

Chemie I für D-UMNW Studenten

Yama Tomonaga

25. Oktober 2000

Getting started...

Das ist die Formelsammlung von Chemie I! Wie immer: "special thanks to" Guido Brommer für die Bemerkungen und die Korrekturen. Weitere Vorschläge sind willkommen und per e-mail anmeldbar. Enjoy!

Yama Tomonaga <hibou@student.ethz.ch>

Departement Umweltnaturwissenschaften
Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

Inhaltsverzeichnis

1 Stöchiometrie (St)	5
1.1 Grundbegriffe (3)	5
1.2 Molbegriff (4)	5
1.3 Molare-Grössen (5)	5
1.4 Berechnungen (6)	5
1.5 Konzentrationsgrössen (9)	5
1.5.1 Der Molenbruch	5
1.5.2 Massenanteil	6
1.5.3 Volumenanteil (10)	6
1.5.4 Molalität (11)	6
1.5.5 Stoffmengenkonzentration (11)	6
1.5.6 Verdünnen (12)	6
1.6 Elektrolyse (13)	6
1.6.1 1. Faradaysches Gesetz (13)	6
1.6.2 2. Faradaysches Gesetz (13)	7
1.6.3 Faraday-Konstante (13)	7
2 Gleichgewicht (GG)	7
2.1 Reaktionssystem (2)	7
2.2 Reaktionsquotient (2)	7
2.3 Gleichgewichtskonstante (6)	8
2.3.1 Kompakte Form (7)	8
2.3.2 Zahlenwerte (7)	8
2.3.3 Abhängigkeiten (9)	8
2.3.4 Reaktionsgleichung und Gleichgewichtskonstante (10)	8
2.4 Aktivität (17)	9
2.4.1 Aktivitätskoeffizienten (17)	9
2.4.2 Gelöster Spezies (19)	9
2.4.3 Ionenstärke (21)	9
2.4.4 Referenzzustand von Lösungen (24)	9
2.5 Molfraktion (24)	10
2.5.1 Aktivität von Flüssigkeiten und Festkörpern (26)	10
2.5.2 Aktivität von reinen Flüssigkeiten und Festkörper (27)	10
2.5.3 Lösemittel (29)	10
2.6 Aktivität von Gasen (33)	10
2.6.1 Gas (33)	10
2.6.2 Gesamtdruck und Partildruck (34)	10
2.6.3 Standarddruck (35)	10
2.6.4 Gasen-Aktivität (37)	10
2.6.5 Gleichgewichte bei idealen Gasen (37)	11
2.6.6 Lösungsgleichgewichte von Gasen (40)	11
2.6.7 Henrykonstante (41)	11
2.6.8 Gleichgewichtsdampfdruck (44)	11
2.6.9 Konzentrations-Gleichgewichtskonstante (49)	11

3	Säure-Base-Reaktionen (SBR)	12
3.1	Säuren und Basen (2)	12
3.2	Bronsted-Lowry-Konzept (3)	12
3.3	Wassereigendissoziation (5)	12
3.4	pH-Skala (6)	12
3.5	Stärke von Säuren (7)	13
3.6	Stärke von Basen (7)	13
3.7	Nivellierender-Effekt (10)	14
3.8	Einführung der Säuren nach der Säurenstärke (11)	14
3.9	Säurestärke und Molekülstruktur (12)	14
3.10	Oxosäuren (15)	14
3.11	Die Puffer-Gleichung (18)	14
3.12	Gleichgewichtskonzentrationen: Bedingungen (20)	15
3.13	Erhaltungssatz in geschlossenen Systemen (20)	15
3.14	Erhaltungssatz für saure H-Atome gelöster Spezies (21)	15
3.15	Mathematische Behandlung der Lösung einer einprotoniger Säure im Wasser (23)	15
3.16	Vereinfachungen der Gleichung 3. Grades (25)	15
3.16.1	Vernachlässigung der Autoprotolyse des Wassers (25)	15
3.16.2	Extrem starke Säuren (27)	16
3.16.3	Starke und schwache Säuren (28)	16
3.16.4	Starke oder extreme Verdünnung und extrem starke oder starke Säuren (29)	16
3.16.5	Starke Verdünnung und schwache Säuren (29)	16
3.17	Indikatoren (33)	16
3.18	Pufferlösungen (34)	17
3.19	Einprotonige Säure: Verteilungskoeffizienten (36)	17
3.20	Mehrprounige Säuren (38)	17
4	Auflösung-Fällung (AF)	17
4.1	Heterogene Gleichgewichte (3)	17
4.2	Löslichkeit von Salzen (5)	18
4.2.1	Gesättigte Lösungen (6)	18
4.2.2	Lösung der allgemeiner Gleichung (7)	18
4.2.3	Löslichkeit (8)	18
4.2.4	Leicht lösliche Salze (9)	18
4.2.5	Schwer lösliche Salze (10)	19
4.2.6	Unlösliche Feststoffe (13)	19
4.3	Randbedingungen und Lösungsprozessen (14)	19
4.3.1	Mehrere Salze in reinem Wasser (14)	19
4.3.2	Lösen eines Salzes in einer Ionenlösung (16)	19
4.4	pH und Löslichkeit (18)	19
4.5	Hydroxide (19)	20
4.5.1	Metallhydroxide mit Metallkationen der Ladung +1 (19)	20
4.5.2	Hydrolysekonstanten, *K (20)	20
4.5.3	Metallhydroxide - Metallkationen +2 (24)	21
4.5.4	Metallhydroxide - Metallkationen +3 (27)	21
4.6	Carbonate (31)	21
4.6.1	Zwei Systemarten (31)	21
4.6.2	Gleichgewicht von Kohlensäure im geschlossenen aquatischen System (34)	21
5	Redox-Reaktionen (RR)	22
5.1	Oxidationszahlen (1)	22
5.2	Redoxpaare (3)	22
5.3	Redoxreaktionen abgleichen (4)	23
5.4	Galvanische Zellen (5)	23
5.5	Elektromotorische Kraft, (6)	23
5.6	Standard-Elektrodenpotentiale (7)	23
5.7	Spontaneität und Gleichgewicht (10)	24
5.7.1	EMK und Änderung der Freien Enthalpie (10)	24
5.7.2	EMK und Gleichgewichtskonstante (10)	24
5.7.3	EMK und Konzentration - Die Nernst-Gleichung (11)	24
6	Atombau (AB)	24
6.1	Elementarteilchen (1)	24
6.2	Elektron (2)	25
6.3	Proton - Neutron - Atome (3)	25
6.4	Nuklide - Isotope (5)	25
6.5	Radioaktivität (7)	26
6.6	Atomkern (8)	26
6.7	Atombild - Quantenmechanik (11)	26
6.8	Dualismus von Welle und Teilchen (12)	27
6.9	Unschärferelation (13)	27
6.10	Einelektronen Atom (16)	27
6.11	Wasserstoffatom (17)	27
6.12	Quantenzahlen (17)	27
6.13	Mehrelektronen Atome (22)	28
6.14	Elektronenkonfiguration (24)	28
6.15	Klassifizierung der Elemente (27)	28
6.16	Atomparameter (30)	29
6.16.1	Atom- und Ionenradien (30)	29
6.16.2	Ionisierungsenergie (32)	29
6.16.3	Elektronen-Affinität (34)	29
6.16.4	Elektronenegativität (35)	29
6.17	Ionische Bindung (39)	30
6.18	Metallische Bindung (42)	30
6.19	Kovalente Bindung (43)	30
6.20	Lewis-Konzept Zusammenfassung (49)	30
6.20.1	Formale Ladungen (50)	30
6.21	VSEPR-Modell (52)	31

1 Stöchiometrie (St)

1.1 Grundbegriffe (3)

$$m_E - m_A = \Delta m = 0 \quad (1)$$

m_E : Masse der Produkte

m_A : Masse der Ausgangsstoffe

1.2 Molbegriff (4)

Die *Avogadro-Zahl* ist

$$N_0 = 6.022045 \cdot 10^{23} \quad (2)$$

N_0 elementare Einheiten sind 1 mol . Folgende Formeln sind auch gültig:

$$N = n \cdot \frac{N_0}{\text{mol}} \quad (3)$$

$$N_A = \frac{N_0}{\text{mol}} = 6.022045 \cdot 10^{23} \quad (4)$$

Mit N_A als *Avogadrokonstante*.

1.3 Molare-Grössen (5)

Molare Masse (Molmasse) in $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$.

Molare Volumen (Molvolumen) in $\frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$.

Molare innere Energie (U) in $\frac{\text{J}}{\text{mol}}$.

Molare Wärmekapazität in $\frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$.

Farady-Konstante in $\frac{\text{C}}{\text{mol}}$.

Molare Gaskonstante (G) in $\frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$. Molare Grössen gehören zu den *intensiven Grössen*.

1.4 Berechnungen (6)

Das Massenanteil w_i bzw. das Masseprozent:

$$w_i = \frac{m_i}{m} \quad (5)$$

$$w_i \cdot 100\% \quad (6)$$

$$(7)$$

1.5 Konzentrationsgrössen (9)

1.5.1 Der Molenbruch

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} \quad (8)$$

Das *Molprozent* (Mol-%) wird mit der Multiplikation mit 100% berechnet.

1.5.2 Massenanteil

$$w_i = \frac{m_i}{\sum_i m_i} \quad (9)$$

Das *Masseprozent* (Masse-%) wird mit der Multiplikation mit 100% berechnet.

1.5.3 Volumenanteil (10)

$$\phi_i = \frac{V_i}{\sum_i V_i} \quad (10)$$

Das *Volumenprozent* (Vol-%) wird mit der Multiplikation mit 100% berechnet.

1.5.4 Molalität (11)

$$m = \frac{n}{m_{slv}} \quad (11)$$

1.5.5 Stoffmengenkonzentration (11)

$$c = \frac{n}{V_{sln}} \quad (12)$$

Äquivalentstoffmengenkonzentration Ist ein Spezialfall der Stoffmengenkonzentration.

$$c(eq) = \frac{n_{eq}}{V_{sln}} \quad (13)$$

und gilt

$$c(eq) = c \cdot z \quad (14)$$

wo die *stöchiometrische Wertigkeit* z ergibt sich für Elemente aus der Summenformel der entsprechenden Verbindung, für Verbindungen aus einer bestimmten Reaktion.

Temperaturabhängigkeit Konzentrationsgrössen, die mit dem Volumen der Mischung gebildet werden sind temperaturabhängig.

1.5.6 Verdünnen (12)

$$n_1 = n_2 \quad (15)$$

$$c_1 V_1 = c_2 V_2 \quad (16)$$

1.6 Elektrolyse (13)

Hier folgen die beiden *Grundgesetze der Elektrolyse* von M. Faraday :

1.6.1 1. Faradaysches Gesetz (13)

$$m \sim I \cdot t \quad (17)$$

$$I \cdot t = q \quad (18)$$

1.6.2 2. Faradaysches Gesetz (13)

$$m_1 : m_2 = A_1 : A_2 \quad (19)$$

$$A = \frac{M_r}{z} \quad (20)$$

Die durch das gleiche Elektrizitätsmengen umgesetzten Massen verschiedener Stoffe m_i verhalten sich wie deren Äquivalenzzmassen. Die Zahl z gibt die Anzahl der Elektronen an, die bei den Elektrodenreaktionen von dem betreffenden Atom, Molekül oder Ion aufgenommen oder abgegeben werden. Damit entspricht z die *Stöchiometrische Wertigkeit*.

1.6.3 Faraday-Konstante (13)

$$F = 96487 \frac{C}{mol} \quad (21)$$

F ist als *Faraday-Konstante* definiert und ist die *molare elektrische Ladung*.

$$F = \frac{q}{n_{eq}} = \frac{q}{n \cdot z} \quad (22)$$

Oder in anderer Schreibweise

$$I \cdot t = q = n \cdot z \cdot F \quad (23)$$

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F} \quad (24)$$

2 Gleichgewicht (GG)

Physikalische und chemische Systeme streben einem Gleichgewichtszustand zu.

2.1 Reaktionssystem (2)

$$\nu_A A + \nu_B B + \nu_C C + \dots \leftrightarrow \nu_D D + \nu_E E + \nu_F F + \dots \quad (25)$$

$A, B, C, \dots$ Reaktanden-Spezies
 $D, E, F, \dots$ Produkte-Spezies
 ν_B, ν_E stöchiometrische Koeffizienten der Spezies $[\nu_B] = 1$

2.2 Reaktionsquotient (2)

$$Q = \frac{a_D^{\nu_D} \cdot a_E^{\nu_E} \cdot a_F^{\nu_F} \cdot \dots}{a_A^{\nu_A} \cdot a_B^{\nu_B} \cdot a_C^{\nu_C} \cdot \dots} \quad (26)$$

Q Reaktionsquotient der Reaktionsgleichung, $Q > 0$ $[Q] = 1$
 a_B Aktivität der Spezies B, $a_B > 0$ $[a_B] = 1$

Die Aktivität kann auch mit $\{B\}$ berechnet werden.

2.3 Gleichgewichtskonstante (6)

$$Q_{GG} = \frac{a_D^{\nu_D} \cdot a_E^{\nu_E} \cdot a_F^{\nu_F} \cdot \dots}{a_A^{\nu_A} \cdot a_B^{\nu_B} \cdot a_C^{\nu_C} \cdot \dots} = K \quad (27)$$

Q_{GG} Reaktionsquotient bei Gleichgewicht $[Q] = 1$
 K Gleichgewichtskonstante, Spezialfall von Q $[K] = 1$
 Fall kann die Aktivität der Spezies B auch mit $\{B_{GG}\}$ bezeichnet werden.

2.3.1 Kompakte Form (7)

$$\prod_{B=A}^Z a_B^{\nu_B} = K \quad (28)$$

Bemerkung: die stöchiometrischen Koeffizienten sind *positiv für Produkte* und *negativ für Reaktanden*!

2.3.2 Zahlenwerte (7)

- $K > 0$ immer!
- $K > 1$: das Gleichgewicht liegt rechts ($pK < 0$)
- $0 < K < 1$: das Gleichgewicht liegt links ($pK > 0$)

Die pK -Werte sind wie folgt definiert:

$$pK = -\log_{10} K \quad (29)$$

2.3.3 Abhängigkeiten (9)

Die Gleichgewichtskonstante ist abhängig von:

- der Reaktion **und** der Temperatur
aber NICHT von:
- den Stoffmengen **und** dem Druck

2.3.4 Reaktionsgleichung und Gleichgewichtskonstante (10)

Multiplikation Die Multiplikation einer Reaktionsgleichung mit einem Faktor f entspricht folgende Relationen:

$$K_f = K^f \quad (30)$$

$$pK_f = f(pK) \quad (31)$$

Umkehrung Die Umkehrung der Reaktionsgleichung entspricht folgende Relationen:

$$K_{-1} = K^{-1} \quad (32)$$

$$pK_{-1} = -pK \quad (33)$$

Addition Die Addition mehrerer Reaktionsgleichungen entspricht folgende Relationen:

$$K = \prod_{i=1}^n K_i \quad (34)$$

$$pK = \sum_{i=1}^n pK_i \quad (35)$$

2.4 Aktivität (17)

2.4.1 Aktivitätskoeffizienten (17)

Ist der Anpassungsfaktor zwischen Aktivität und Konzentration. Er ist als γ bezeichnet. Er ist abhängig von:

- der Spezies: $\gamma = \gamma(B) = \gamma_B$
- dem Bezugssystem g ; mit $g = x, c, m$ (x : Molfraktion, c : Stoffmengenkonzentration, m : Molalität): $\gamma_B = \gamma_{B,g}$
- der Temperatur: $\gamma = \gamma(T)$
- dem Druck: $\gamma = \gamma(p)$
- der Stoffzusammensetzung: $\gamma = \gamma(n_j)$

Die allgemeine Abhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten ist so

$$\gamma_{B,g} = \gamma_{B,g}(p, T, n_j) \quad (36)$$

2.4.2 Gelöster Spezies (19)

$$a_{c,B} = \gamma_{c,B} \cdot \frac{c_B}{c^0} \quad (37)$$

B bestimmte Spezies
 $a_{c,B}$ Aktivität der Spezies B auf Konzentrationsbasis
 $\gamma_{c,B}$ Aktivitätskoeffizient von B auf Konzentrationsbasis
 c_B Konzentration der Spezies B
 c^0 Standardstoffmengenkonz.

$$p = \sum_i p_i \quad (43)$$

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

2.4.3 Ionenstärke (21)

$$I = \frac{1}{2} \sum_i \frac{c_i}{c^0} \cdot z_i^2 \quad (38)$$

2.4.4 Referenzzustand von Lösungen (24)

Als Referenzzustand von Lösungen gilt die *ideale Lösung*, dies ist der hypothetische Zustand einer unendlich verdünnten Lösung. In dieser haben *alle* gelösten Stoffe den Aktivitätskoeffizienten 1.

2.5 Molfraktion (24)

Nicht gasförmige Stoffen heissen *kondensiert*. Flüssigkeiten und Festkörpern sind kondensierte Stoffe.

$$x_B = \frac{n_B}{n_{tot}} \quad (39)$$

x_B Stoffmengenanteil, Molfraktion, Molenbruch von B $[x_B] = \frac{mol_B}{mol_B}$
 n_B Stoffmenge des Teilhabers B $[n_B] = mol_B$
 n_{tot} Gesamtstoffmenge: $n_{tot} = \sum_i n_i$ $[n_{tot}] = mol$

2.5.1 Aktivität von Flüssigkeiten und Festkörpern (26)

$$a_{x,B} = \gamma_{x,B} \cdot x_B \quad (40)$$

2.5.2 Aktivität von reinen Flüssigkeiten und Festkörper (27)

In reinen Stoffen (*) gilt: $x_B^* = 1$ und $\gamma_{x,B}^* = 1$ und somit

$$a_{x,B}^* = 1 \quad (41)$$

2.5.3 Lösemittel (29)

Im Idealfall die Aktivität des Lösemittels ist die eines reinen Stoffes und gilt

$$a_{d,e}^* = 1 \quad (42)$$

2.6 Aktivität von Gasen (33)

2.6.1 Gas (33)

Gasförmige Stoffe sind die Stoffe, die bei $T = 298.15K$ und $p = 1bar$ nur als Gas vorliegen.

2.6.2 Gesamtdruck und Partildruck (34)

2.6.3 Standarddruck (35)

$$p^0 \equiv 1bar \quad (44)$$

2.6.4 Gasen-Aktivität (37)

$$a_{B,g} = \frac{p_B}{p^0} \quad (45)$$

$a_{B,g}$ Aktivität der gasförmigen Substanz $B(g)$ $[a_B] = 1$
 p_B Partialdruck von $B(g)$ $[p_B] = bar$
 p^0 Standarddruck $p^0 = 1bar$

2.6.5 Gleichgewichte bei idealen Gasen (37)

$$Q = \frac{\left(\frac{p_D}{p}\right)^{\nu_D} \cdot \left(\frac{p_E}{p}\right)^{\nu_E} \cdot \left(\frac{p_F}{p}\right)^{\nu_F}}{\left(\frac{p_A}{p}\right)^{\nu_A} \cdot \left(\frac{p_B}{p}\right)^{\nu_B} \cdot \left(\frac{p_C}{p}\right)^{\nu_C}} \quad (46)$$

2.6.6 Lösungsgleichgewichte von Gasen (40)

Steht eine Flüssigkeit mit einer Gasmischung in Kontakt, so wird sich ein Teil aller Gaskomponenten in der Flüssigkeit *lösen*!

$$K = \frac{\gamma_{B,aq} \cdot \frac{c_{B,aq}}{c}}{\frac{p_B}{p}} \quad (47)$$

Man kann eine Kurzschreibweise zum Rechnen benutzen; sie lautet

$$K = \frac{\gamma_{B,aq} \cdot c_{B,aq}}{p_B} \quad (48)$$

Für die *umgekehrte Reaktion* (Ausgasen aus dem Lösenmittel gilt die Kurzschreibweise:

$$K = \frac{p_B}{\gamma_{B,aq} \cdot c_{B,aq}} \quad (49)$$

2.6.7 Henrykonstante (41)

Die Werte von (48) und (49) sind reziprok zueinander aber beide heißen Henrykonstante!

2.6.8 Gleichgewichtsdampfdruck (44)

$$K = \frac{p_B^*}{p^0} \quad (50)$$

p_B^* Gleichgewichtsdampfdruck über reinem kond. Stoffen
 p^0 Standarddruck
 K Gleichgewichtskonstante

2.6.9 Konzentrations-Gleichgewichtskonstante (49)

$$K^c = K \cdot \prod_B \gamma_B^{-\nu_B} \quad (51)$$

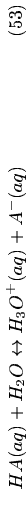
K^c Gleichgewichtskonstante direkt für Spezieskonzentrationen
 K Gleichgewichtskonstante (gültig für Aktivitäten)
 γ_B Aktivitätskoeffizient der Spezies B
 ν_B Stöchiometrischer Koeffizient, + Produkte, - Reaktanten

3 Säure-Base-Reaktionen (SBR)

3.1 Säuren und Basen (2)



Für dieser Reaktion gilt: $K = 1$.



A^- ist die *konjugierte Base* zur Säure HA .



HB^+ ist die *konjugierte Säure* zu B .

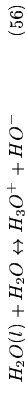
3.2 Bronsted-Lowry-Konzept (3)

- Säure ist ein Protonen-Donor
- Base ist ein Protonen-Akzeptor
- Säure-Base Reaktionen sind eine Übertragung von Protonen einer Säure auf eine Base.



Substanzen, welche sowohl als Säure wie auch als Base auftreten können, nennt man *amphoter*.

3.3 Wassereindissoziation (5)



$$K_W = a_{H_3O^+} \cdot a_{HO^-} \quad (57)$$

$$K_W^c = \frac{K_W}{\gamma_{H_3O^+} \cdot \gamma_{HO^-}} = c_{H_3O^+} \cdot c_{HO^-} = [H_3O^+] \cdot [HO^-] \quad (58)$$

K_W Autoprotolysekonst. des Wassers
 K_W^c K_W mit Umrechnung auf Konzentrationen
 $K_W = 1,01 \cdot 10^{-14}$

$$c_{H_3O^+} = c_{HO^-} = 10^{-7} \frac{mol}{l} \quad (59)$$

3.4 pH-Skala (6)

Der pH-Wert ist ein Mass für die Protonenkonzentration in einer gegebenen Lösung.

$$pH = -\log_{10} \frac{[H_3O^+]}{1M} \quad (60)$$

$$pOH = -\log_{10} \frac{[HO^-]}{1M} \quad (61)$$

Der pH-Wert kann auch auf *Aktivitätsbasis* geschrieben sein:

$$pH^a = pH - \log_{10}(\gamma_{H_3O^+}) \quad (62)$$

$$pOH^a = pOH - \log_{10}(\gamma_{HO^-}) \quad (63)$$

Wasser hat $pH = 7$ und wird als *neutral* bezeichnet. Es gilt

- $pH < 7$ saure Lösung
- $pH = 7$ neutrale Lösung
- $pH > 7$ basische (alkalische) Lösung

3.5 Stärke von Säuren (7)

Um so weniger die Base A^- die Tendenz hat, aus dem gebildeten H_3O^+ wieder Protonen aufzunehmen, je stärker HA als Säure ist. Daraus folgt: eine starke Säure HA ist immer mit einer schwachen konjugierten Base A^- gekoppelt. Die *Dissoziationskonstante* K_a ist wie folgt definiert:

$$K_a = \frac{a_{H_3O^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}} \quad (64)$$

Mit den Konzentrationen gilt

$$K_a^c = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{[HA]} = K_a \cdot \frac{\gamma_{HA}}{\gamma_{H_3O^+} \cdot \gamma_{A^-}} \quad (65)$$

Je stärker die Säure HA

- um so grösser sind $[H_3O^+]$ und $[A^-]$
- um so kleiner ist $[HA]$
- um so grösser ist die Konstante K_a

$$pK_a = -\log K_a$$

Der pK_a ist ein Mass für die Stärke einer Säure (je stärker je kleiner).

3.6 Stärke von Basen (7)

$$K_b = \frac{a_{HB^+} \cdot a_{HO^-}}{a_B} \quad (67)$$

$$K_b^c = \frac{[HB^+] \cdot [HO^-]}{[B]} = K_b \cdot \frac{\gamma_B}{\gamma_{HB^+} \cdot \gamma_{HO^-}} \quad (68)$$

Wie bei Säuren gilt

$$pK_b = -\log K_b \quad (69)$$

Je stärker eine Base B

- um so grösser sind $[HB^+]$ und $[HO^-]$
- um so kleiner ist $[B]$

- um so grösser ist die Konstante K_b
- um so kleiner ist pK_b

Zwischen K_a^c und K_b^c liegen folgende Relationen:

$$K_b^c \cdot K_a^c = K_w^c \quad (70)$$

$$pK_b + pK_a = pK_w = 14 \quad (71)$$

3.7 Nivellierender-Effekt (10)

Das *Hydronium-Ion* ist die stärkste im Wasser existierende Säure. Säuren mit pK_a -Werten wesentlich unter Null dissoziieren *sofort* unter Bildung der schwächeren Säure H_3O^+ . Diesen Effekt nennt man *nivellierenden Effekt des Wassers*. Folgt, dass das *Hydrazid-Ion* die stärkste im Wasser existierende Base ist.

3.8 Einleitung der Säuren nach der Saurenstärke (11)

Extrem starke Säuren: $pK_a < 0$ oder $K > 1$. Starke und schwache Säuren: für $0 < pK_a \leq 3$ sind als "stark" bezeichnet; für $pK_a > 3$ sind als "schwach" bezeichnet.

3.9 Säurestärke und Molekülstruktur (12)

Die Säurestärke einer Säure wird beeinflusst durch

- Atomgrösse
- Elektronegativität

Die *Elektronegativität* ist die Fähigkeit von Atomen in einem Molekül, die Bindungselektronen an sich zu ziehen. Die Folgerung: je grösser die Elektronegativität von A , um so grösser wird die Acidität von $H-A$. Folgendes gilt:

- innerhalb einer Periode des Periodensystems nimmt die Stärke der Säuren $H-A$ von links nach rechts zu (Elektronegativität).
- innerhalb einer Gruppe nimmt die Stärke der Säuren $H-A$ von oben nach unten zu (Atomradien).

3.10 Oxosäuren (15)

Die Gemeinsame Struktur der Oxosäuren ist



Je elektronegativer das Atom Z , um so saurer ist die Verbindung. Je grösser die Anzahl der an Z gebundenen Sauerstoffatome, um so saurer ist die Verbindung.

3.11 Die Puffer-Gleichung (18)

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \quad (73)$$

Diese Gleichung ist auch als *Henderson-Hasselbach-Gleichung* bekannt.

3.12 Gleichgewichtskonzentrationen: Bedingungen (20)

Folgende Sätze sind gültig:

- Erhaltung der Atome
- Erhaltung der elektrischen Ladung

3.13 Erhaltungssatz in geschlossenen Systemen (20)

$$[A]_{tot} = c_a = [HA] + [A^-] \quad (74)$$

3.14 Erhaltungssatz für saure H-Atome gelöster Spezies (21)

Einfach mit einem Beispiel: HSO_4^- dann gilt $[H]_{tot} = c_a$
 H_2SO_4 dann gilt $[H]_{tot} = 2 \cdot c_a$

3.15 Mathematische Behandlung der Lösung einer einprotoniger Säure im Wasser (23)

Das Problem führt zu vier Gleichungen. Die erste zwei bekommt man mit den Gleichgewichtskonstanten:

$$K_a^c = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{[HA]} \quad (75)$$

$$K_W^c = [H_3O^+] \cdot [HO^-] \quad (76)$$

Die restliche kommen aus den Erhaltungssätze:

$$c_a = [HA] + [A^-] \quad (77)$$

$$c_a = [HA] + [H_3O^+] - [HO^-] \quad (78)$$

Mit dem Lösen nach $[H_3O^+]$ resultiert eine Gleichung 3. Grades mit $[H_3O^+]$ als einziger unbekannter Grösse:

$$[H_3O^+] + K_a^c \cdot [H_3O^+]^2 - (K_a^c \cdot c_a + K_W^c) \cdot [H_3O^+] - K_a^c \cdot K_W^c = 0 \quad (79)$$

oder

$$\frac{[H_3O^+] \cdot ([H_3O^+] - \frac{K_W^c}{[H_3O^+]})}{c_a - ([H_3O^+] - \frac{K_W^c}{[H_3O^+]})} - K_a^c = 0 \quad (80)$$

3.16 Vereinfachungen der Gleichung 3. Grades (25)

3.16.1 Vernachlässigung der Autoprotolyse des Wassers (25)

Gültigkeit:

- $c_a \geq 6.3 \cdot 10^{-7} M$
- $K_a \cdot c_a \geq 2.5 \cdot 10^{-12} M$

Die Lösungsformel lautet dann

$$[H_3O^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4 \cdot K_a \cdot c_a}}{2} \quad (81)$$

3.16.2 Extrem starke Säuren (27)

Gültigkeit:

- $c_a \geq 6.3 \cdot 10^{-7} M$
- $\frac{K_a}{c_a} \geq 32$ resp. $pK_a + \log(c_a) \leq -1.5$

Die Lösungsformel lautet dann

$$[H_3O^+] = c_a \quad (82)$$

$$pH = -\log(c_a) \quad (83)$$

3.16.3 Starke und schwache Säuren (28)

Gültigkeit:

- $K_a \cdot c_a \geq 2.5 \cdot 10^{-12} M$
- $\frac{c_a}{K_a} \geq 300$

oder logarithmisch geschrieben: $pK_a - \log(c_a) \leq 11.6$ und $pK_a + \log(c_a) \geq 2.5$.
Die Lösungsformel lautet dann

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a \cdot c_a} \quad (84)$$

$$pH = \frac{1}{2} \cdot (pK_a - \log(c_a)) \quad (85)$$

3.16.4 Starke oder extreme Verdünnung und extrem starke oder starke Säuren(29)

Gültigkeit:

- starke Verdünnung: $10^{-8.2} \leq c_a \leq 10^{-6.2} M$; $\frac{K_a}{c_a} \geq 32$
- extreme Verdünnung: $c_a \leq 6.3 \cdot 10^{-9} M$ ($10^{-8.2} M$)

Die Lösungsformel lautet dann

$$[H_3O^+] = \frac{c_a + \sqrt{c_a^2 + 4 \cdot K_W}}{2} \quad (86)$$

3.16.5 Starke Verdünnung und schwache Säuren (29)

Es können *keine Vereinfachungen* vorgenommen werden!

3.17 Indikatoren (33)

Indikatoren sind farbige, schwache Säuren. Daher genügt eine sehr kleine Menge einer Lösung, um eine intensive Farbe hervorzurufen.

3.18 Pufferlösungen (34)

Lösungen, die den pH-Wert konstant halten nennt man *Pufferlösungen* (buffer solutions). Pufferlösungen enthalten eine relativ hohe Konzentration einer schwacher Säure und ihrer konjugierten Base. Um Pufferlösungen zu erstellen, benutzt man folgende Gleichung:

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]_{zg}}{[HA]_{zg}} \quad (87)$$

Das Verhältnis $\frac{[A^-]_{zg}}{[HA]_{zg}}$ sollte nicht kleiner als 1:10 aber auch nicht grösser als 10:1 sein. Die grösste Pufferwirkung erhält man bei $[A^-]_{zg} = [HA]_{zg}$.

3.19 Einprotonige Säure: Verteilungskoeffizienten (36)

$$\alpha_0 = \frac{[HA]}{c_a} = \frac{[H_3O^+]}{K_a + [H_3O^+]} \quad (88)$$

$$\alpha_1 = \frac{[A^-]}{c_a} = \frac{K_a}{K_a + [H_3O^+]} \quad (89)$$

3.20 Mehrprotonige Säuren (38)

Mehrprotonige Säuren geben ihre Protonen schrittweise ab.



Die Verteilungskoeffizienten sind dann

$$\alpha_0 = \frac{[H_2A]}{c_a} = \frac{1}{1 + \frac{K_1}{[H_3O^+]} + \frac{K_1 \cdot K_2}{[H_3O^+]^2}} \quad (93)$$

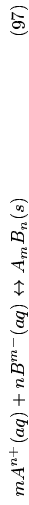
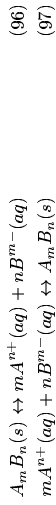
$$\alpha_1 = \frac{[HA^-]}{c_a} = \frac{1}{\frac{[H_3O^+]}{K_1} + 1 + \frac{K_2}{[H_3O^+]}} \quad (94)$$

$$\alpha_2 = \frac{[A^{2-}]}{c_a} = \frac{1}{\frac{[H_3O^+]^2}{K_1 \cdot K_2} + \frac{[H_3O^+]}{K_2} + 1} \quad (95)$$

4 Auflösung-Fällung (AF)

4.1 Heterogene Gleichgewichte (3)

Die Auflösung eines Festkörpers und die umgekehrte Reaktion lassen sich wie folgt beschreiben:



Man kann zwischen *untersättigte* Lösungen und *übersättigte* Lösungen folgendes unterscheiden:

$$\left(\frac{Q}{K}\right)_{unters} < 1 \quad (98)$$

$$\left(\frac{Q}{K}\right)_{unters} > 1 \quad (99)$$

4.2 Löslichkeit von Salzen (5)

4.2.1 Gesättigte Lösungen (6)

$$\{A^{n+}(aq)\} \cdot \{B^{m-}(aq)\} = K_{s0} \quad (100)$$

$$\begin{aligned} \{A^{n+}(aq)\} & \text{ Aktivität des Kations} & [a_{A^{n+}}] &= 1 \\ \{B^{m-}(aq)\} & \text{ Aktivität des Anions} & [a_{B^{m-}}] &= 1 \\ K_{s0} & \text{ Gleichgewichtskonstante der Auflösung} & [K_{s0}] &= 1 \end{aligned}$$

$$[A^{n+}(aq)]^n \cdot [B^{m-}(aq)]^m = \frac{K_{s0}}{\gamma_{A^{n+}}^n \cdot \gamma_{B^{m-}}^m} = K_{s0}^c \quad (101)$$

$$K_{s0}^c \text{ Gleichgewichtskonstante für Konzentrationen der Spezies } [K_{s0}^c] = 1$$

4.2.2 Lösung der allgemeiner Gleichung (7)

Aufgelöst nach der Konzentration von $A^{n+}(aq)$ erhält man:

$$[A^{n+}(aq)] = {}^{m+n}\sqrt{\frac{K_{s0}^c}{\left(\frac{n}{m}\right)^n}} = \left(\frac{K_{s0}^c}{\left(\frac{n}{m}\right)^n}\right)^{\frac{1}{m+n}} \quad (102)$$

4.2.3 Löslichkeit (8)

Normalerweise spricht man von *leicht* lösliche, *schwer* lösliche und *unlösliche* Stoffe.

4.2.4 Leicht lösliche Salze (9)

Die wichtige Vertreter von in Wasser leicht löslichen Salzen sind:

- NO_3^- : alle Metallnitate
- Cl^- , Br^- , I^- : Chloride
- SO_4^{2-} : Sulfate
- ClO_4^- : Perchlorate
- $C_2H_3O_2^-$: Acetation mit allen Metallionen

Für Chloride gelten die Ausnahmen: $AgCl$, Hg_2Cl_2 , $PbCl_2$. Für Sulfate gelten die Ausnahmen: Pb^{2+} , Hg_2^{2+} Metallionen.

4.2.5 Schwer lösliche Salze (10)

Die wichtige Vertreter von in Wasser schwerlöslichen Salzen sind:

- OH^- : alle Hydroxide; Ausnahme: mit Metallen der Gruppe I
- CO_3^{2-} : alle Metallcarbonate; Ausnahmen: mit Metallen der Gruppe I
- PO_4^{3-} : alle Metallphosphate; Ausnahmen: mit Metallen der Gruppe I

Beim Vergleich von Löslichkeitskonstanten muss man auf die Zusammensetzung der Salze acht geben. Abhängig von dieser ergeben sich sehr unterschiedliche Löslichkeiten.

4.2.6 Unlösliche Feststoffe (13)

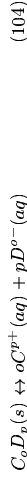
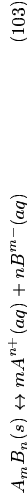
Die Vertreter von in Wasser unlöslichen Salzen sind:

- S^{2-} : alle Sulfide, ausser die mit Metallen der Gruppen I und II

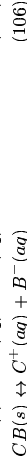
4.3 Randbedingungen und Lösungsprozessen (14)

4.3.1 Mehrere Salze in reinem Wasser (14)

Bei ungleiche Salze gilt



und man hat zwei *unabhängigen* Gleichgewichtsbedingungen $K_{s0,1}^c$ und $K_{s0,2}^c$. Bei zwei Salze die **dasselbe Kation** oder **dasselbe Anion** enthalten gilt



Das Lösen mit $[B^-(aq)]$ ergibt

$$[B^-(aq)] = \sqrt{K_{s0,1}^c + K_{s0,2}^c} \quad (107)$$

4.3.2 Lösen eines Salzes in einer Ionenlösung (16)

Falls die Ionenlösung keine Ionen des zu lösendes Salzes enthält, dann gibt es keinen direkten Einfluss auf die Löslichkeit des Salzes. Sonst: die Salzlöslichkeit wird vermindert.

4.4 pH und Löslichkeit (18)

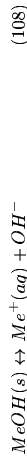
Die Löslichkeit der leicht löslichen Salze ist nicht pH-abhängig. Sie enthalten als Anionen eine sehr schwache Base (die Base einer sehr starken Säure); für die konjugierte Säure gilt: $\alpha_1 = 1$. Die Löslichkeit der schwer- und unlöslichen Salze ist pH-abhängig. Sie enthalte als Anionen eine sehr starke (Hydroxide, Sulfate) oder sehr schwache (Carbonate, Phosphate) Base.

4.5 Hydroxide (19)

- viele Metalle bilden schwerlösliche Hydroxide
- die Konzentration vieler Metallionen in Gewässern werden limitiert durch die Löslichkeit ihres Hydroxides
- die Löslichkeit eines Metallhydroxids hängt von seiner Stöchiometrie, seiner Löslichkeitskonstante und des pH-Wertes der Lösung ab
- alles kann übersichtlich in einem Löslichkeitsdiagramm aufgezeichnet werden

4.5.1 Metallhydroxide mit Metallkationen der Ladung +1 (19)

Gegeben die Reaktion



folgt dass

$$[Me^+(aq)] \cdot [OH^-(aq)] = K_{s0}^c \quad (109)$$

$$\log[Me^+(aq)] + \log[OH^-(aq)] = \log K_{s0}^c \quad (110)$$

Unter allen Bedingungen gilt

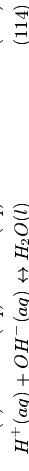
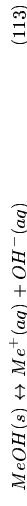
$$[OH^-(aq)] \cdot [H^+(aq)] = K_w^c \quad (111)$$

und somit

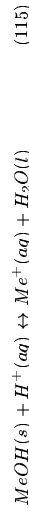
$$\log[Me^+(aq)] = \log K_{s0}^c - \log K_w^c - pH \quad (112)$$

4.5.2 Hydrolysekonstanten, *K (20)

K_{s0}^c und K_w^c können zu einer einzigen Konstanten, der *Hydrolysekonstanten*, zusammengefasst werden. Gelten folgende Gleichungen



mit K_{s0} und $\frac{1}{K_w}$ dann die Summe der beiden ist



mit dem Gleichgewichtsausdruck

$$\frac{[Me^+(aq)]}{[H^+(aq)]} = \frac{K_{s0}^c}{K_w^c} = {}^*K_{s0}^c \quad (116)$$

Am Ende gilt dass

$$[Me^+(aq)] = {}^*K_{s0}^c \cdot [H^+(aq)] \quad (117)$$

mit ${}^*K_{s0}^c = \frac{K_{s0}^c}{K_w^c}$ oder (logarithmisch)

$$\log[Me^+(aq)] = \log {}^*K_{s0}^c - pH \quad (118)$$

mit $\log {}^*K_{s0}^c = \log K_{s0}^c + pK_w^c$. Für die graphische Darstellung ist die Steigung von $\log[Me^+(aq)] - 1$ und sie geht parallel mit $\log[OH^-(aq)]$. Es gilt

$$\log[Me^+(aq)] = \log[OH^-(aq)] = \frac{1}{2} \cdot \log K_{s0}^c \quad (119)$$

4.5.3 Metallhydroxide - Metallkationen +2 (24)

$$\begin{aligned} [M^{2+}(aq)] &= {}^*K_{s0}^c \cdot [H^+(aq)]^2 & {}^*K_{s0}^c &= \frac{K_{s0}^c}{(K_W^c)^2} \\ \log[M^{2+}(aq)] &= \log {}^*K_{s0}^c - 2 \cdot pH & \log {}^*K_{s0}^c &= \log K_{s0}^c + 2 \cdot pK_W^c \end{aligned}$$

In diesem Fall ist die Steigung der graphischen Darstellung -2.

4.5.4 Metallhydroxide - Metallkationen +3 (27)

$$\begin{aligned} [M^{3+}(aq)] &= {}^*K_{s0}^c \cdot [H^+(aq)]^3 & {}^*K_{s0}^c &= \frac{K_{s0}^c}{(K_W^c)^3} \\ \log[M^{3+}(aq)] &= \log {}^*K_{s0}^c - 3 \cdot pH & \log {}^*K_{s0}^c &= \log K_{s0}^c + 3 \cdot pK_W^c \end{aligned}$$

In diesem Fall ist die Steigung der graphischen Darstellung -3.

4.6 Carbonate (31)

Wie die Hydroxide, so sind auch alle Carbonate in ihrer Löslichkeit pH-abhängig.



mit

$$[M^{2+}(aq)] \cdot [CO_3^{2-}(aq)] = \frac{K_{s0}}{\gamma_{M^{2+}(aq)} \cdot \gamma_{CO_3^{2-}}} = K_{s0}^c \quad (121)$$

4.6.1 Zwei Systemarten (31)

Carbonate sind speziell, weil sie über die Kette Hydrogencarbonat - Kohlensäure - Kohlendioxid mit der Atmosphäre verbunden sein können.

Geschlossene Systeme Die Summe der Konzentrationen der gelösten Spezies bleibt konstant; ihre Anteile sind eine Funktion des pH. K_1 und K_2 sind die 1. und 2. Säurekonstante der Kohlensäure H_2CO_3 .

Offene Systeme Solche Systeme stehen im permanenten Gleichgewicht mit der Atmosphäre. Im offenen System ist eine andere Grösse konstant: die Kohlensäurekonzentration, da diese in einem *konstanten* Verteilungsverhältnis mit dem atmosphärischen CO_2 steht.

4.6.2 Gleichgewicht von Kohlensäure im geschlossenen aquatischen System (34)

Die Gesamtkonzentration gelöster C-haltiger anorganischer Spezies ist konstant.

$$[C]_{tot} = [H_2CO_3^*(aq)] + [HCO_3^-(aq)] + [CO_3^{2-}(aq)] = \text{konstant} \quad (122)$$

Man weiss, dass

$$\alpha_2 = \frac{A^{2-}}{c_a} \quad (123)$$

mit A^{2-} als allgemeine Base und c_a als totale Säurekonzentration. Damit gilt

$$[CO_3^{2-}(aq)] = \alpha_2 \cdot [C]_{tot} \quad (124)$$

α_2 ist definiert als

$$\alpha_2 = \left(\frac{[H^+(aq)]^2}{K_1 \cdot K_2} + \frac{[H^+(aq)]}{K_2} + 1 \right)^{-1} \quad (125)$$

Man findet dass

$$[Me^{2+}(aq)] = \frac{K_{s0}^c}{[CO_3^{2-}(aq)]} = \frac{K_{s0}^c}{[C]_{tot} \cdot \alpha_2} \quad (126)$$

5 Redox-Reaktionen (RR)

Oxidation Erhöhung der Oxidationszahl, Abgabe von Elektronen.

Reduktion Verringerung der Oxidationszahl, Aufnahme von Elektronen.

5.1 Oxidationszahlen (1)

1. Für jedes freie Element ist die $OZ = 0$.
2. OZ eines einatomigen Ions ist gleich der Zahl seiner überschüssigen Elementarladungen (Vorzeichen berücksichtigen!).
3. H hat $OZ = +1$. Metallhydride sind ein Spezialfall (MeH): $OZ = -1$.
4. O hat $OZ = -2$ in nicht-kovalenten Bindungen
5. Das am wenigsten metallische Element erhält die negative OZ .
6. Die Summe der OZ aller Atome in der Formel für eine neutrale Verbindung muss gleich null sein.
7. Die Summe der OZ in einem Ion muss gleich der Zahl der überschüssigen Elementarladungen auf dem Ion sein.
8. Bei chemischen Reaktionen bleibt die Gesamt- OZ erhalten.

Oxidationen und Reduktionen müssen sich genau einander kompensieren!

Oxidationsmittel Substanzen, die bei anderen Stoffen eine Oxidation bewirken.

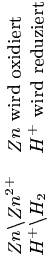
Reduktionsmittel Stoffe, die eine Reduktion bewirken.

5.2 Redoxpaare (3)

Betrachtet man das Beispiel



mit (127) als **Oxidation**, (128) als **Reduktion** und (129) als *effektiv stattfindender Prozess*. Die Teilreaktionen sind auch als *Redoxpaare* bezeichnet.



5.3 Redoxreaktionen abgleichen (4)

Gleich viele Elektronen werden von der Reduktion benötigt wie von der Oxidation freigesetzt werden. Dann ist einfach die Anzahl der Elektronen auszugleichen mit dem Ausgleichen der beiden Teilreaktionen!

5.4 Galvanische Zellen (5)

Prinzipiell kann man die bei spontanen Redox-Reaktionen freiwerdende Energie direkt in elektrischen Strom umwandeln. Die Bedingungen sind:

- Reaktionspartner räumlich voneinander getrennt
- Versuchsanordnung bildet einen geschlossenen Stromkreis

Elektroden Metallbleche über einen Draht miteinander verbunden. Die Elektrode, an der die Oxidation stattfindet, nennt man *Anode*. Als *Kathode* bezeichnet man die Elektrode, die die Reduktion eines Stoffes bewirkt.

5.5 Elektromotorische Kraft (6)

Eine galvanische Zelle besitzt eine "Triebkraft", die die Elektronen dazu veranlasst, sich durch den Draht von einer Elektrode zur anderen zu bewegen. Man bezeichnet sie als *Elektromotorische Kraft* (EMK). Die EMK einer galvanischen Zelle wird in Volt gemessen und daher oft auch *Zellspannung* genannt.

5.6 Standard-Elektropotentiale (7)

$$E_{Zelle} = E_{Ox} + E_{Red} \quad (130)$$

E_{Zelle} EMK der galvanischen Zelle
 E_{Ox} Oxidationspotential
 E_{Red} Reduktionspotential

E_{Ox} und E_{Red} sind die zwei *Halbzellenpotentiale*. Die Halbzellenpotentiale kann man nicht einzeln messen. Man bezeichnet ein Standardpotential als Bezugspotential (*Bezugshalbzelle*):



$$E_{red}^0 = 0.0\text{V} \quad (132)$$

Ein grosses (positives) Standard-Reduktionspotential bedeutet, dass sich die betreffende Substanz leicht reduzieren lässt.

5.7 Spontaneität und Gleichgewicht (10)

5.7.1 EMK und Änderung der Freien Enthalpie (10)

$$\Delta G_r = -z \cdot F \cdot E \quad (133)$$

ΔG_r Freie Enthalpie
 z Anzahl übertragene Elektronen
 F Faraday-Konstante

Für die Faraday-Konstante gilt:

$$F = \frac{Q(e^-)}{n(e^-)} = \frac{96500 \frac{C}{mol}}{1} = 96500 \frac{J}{V \cdot mol} \quad (134)$$

$Q(e^-)$ Gesamtladung der Elektronen
 $n(e^-)$ Stoffmenge der Elektronen

Bezieht sich man auf den Standardzustand, dann gilt:

$$\Delta G_r^0 = -z \cdot F \cdot E^0 \quad (135)$$

mit ΔG_r^0 als *molare Freie Standard-Enthalpie*.

5.7.2 EMK und Gleichgewichtskonstante (10)

Aus $\Delta G_r^0 = -R \cdot T \cdot \ln K$ kann man finden dass

$$E^0 = \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln K \quad (136)$$

oder

$$E^0 = \frac{0.0591\text{V}}{z} \log K \quad (137)$$

5.7.3 EMK und Konzentration - Die Nernst-Gleichung (11)

$$E = E^0 - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln Q \quad (138)$$

$$E = E^0 - \frac{2 \cdot 30 \cdot R \cdot T}{z \cdot F} \log Q \quad (139)$$

Man bezeichnet diesen Ausdruck als *Nernst Gleichung*. Man kann auch wie folgt vereinfachen:

$$E = E^0 - \frac{0.0591\text{V}}{z} \log Q \quad (140)$$

6 Atombau (AB)

6.1 Elementarteilchen (1)

In der Chemie sind nur drei Elementarteilchen wichtig:

- das *Proton*

- das *Neutron*
- das *Elektron*

Für diesen Teilchen gelten folgenden Eigenschaften:

Proton Ruhemasse: $1.67262 \cdot 10^{-24}$; Ladung: $+1.602177 \cdot 10^{-19}$

Neutron Ruhemasse: $1.67 \cdot 10^{-24}$; Ladung: 0

Elektron Ruhemasse: $9.11 \cdot 10^{-28}$; Ladung: $-1.6 \cdot 10^{-19}$

6.2 Elektron (2)

Für das Elektron gilt: $\frac{q}{m} = -1.7588 \cdot 10^8 \frac{C}{g}$. Seine Ladung ist als e bezeichnet und beträgt $1.602177 \cdot 10^{-19} C$.

6.3 Proton - Neutron - Atome (3)

Atome besitzen folgende Struktur:

- **Kern:** Protonen und Neutronen
- **Hülle:** Elektronen

Das Verhältnis der Durchmesser von Kern und Hülle ist

$$\frac{d_{Kern}}{d_{Hülle}} = \frac{1}{10^5} \quad (141)$$

Die notation von Atomen ist wie folgt definiert

$${}^A_ZX \quad (142)$$

mit **A**: Massenzahl = Anzahl Nucleonen = $\sum$ Protonen und Neutronen; **Z**: Kernladungszahl, Ordnungszahl = Zahl Protonen = Platznummer im Periodensystem; **X**: Elementsymbol.

6.4 Nuclide - Isotope (5)

Nuclid Ein einzelnen Atomkern mit definierter Protonen- und Neutronenzahl (ohne Elektronenhülle).

Isotopen Bei einer bestimmten Atomsorte verschiedene Spezies mit *unterschiedlichen Neutronenzahlen*.

6.5 Radioaktivität (7)

α -Strahlen bestehen aus Kernen von Helium-Atomen und sind zweifach positiv geladen. β -Strahlen bestehen aus Elektronen (daher negative geladene Teilchen) und γ -Strahlen sind wie Röntgenstrahlen hochenergetische Wellen.

	α	β	γ
Ladung	+2	-1	0
Ruhe-Masse	$6.64 \cdot 10^{-24}$	$9.11 \cdot 10^{-28}$	0
RETM*	1	100	1000
Spezies	4_2He -Kerne	Elektronen	Photonen

* = Relative Eindringtiefe in Materie

6.6 Atomkern (8)

- die gesamte positive Ladung und fast die gesamte Masse des Atoms ist im Kern konzentriert
- der Grösste Teil des Raumes ist leer
- Dichte des Atomkerns: $10^{13} - 10^{14} \frac{g}{cm^3}$
- Durchmesser eines Atomkerns $\approx 10^{-2} pm$

6.7 Atombild - Quantenmechanik (11)

$$E = h \cdot \nu \quad (143)$$

$$E = h \cdot \frac{c_0}{\lambda} \quad (144)$$

E	Energie	$[E] = J$
h	Plancksche Konstante	$h = 6.62 \cdot 10^{-34} J \cdot s$
c_0	Lichtgeschwindigkeit	$c_0 = 2.99 \cdot 10^8 \frac{m}{s}$
ν	Frequenz	$[\nu] = \frac{1}{s}$
λ	Wellenlänge des Lichts	$[\lambda] = m$

Die Einsteinsche Formel der Äquivalenz von Masse und Energie lautet:

$$E = m \cdot c^2 \quad (145)$$

6.8 Dualismus von Welle und Teilchen (12)

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v} = \frac{h}{p} \quad (146)$$

m	Masse eines Teilchens	$[m] = kg$
v	Geschwindigkeit des Teilchens	$[v] = \frac{m}{kg \cdot s}$
$m \cdot v = p$	Impuls des Teilchens	$[p] = \frac{kg \cdot m}{s}$

6.9 Unschärferelation (13)

Es ist unmöglich, Ort und Impuls eines Teilchens mit absoluter Genauigkeit zu kennen!

$$\Delta x \cdot \Delta(m \cdot v_x) \geq \frac{h}{4\pi} \quad (147)$$

Das Produkt der Unsicherheiten von Ortsvektor und Impulsvektor eines Teilchens ist grösser als der Wert $\frac{h}{4\pi}$. Die Schrödinger-Gleichung

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \cdot \Psi = 0 \quad (148)$$

E Gesamtenergie des Teilchens mit Wellenfkt. Ψ .
 V potentielle Energie

Die Eigenschaften der Ψ -Funktion sind:

- Ψ ist eine mathematische Funktion ohne physikalische Bedeutung
- Ψ enthält alle Informationen über ein System von n Atomkernen und m Elektronen
- $|\Psi|^2 \cdot \Delta V$ gibt die Wahrscheinlichkeit an, das Teilchen im Raumelement $(\Delta x, \Delta y, \Delta z) = \Delta V$ anzutreffen

6.10 Einelektronen Atom (16)

Eine mathematische Vereinfachung ist möglich. ϕ^2 ist *proportional zur Ladungsdichte*, bzw. ist ein Mass für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons im Volumenelement dV . Die Lösungsfunktionen ϕ beschreiben gebundene, stationäre Zustände des Einelektronenatoms.

6.11 Wasserstoffatom (17)

Die Funktionen ϕ heissen *Orbitale*. ϕ^2 ist ein Mass für die *Ladungsdichte*. Die Funktionen ϕ sind nach drei Kriterien (Quantenzahlen) angeordnet:

- Hauptquantenzahl (n)
- Nebenquantenzahl (=Bahnquantenzahl) (l)
- magnetische Quantenzahl (m)

Für das Elektron braucht man noch die *Spinfunktion* (s); sie hat nur zwei Werte: $+\frac{1}{2}$ und $-\frac{1}{2}$.

6.12 Quantenzahlen (17)

Hauptquantenzahl Bezeichnet eine Schale. Je grösser die Zahl n , um so weiter ist das Elektron von Atomkern entfernt.

Nebenquantenzahl Bezeichnet die Unterschalen. Die Unterschalen werden aus historischen Gründen meist nicht mit den l -Werten, sondern mit Buchstaben bezeichnet. Jede Unterschale besteht aus einem oder mehreren *Orbitalen*

$l =$	1	2	3	4	5	...
Symbol	s	p	d	f	g	...
Zahl der Orbitale	1	3	5	7	9	...

Zur Unterscheidung der Orbitale innerhalb einer Unterschale dient die *Magnetquantenzahl* m .

$$m = -l, -l+1, -l+2, \dots, 0, \dots, +l-1, +l$$

6.13 Mehrelektronen Atome (22)

Die Schrödinger-Gleichung, die im Prinzip lösbar ist, gibt Φ -Funktionen die völlig unanschaulich sind. Man kann ein Näherungsverfahren benutzen mit folgenden Regeln:

1. Ein Orbital kann mit maximal zwei Elektronen besetzt werden. Sie müssen sich in ihrem Spin unterscheiden (*Pauli-Prinzip*).
2. Die s-, p- und d-Zustände innerhalb einer Hauptquantenzahl haben nicht mehr die gleiche Energie (d.h. es besteht keine *Entartung* mehr).

6.14 Elektronenkonfiguration (24)

Mit der Auffüllen aller Orbitale einer Hauptquantenzahl entsteht eine sehr stabile Konfiguration. Man nennt sie *Edelgaskonfiguration*.

Valenzelektronen Die Elektronen in den äussersten besetzten Schale.

Atomrumpf Entfernt man aus einem Atom die Valenzelektronen, so bleibt der Atomrumpf. Die nächst kleinere Edelgaskonfiguration.

6.15 Klassifizierung der Elemente (27)

1. Die Verbindungen zwischen metallischen und nicht-metallischen Elementen sind typischerweise hart und nicht-flüchtig.
2. Verbindungen zwischen Nicht-Metallen sind häufig flüchtig und molekularer Natur.
3. Bei Kombination von Metallen entstehen Legierungen deren physikalischen Eigenschaften denen der reinen Metalle ähnlich sind.

Im Periodensystem sind in *Perioden* (horizontalen Reihen) und *Gruppen* (vertikalen Reihen) angeordnet.

6.16 Atomparameter (30)

6.16.1 Atom- und Ionenradien (30)

Man kann drei verschiedenen Typen von Radien finden

- Metallradien
- Kovalenzradien
- Ionenradien

Metallradius Hälfte des experimentell bestimmten internuklearen Abstands zwischen zwei engst benachbarten Atomen im Festkörper.

Kovalenzradius Abstand zwischen zwei Atomen des gleichen Elements in einem Molekül.

Ionenradius Internukleare Abstand zwischen benachbarten Anionen und Kationen.

6.16.2 Ionisierungsenergie (32)

Die *Ionisierungsenergie* I ist ein Mass dafür, wie ein Elektron von einem Atom in einem Gasphasenprozess entfernt werden kann.

$$A(g) \rightarrow A^+(g) + e^-(g) \quad (149)$$

$$I = E(A^+, g) - E(A, g) \quad (150)$$

Ionisierungsenergien werden in Elektronvolt angegeben ($1\text{eV} = 96.485 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$).

6.16.3 Elektronen-Affinität (34)

Die *Elektronen-Affinität* E_a bezieht sich auf die Aufnahme eines Elektrons durch ein neutrales Atom bei $T = 0\text{K}$.

$$A(g) + e^-(g) \rightarrow A^-(g) \quad (151)$$

$$E_a = E(A, g) - E(A^-, g) \quad (152)$$

6.16.4 Elektronegativität (35)

Die *Elektronegativität* χ eines Elementes ist ein Mass für die Fähigkeit eines entsprechenden Atoms in einer Verbindung, Elektronen an sich zu ziehen. Die *Mulliken-Elektronegativität* lautet

$$\chi_M = \frac{1}{2}(I_1 + E_a) \quad (153)$$

Die *Pauling-Elektronegativität* und ihre Vereinfachung lautet

$$|\chi_P^A - \chi_P^B| = 0.102 \cdot \sqrt{D_{AB} - \sqrt{D_{AA} \cdot D_{BB}}} \quad (154)$$

$$\chi_P = 1.35(\chi_M)^{\frac{1}{2}} - 1.37 \quad (155)$$

6.17 Ionische Bindung (39)

Die Zahl der nächsten Nachbarionen wird *Koordinationszahl* genannt. Die nächsten Nachbarionen eines bestimmten Ions sind immer entgegengesetzt geladen. Das Resultat ist ein *Kristallgitter*. Die *Gitterenergie* $-\Delta_{Gut}H^0$ wird definiert als Energie, die benötigt wird, um ein Mol einer ionischen Verbindung vollständig in die gasförmigen Ionen zu trennen.

6.18 Metallische Bindung (42)

Das einfachste Modell ist das *Elektronen-See-Modell*. Die Elektronen sind zwischen den Kationen relativ frei beweglich.

6.19 Kovalente Bindung (43)

Wenn Nichtmetall-Atome in Wechselwirkung treten, so kommt es nicht zu einem Elektronentransfer. Die Atome binden sich über Elektronenpaare aneinander, die sie gemeinsam als Bindung benutzen.

Valenzbindungstheorie Die Edelgaskonfiguration als Ziel für jedes Atom. Für Wasserstoff ist das Zwei-Elektronen-Konfiguration des Heliums; für die anderen Elemente ist es ein elektronisches *Oktett*. Diese Oktettregel gilt für die Atome der zweiten Periode relativ streng.

Mehrfachbindungen Zwei Atome können auch mehr als ein Elektronenpaar zur kovalenten Bindung verwenden.

Mesomerie Ein Molekül ist durch mehrere Formeln beschreibbar. Diese Formeln heissen *Resonanzformeln* oder *mesomere Formeln* oder *Grenzstrukturen*.

6.20 Lewis-Konzept Zusammenfassung (49)

Es basiert sich auf der Vorstellung von Atomrumpf und Atomhülle (mit den Valenzelektronen).

- Der Atomrumpf wird durch das entsprechende Elementsymbol dargestellt.
- Die restlichen Elektronen werden gezeichnet.
- Energieunterschiede zwischen s- und p-Niveaux werden ignoriert.

6.20.1 Formale Ladungen (50)

Die Regeln zur Bestimmung von formalen Ladungen sind:

1. Einatomige Ionen: formale Ladung = physikalische Ladung des Ions.
2. Sonst: man geht von einer korrekten Lewis-Formel aus. Sämtliche Elektronenpaarverbindungen werden symmetrisch aufgeteilt. Auf diese Weise erhält jedes Atom eine definierte Anzahl Valenz-Elektronen. Durch Vergleich mit der Valenz-Elektronenzahl des neutralen Atoms erhält man die formale Ladung.

6.21 VSEPR-Modell (52)

VSEPR = valence-shell electron-pair repulsion theory. Die VSEPR-Methode kann in drei einfachen Regeln zusammengefasst werden:

1. Die Elektronenpaare (auch die gebundenen) um ein Zentralatom herum nehmen eine räumliche Anordnung ein, welche die Abstossung zwischen ihnen zu einem Minimum macht.
2. Die Stärke der Abstössungskräfte zwischen den Paaren nimmt in folgender Reihe ab
 - freies Elektronenpaar - freies Elektronenpaar >
 - freies Elektronenpaar - gebundenes Elektronenpaar >
 - gebundenes Elektronenpaar - gebundenes Elektronenpaar
3. Unter mehreren möglichen Strukturen mit 90° -Wechselwirkungen ist die Struktur begünstigt, welche die kleinste Zahl von 90° -Wechselwirkungen mit freien Elektronenpaaren aufweist.

Für Moleküle mit mehr als 6 Elektronenpaaren oder für Moleküle mit ungepaarten Elektronen sind diese einfachen Regeln nicht mehr ohne weiteres anwendbar.

Index

Übersättigung, 18
amphoter, 12
Anode, 23
Avogadro-Zahl, 5
Avogadrokonstante, 5
Carbonate, 21
Dissoziationskonstante, 13
Edelgaskonfiguration, 28
Elektrode, 23
Elektrolyse, 6
Elektronvolt, 29
Entartung, 28
Faraday
 Grundgesetze, 6
 Konstante, 7, 24
Gitterenthalpie, 30
Häile, 25
Halbzellenpotential, 23
Henderson-Hasselbach, 14
Hydroxide, 20
Isotop, 25
Kathode, 23
Kern, 25
Koordinationszahl, 30
Kristallgitter, 30
Massenanteil, 5
Massenanteil (10), 6
Masseprozent, 5, 6
Mesomerie, 30
mol, 5
Molalität, 6
molare elektrische Ladung, 7
Molenbruch (10), 5
Molprozent, 5
Nuclid, 25
Oktettregel, 30
Orbitale, 27
Oxidationspotential, 23
Reduktionspotential, 23
Resonanzformel, 30
Stoffmengenanteil, 10
Stoffmengenkonzentration, 6
Untersättigung, 18
Volumenanteil, 6
Volumenprozent, 6
Zellspannung, 23