substituenten in die *ortho*- und *para*-Stellung
 - σ -Donoren, oder
 - π -Donoren (außer Halogene)
- Gruppe 2:** erniedrigen die Reaktivität, Substituenten in *meta*-Stellung
 - π -Aczeptoren
 - reine σ -Aczeptoren
- Gruppe 3:** erniedrigen die Reaktivität, Substituenten in *ortho*- und *para*-Stellung
 - Halogene

5.8.3 Substitutionen an polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (31)

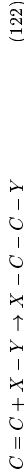
Kondensation mehrerer Ringsysteme ermöglicht eine stärkere Delokalisierung der positiven Ladung in den σ -Komplexen. Die mehrkernige aromatische Verbindungen sind reaktionsfähiger als die entsprechenden Benzenderivate. (Stellung 1 = α -Stellung; Stellung 2 = β -Stellung)

Kinetische Kontrolle Die Reaktion ist so durchgeführt, dass alle Moleküle, die einmal reagiert haben, nie mehr zurück reagieren können. Dann verläuft die ganze Reaktion über den Weg der geringsten Aktivierungsenergie.

Thermodynamische Kontrolle Die Reaktion ist so geführt, dass alle Schritte reversibel sind. Die Höhe der Aktivierungsenergien spielt keine Rolle mehr; relevant ist nur das $\Delta_r G^0$ der Reaktion (Gleichgewichtssituation).

5.9 C = C-Doppelbindungen: Additionsreaktionen (OC2-2) (2)

Gegeben (es gibt R_1 , R_2 , R_3 und R_4 an die C-Atomen als Restgruppen, die nicht gezeigt sind)



Zu spaltende Bindungen (+)	Neu gebildete Bindungen (-)
$\pi(C=C)$, $\sigma(X-Y)$	$\sigma(C-X)$, $\sigma(C-Y)$

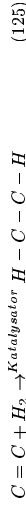
Die Bindungsenthalpie von $\pi(C=C)$ entsteht durch die Differenz zwischen $E_{(C-C)}$ und $E_{(C-C)}$.

$$E_{\pi(C=C)} = 594 \frac{kJ}{mol} - 348 \frac{kJ}{mol} = 246 \frac{kJ}{mol} \quad (123)$$

Die Bilanz sieht so aus:

$$\Delta_r H^0 \approx (E_{(C-C)} - E_{(C-C)}) + E_{(X-Y)} - E_{(C-X)} - E_{(C-Y)} \quad (124)$$

5.9.1 Katalytische Hydrierungen (4)



Als Katalysatoren werden meist Übergangsmetalle wie Pt , Pd , Rh , Ni verwendet. Häufig tritt eine *cis*-Addition an die $C = C$ -Doppelbindung ein.

5.9.2 Addition von Säuren an C = C-Doppelbindungen (5)

Halogenwasserstoffe können leicht an $C = C$ -Doppelbindungen addiert werden. Für nicht symmetrisch substituierten Alkenen gilt die

Regel von Markownikow Bei der Addition von Säuren HA an $C = C$ -Doppelbindungen addiert sich das H^+ an das H -reichere C -Atom.

5.9.3 Hydratisierung von Alkenen (6)

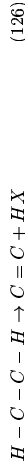
Wird ein Alken mit einer geringer Menge Schwefelsäure in Wasser umgesetzt, so kann man durch Addition von Wasser an die $C = C$ -Doppelbindung Alkohole herstellen. In diesem Fall ist das Wasser das dominierende Nucleophil, welches mit dem Carbeniumion reagiert.

5.10 Eliminationsreaktionen (7)

Bildung von Doppel- und Dreifachbindungen durch Austritt zweier Atome oder Atomgruppierungen von vicinalen Atomen.

5.10.1 β -Eliminationen (8)

1,2-Eliminationsreaktionen (Gruppen H und X werden von zwei benachbarten Atomen abgespalten).



Mit X sind die von der nucleophilen Substitution bekannten Abgangsgruppen gemeint. Man unterscheidet zwischen $E1$ - und $E2$ -Reaktion. Das Unterscheidungskriterium ist die Reaktionsanordnung.

5.10.2 $E1$ -Reaktion (8)

Die Abgangsgruppe wird abgespalten. Es gibt ein Carbeniumion als Zwischenstufe. Ein H^+ wird nachher abgespalten und wird ein Alken gebildet (in einer S_N1 -Reaktion tritt ein Nu^- ein). $E1$ und S_N1 treten fast immer als Konkurrenzreaktionen. Die Gibbs-Energiediagramme von $E1$ und S_N1 sehen praktisch gleich aus.

5.10.3 E2-Reaktion (11)

$E2$ und S_N2 treten als Konkurrenzreaktionen ein. Es wird kein Zwischenprodukt gebildet. In der $E2$ -Reaktion greift ein H -Atom des Reaktanden ein. Die Elimination wird daher so mehr begünstigt, je stärker basisch ein Nucleophil ist.

5.10.4 Sterischer Verlauf der $E2$ -Reaktionen (11)

Meisten $E2$ -Reaktionen laufen mit einem "anti-mechanismus" ab (synplanar oder antiplanar). $H - C - C - X$ Atome liegen in einer Ebene: dies erlaubt eine optimale Überlappung der Orbitale der σ -Bindungen. Der anti-Eliminationsmechanismus ist energetisch günstiger als der syn-Mechanismus.

5.10.5 1,2,3,4,5,6-Hexachlorcyclohexane (HCH) (14)

Drei HCH Isomere sind für die Umwelt relevant: α -, β - und γ -Isomer. α - und γ -Isomer sind abbaubar. β -Isomer ist praktisch nicht abbaubar. Beim β -Isomer gibt es nirgends eine syn- oder anti-Anordnung, in welcher die Atome $H - C - C - Cl$ in einer Ebene liegen. Daher ist es praktisch unmöglich, eine $E2$ -Reaktion durchzuführen.

5.11 Chemische Reaktivität von Carbonyl- und Carboxylgruppen

Das C -Atom von Carboxylgruppen (Carbonsäuren und Carbonsäurederivate) ist höher oxidiert als dasjenige von Carbonylgruppen (Ketone und Aldehyde). Carbonsäuren können nicht mehr weiter oxidiert werden ohne Veränderung des Kohlenstoffgerüsts.

5.12 Nucleophile Additionen an $C = O$ -Doppelbindungen (16)

5.12.1 Reaktivitätsskala von Carbonyl- und Carboxyderivaten (17)

Nach absteigender Reaktivität gilt folgende Skala bezüglich nucleophiler Additionen:

1. Carbonsäurechloride und Carbonsäurebromide
2. Carbonsäureanhydride
3. Aldehyde
4. Ketone
5. Triester
6. Carbonsäureester
7. Carbonsäureamide
8. Carboxylate

5.13 Carbonylverbindungen: spezielle Reaktionen (20)

5.13.1 Addition von Wasser, Bindung von Hydraten (20)

1. **Saure Katalyse** Durch die Protonierung am Sauerstoffatom der Carbonylgruppe wird die Elektronenlücke enorm vergrößert. Dies erleichtert den nucleophilen Angriff von Wasser sehr.

2. Basische Katalyse

Im Allgemeinen sind Hydrate von Carbonylverbindungen *instabil* (thermodynamisch) und *labil* (kinetisch).

5.14 Chemie der Carbonsäuren und deren Derivate (21)

5.14.1 "Substitutionsreaktionen" (21)

Im Allgemeinen handelt es sich nicht um nucleophile Substitutionen (S_N), sondern um eine Folge zweier Reaktionen:

1. **Addition** eines Nucleophils an die Carbonylgruppe
2. **Elimination** einer Abgangsgruppe

5.14.2 Säurekatalysierte Veresterung von Carbonsäuren (21)

Carbonsäuren mit Alkoholen in Gegenwart katalytischer Mengen starker Säuren reagieren zu Estern. Umgekehrt können Carbonsäureester mit wässriger Säure hydrolysiert werden. Die Produkte der Hydrolyse sind Alkohol und Carbonsäure.

5.14.3 Verseifung von Carbonsäureestern (22)

S. Skript auf Seite 23.

5.15 Substitutionen am $\alpha - C$ -Atom

5.15.1 Allgemeines Schema (24)

S. Skript auf Seite 24.

5.15.2 Caisen-Esterkondensation (24)

Werden Carbonsäureester mit starken Basen in nicht-wässrigen Lösungsmitteln umgesetzt, so entstehen Kondensationsprodukte. **Kondensation:** Reaktion zweier Spazies unter Ausstossung eines kleinen Moleküls wie Wasser. Ammoniak, Alkohole, ... Für die Bruttoreaktion s. Skript auf Seite 24. Diese Reaktion führt zu β -Ketoestern.

5.15.3 Aldol-Reaktion (26)

Bei der Aldol-Reaktion können zwei Möglichkeiten unterschieden werden:

- die **Aldol-Addition**: Entstehen eines Adduktes (Aldol)
- die **Aldol-Kondensation**: Addukt reagiert durch Wasserabspaltung zu ein *Enon*

5.16 Decarboxylierung von Carbonsäuren (28)

Man unterscheidet zwischen

1. α -Keto-Carbonsäuren: sie spalten nicht leicht CO_2 ab.
2. β -Keto-Carbonsäuren: sie decarboxylieren sehr leicht.

5.17 Zusammenfassung (29)

1. Additionen an $C = C$ -Doppelbindungen werden im Allgemeinen von Elektrophilen induziert.
2. $E1$ -Reaktionen stehen meist im Zusammenhang mit S_N1 -Reaktionen.
3. Bei $E2$ -Reaktion erfolgt die Entfernung eines Protons und der Abgangsgruppe synchron. Für die Entfernung des Protons sind meist starke Basen erforderlich.
4. Carbonyl- und Carboxylgruppen addieren Nucleophile an das Carbonyl-C-Atom.
5. Protonen in der α -Stellung von Carbonylverbindungen können entfernt werden.
6. Die Claisen-Esterkondensation dient zur Herstellung von β -Keto-Estern.
7. Die Aldol-Reaktion erfolgt auf einer tieferen Oxidationsstufe und liefert als Produkte Aldole oder Enone.
8. β -Keto-Carbonsäuren decarboxylieren sehr leicht.

6 Einführung in die Umweltchemie (UC)

6.1 Allgemeine Thematik der organischen Umweltchemie (6)

Abschätzung der ökologischen "Bedenklichkeit":

1. Evaluation des Eintrags, Verteilung, Transformation(en) und Senken einer Verbindung in der Umwelt (*Expositionsanalyse*).
2. Feststellen und Bewertung der Auswirkungen (*Effekte*) der Verbindung, besonders auf Ökosysteme und auf die menschliche Gesundheit.

Das Umweltverhalten und die biologische Wirkungen von organischen Chemikalien sind streng *strukturspezifisch* (chemische Reaktivität, Verteilung zwischen Festkörper und Wasser (*Sorption*), biologische Abbaubarkeit, Toxizität, Herbizide Wirkung, ...).

6.2 Anthropogene organische Chemikalien (13)

6.2.1 Mineralöl-Produkte (14)

- komplexe Gemische von hauptsächlich aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen
- bei Verbrennung von fossilen Brennstoffen und anderen Materialien entstehen zudem auch polycyclische Kohlenwasserstoffe

Verschmutzung durch Mineralöl Wegen $\rho < 1 \frac{g}{cm^3}$ wird die Grundwasserleitung nicht erreicht.

Verschmutzung durch polychlorierte Kohlenwasserstoffe Wegen $\rho > 1 \frac{g}{cm^3}$ ist eine Grundwasserverschmutzung fast zwingend die Folge. Nicht alle Abbau- bzw. Transformationsprozesse führen zwingend zu weniger bedenklichen Produkten: z.B. eine biologische Transformation bedeutet nicht automatisch auch eine Entgiftung einer Substanz.

6.2.2 Freone (FCKWs) (21)

Freone sind hochwirksame Treibhausgase, insbesondere jene mit Aufenthaltszeiten von über 100 Jahren.

6.2.3 Komponenten von Wasch- und Reinigungsmitteln (23)

In einem Waschmittel hat es *Tenside*. Tenside bestehen aus einem hydrophilen und aus einem hydrophoben Teil. Man unterscheidet zwischen anionischen, kationischen und nichtionischen Tensiden. Gewisse Tenside sind schlecht oder nur teilweise abbaubar: das gibt Probleme mit der Klärschlammverwendung in der Landwirtschaft. In Waschmitteln gibt es auch *Komplexbildner*: sie sind Liganden für Metall-Ionen. Ihre Komplexbildungskonstanten sind im allgemeinen sehr gross.

6.2.4 Biozide (Pestizide, Antifouling-Mittel), ... (26)

Biologisch aktive Substanzen werden direkt in die Umwelt eingetragen mit unerwünschten Nebeneffekte (Beispiele: Chlorierte KW, Phosphorsäure- und Triphosphorsäure(thio)ester, Polychlorierte Phenole, Phenoxysäurederivate, Triazine, ...).

6.3 Physikalisches und chemisches Verhalten von organischen Verbindungen (31)

6.3.1 Dampfdruck reiner Stoffe (31)

Gegenüber dem Gasraum hat jeder flüssige oder feste Stoff oder jede Stoffmischung bei $T > 0K$ einen Dampfdruck der grösser als Null ist.

6.3.2 Das Einheitsenspiel

$$1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa} = 1.01325 \text{ bar} = 760 \text{ Torr} = 760 \text{ mmHg}$$

6.3.3 Aggregatzustand und Dampfdruck (33)

Mit der logischen Fortsetzung der Flüssigkeit / Gas - Grenzlinie (mit dem Sättigungsdruck, den die Substanz hätte, wenn sie noch flüssig wäre) beschreibt man eine *unterkühlten Flüssigkeit* (mit "L" anstatt "p" bezeichnet). Die Differenz zwischen dieser Linie und die Linie des Festkörpers ist ein Mass für die Enthalpie, die man dem Festkörper zuführen müsste, um ihn bei dieser Temperatur in eine gleichwarme Flüssigkeit überzuführen.

$$\ln p^*(T) = -\frac{\Delta_{vap}H^0}{R} \cdot \frac{1}{T} + C \quad (127)$$

$$\log p^*(T) = -\frac{\Delta_{vap}H^0}{2.3 \cdot R} \cdot \frac{1}{T} + B \quad (128)$$

6.3.4 Sättigungsdruck als stofftypische Grösse (36)

Dampfdrücke sind ausschliesslich von intermolekularen Kräften abhängig.

1. Bein unpolaren Verbindungen die derselben Stoffklasse angehören, nimmt der Sättigungsdruck bei 298 Kelvin mit zunehmender Molekülgrösse ab.
2. Stoffe mit polaren Molekülen haben tiefere Sättigungsdrücke, da bei ihnen Dipol/Dipol-WW hinzukommen.
3. Stoffe, deren Verbindungen H-Brücken bilden, besitzen markant tiefere Dampfdrücke.
4. Stoffe mit Ionen als Bausteine (Salze) haben so grosse Ion/Ion-WW, dass sie als nichtflüchtig gelten, ihre Verteilung in die Gasphase wird vernachlässigt.

6.3.5 Abschätzungsformeln für den Sättigungsdruck (38)

Für flüssige Stoffe gilt:

$$\ln \frac{p^*(l, L)}{atm} \cong -K_F \cdot (4.4 + \ln(T_b)) \cdot [1.8 \cdot (\frac{T_b}{T} - 1) - 0.8 \cdot \ln(\frac{T_b}{T})] \quad (129)$$

p^* Dampfdruck (hier abgeschätzt)
 T_b Siedepunkt
 K_F Korrekturfaktor

Der Korrekturfaktor steht zwischen 1.00 für unpolare Verbindungen und max. 1.30 für polare Verbindungen. Für Feststoffe gilt:

$$\ln \frac{p^*(s)}{atm} \cong \ln \frac{p^*(L)}{atm} - [6.8 + 1.25 \cdot (n - 5)] \cdot (\frac{T_m}{T} - 1) \quad (130)$$

T_m Schmelzpunkt
 n Kettenlänge der Alkylkette ($n = 5$ für Länge ≤ 5)

$$p_B = x_B \cdot p_B^* \quad (131)$$

p_B Partialdruck in idealen Mischung $[p_B] = bar$
 x_B Molfraktion in der Mischung $[x_B] = 1$
 p_B Sättigungsdruck von reinen B $[p^*] = bar$

6.3.6 Wasserlöslichkeit organischer Stoffe (44)

Man unterscheidet zwischen *hydrophobe Verbindungen* und *hydrophile Verbindungen*. Es gibt auch Substanzen die halb/halb sind.

6.3.7 Quantitatives Mass der Wasserlöslichkeit (44)

Die Masszahl c_W^{sat} entspricht die Stoffkonzentration im Wasser als Mol der Substanz pro Liter Lösung. Eine Substanz mit kleinem c_W^{sat} wird von Wasser auch in verdünnter Lösung tendenziell "ausgestossen" werden, sei dies Richtung Atmosphäre oder Richtung fettähnliche Phase. Man kann die Wasserlöslichkeit der unterkühlten Flüssigkeit abschätzen (T_m ist der Schmelzpunkt):

$$\ln \frac{c_W^{sat}(L)}{c^0} = \ln \frac{c_W^{sat}(s)}{c^0} + [6.8 + 1.25 \cdot (n - 5)] \cdot (\frac{T_m}{T} - 1) \quad (132)$$

Für die Sättigungskonzentration gilt:

$$c_{w, B} = x_B \cdot c_W^{sat}(l, L) \quad (133)$$

6.4 Stoffverteilung zwischen Phasen (49)

Thermodynamisches Gleichgewicht in einem System herrscht dann, wenn die gesamte Gibbsenergie im System minimal ist (d.h. es gibt keine (chemischen) Potentialdifferenzen mehr).

6.4.1 Luft/Wasser-Verteilung: die Henrykonstante (50)

Die *Henrykonstante bei Sättigung* lautet

$$K_H^{sat}(B) = \frac{p_B^*}{c_{w, B}^{sat}} \quad (134)$$

K_H^{sat} Henrykonstante bei Sättigungsdruck $[K_H^{sat}] = \frac{L \cdot atm}{mol}$
 p_B^* Sättigungspartialdruck $[p_B^*] = atm$
 $c_{w, B}^{sat}$ Sättigungskonzentration in Wasser $[c_{w, B}^{sat}] = \frac{mol}{L}$

6.4.2 Henrykonstante bei allgemeinen Bedingungen (52)

$$K_H(B) = \frac{p_B}{c_{w, B}} \quad (135)$$

$K_H(B)$ Henrykonstante für Stoff B $[K_H] = \frac{L \cdot atm}{mol}$
 p_B Sättigungspartialdruck $[p_B] = atm$
 $c_{w, B}$ Sättigungskonzentration in Wasser $[c_{w, B}] = \frac{mol}{L}$

Das Druck/Konzentration-Verhältnis ist unabhängig von der Stoffkonzentration c_B also $K_H = konst.$ für $0 < c_B \leq c_B^{sat}$.

6.4.3 Henrykonstanten von neutralen organischen Substanzen (54)

$$K_H \approx K_H^* = \frac{p^*}{c_W^{sat}} \quad (136)$$

K_H (wie p^*) ist stark temperaturabhängig.

6.4.4 Henrykonstanten von ionischen Spezies (56)

$$K_H(\text{ion. Spez.}) = 0 \frac{L_W}{L_O} \quad (137)$$

6.4.5 Oktanol/Wasser-Verteilungskonstante (59)

Oktanol als Modellphase Das Molekül ist unpolar, wie ein reiner KW, aber nicht ganz: an einem Ende trägt es eine polare Alkoholgruppe. Die Definition der Oktanol/Wasser-Verteilungskonstante lautet

$$K_{OW}(B) = \frac{c_{O,B}}{c_{W,B}} \quad (138)$$

$$\begin{array}{ll} K_{OW}(B) & \text{Oktanol/Wasser-Verteilungskonst.} \\ c_{O,B} & \text{Konzentration von B in Oktanol} \\ c_{W,B} & \text{Konzentration von B in Wasser} \end{array} \quad \begin{array}{l} [K_{OW}(B)] = \frac{L_W}{L_O} \\ [c_{O,B}] = \frac{mol}{L_O} \\ [c_{W,B}] = \frac{mol}{L_W} \end{array}$$

Man beachtet, dass Oktanol = *wassergesättigtes* Oktanol und Wasser = *oklanogesättigtes* Wasser gilt. Das Konzentrationsverhältnis ist unabhängig von der Stoffkonzentration, also $K_{OW} = konst.$ für $0 < c_B \leq c_B^{\text{sat}}$. Für ionischen Spezies gilt:

$$K_{OW}(\text{Ionen}) = 0 \frac{L_W}{L_O} \quad (139)$$

Bemerkung: die Oktanol/Wasser-Verteilungskonstante ist sehr schwach temperaturabhängig.

Index

Aldol-Addition, 34
Aldol-Kondensation, 34
Aldosen, 27
antibindende Orbitale, 22
Atomorbital, 22
Benzenring, 25
bindende Orbitale, 22
Clausius-Clapeyronsche Gl., 19
Delokalisation, 28
endotherm, 13
exotherm, 13
Expositionsanalyse, 35
freie Enthalpie, 8
Grenzstrukturen, 28
Hamiltonsche Operator, 22
hydrophile Verbindungen, 38
hydrophobe Verbindungen, 38
interne Kompensation, 28
Inversion, 30
Ketosen, 27
Komplexbildner, 36
Kondensation, 34
Kontenebene, 23
Linearkombination, 22
Mesoformen, 28
mesomere Strukturen, 28
Molekülorbital, 22
nichtbindende Orbitale, 22
Normierungsfaktor, 23
Orbitale, 22
Substrat, 29
Summenformel, 26
Swain-Scott-Beziehung, 30
Tenside, 36
unterkühlte Flüssigkeit, 37