

Spurengase haben zwar einen geringen Anteil in der Luft, dafür aber viele verschiedene Einflüsse!

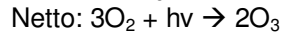
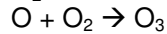
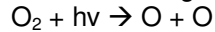
Partialdruckverteilung in der Luft – Sauerstoff:

$$p(\text{O}_2) = \varphi(\text{O}_2)P \quad \varphi = \text{Volumenanteil}$$

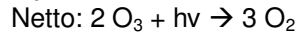
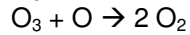
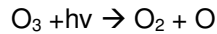
Ozon S.411, R.428 Strukturformeln, etc.

Ozon filtert UV-intensives Sonnenlicht!

$\lambda \leq 240\text{nm}$: Bildung von Ozon



$\lambda \geq 1140\text{nm}$: Zersetzung von Ozon



Diese beiden Vorgänge stehen normalerweise zueinander im Gleichgewicht!

Dieses Gleichgewicht ist allerdings gestört!

Aus FCKW werden durch Strahlung ($h\nu$) Radikale, z.B. Chlorradikale! Diese lösen eine Kettenreaktion aus:

s. S. 440 links (auch Netto beachten)!

Deshalb wurden FCKW heutzutage als Treibgase abgeschafft! (In Haarspray ist heutzutage als Ersatz einfach Butan \rightarrow es brennt, hält man es in eine Flamme!

Stickoxide

N_2O (Lachgas) [Strukturformeln mit Mesomeren in Büchern! Anschauen!]

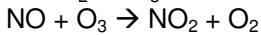
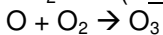
NO^* (Abgas, reagiert spontan mit Luftsauerstoff zu ...)

NO_2 (Strukturformeln! Mesomerie!)

Smog, Ozonalarm (urban)

NMCH (NichtMethanCohlenH[= Wasserstoffe]) + $\text{NO} + h\nu \rightarrow \text{NO}_2 + \text{andere Produkte}$

$\text{NO}_2 + h\nu (\lambda \leq 410\text{nm}) \rightarrow \text{NO} + \text{O}$



$$[\text{NO}_2]/[\text{NO}] = k[\text{O}_3]/J$$

Im Tagesverlauf gesehen: Morgens ist der Verkehr \rightarrow viel NO^* wird ausgestoßen! Nachmittags entsteht dann viel O_3 !

Dieses Ozon ist schädlich, da Ozon ein starkes Oxmi. Ist, greift es auch Schleimhäute, etc. an!

Spurengase und der Erwärmungseffekt:

Spurengase	Erwärmungseffekt in °C	Temperaturunterschied:	
N_2O	1,6	$\begin{array}{c} \uparrow +15 \\ \Delta 33^\circ\text{C} \\ \downarrow -18 \end{array}$	0,6°C antropogen Davon 55% CO_2 32,4°C natürlich
CO_2	7,2		
Weitere	0,6		
Wasserdampf	20,6		
Methan	0,8		
Ozon	2,4		

„Treibhaus“-Effekt:

Verursacher: CO_2 , CH_4 , N_2O , FCKWs

Vorhersage:

+1 °C gegen 2025

+3 °C gegen 2100

+20cm Meereshöhe gegen 2025

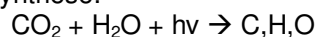
+65cm Meereshöhe gegen 2100

Mögliche Lösung:

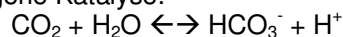
CO_2 Kreislauf!

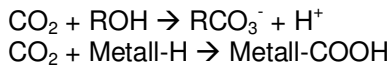
CO_2 -Recycling

Photosynthese:

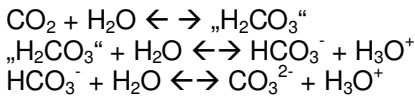
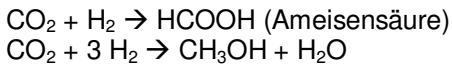


Homogene Katalyse:

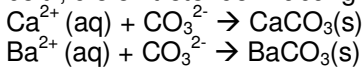




Reduktion:



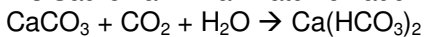
folgende Reaktion kann man zum Nachweis von CO_2 benutzen, indem man es durch die Lösungen „bubbelt“; die eintretende Trübung ist die Reaktion:



Aus den entstandenen Niederschlägen ist CO_2 auch wieder zurückgewinnbar! (indem man Säure zugibt!)



Als Säure kann man natürlich auch Kohlensäure verwenden:



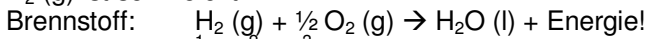
In einem Versuch kann der Treibhauseffekt simuliert werden:

2 Bechergläser, in denen sich unten schwarze Messingscheiben befinden stehen nebeneinander und werden von einer Lampe, die von beiden Bechergläsern gleich weit entfernt ist, bestrahlt (erwärmt). In beiden Bechergläsern befindet sich je ein Thermometer. Schichtet man in ein Becherglas CO_2 , so lässt sich feststellen, dass sich dieses Becherglas schneller erwärmt.

Wasserstoff H_2

Siedepunkt	-252,7 °C
Schmelzpunkt	-259,1 °C
$T_C = -240$ °C	$P_C = 1310$ kPa
Löslichkeit:	2ml H_2 (g) / L H_2O

H_2 (g) ist sehr leicht

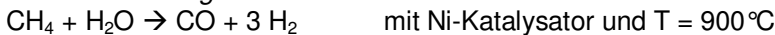


Isotope: ^1_1H , ^2_1H , ^3_1H
 „D“ „T“

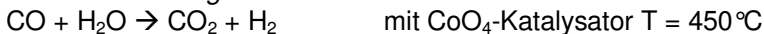
H_2O und Methan sind die größten Wasserstoffquellen!

Darstellung von Wasserstoff s. S. 379ff!

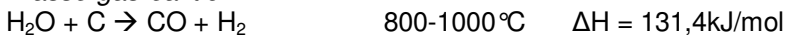
Steam Reforming:



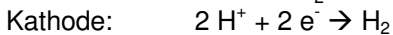
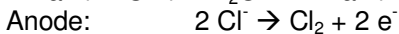
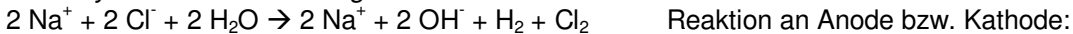
CO-Konvertierung:



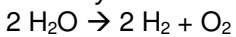
Wassergasreaktion:



Elektrolyse von NaCl - Lösungen



Elektrolyse von Wasser:

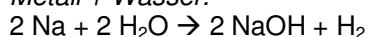


Alkalichlorid Elektrolyse: s. S. 389 Abb.22.1 verschiedene Verfahren

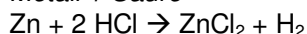
Experimente ...

❖ *Knallgasreaktion*

❖ *Metall + Wasser:*



❖ *Metall + Säure*



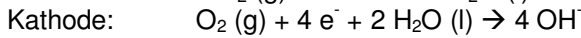
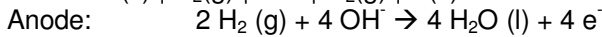
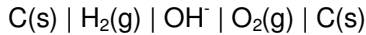
❖ *Elementarer Wasserstoff*



Nimmt man für diese Reaktion einfach Wasserstoff aus der Flasche, so zeigt sich keine Reaktion! Stellt man dagegen Wasserstoff frisch her, s.u., so dass er kurz atomar vorliegt, und zwar intern, also in der Lösung durch Zugabe von Zn und H_2SO_4 in die Lösung. Der Wasserstoff entsteht nach folgender Reak-

tion und liegt, wie schon erwähnt auch kurzzeitig atomar vor, so dass dann die oben genannte Reaktion abläuft und die Lösung deutlich heller wird:
 $\text{Zn (s)} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (aq)} \rightarrow \text{ZnSO}_4 \text{ (aq)} + \text{H}_2 \text{ (g)}$

Brennstoffzelle:



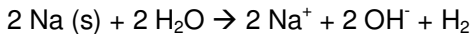
Man muss beide Reaktionen getrennt ablaufen lassen, da sonst Knallgasreaktion!

Die Gesamtreaktion gleicht aber natürlich der Knallgasreaktion:
 $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{Energie!!}$

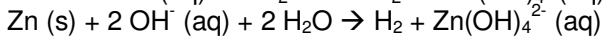
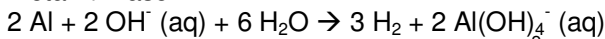
Darstellung:

Metall + Säure \rightarrow Wasserstoff ...

Metall + Wasser:

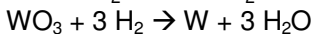
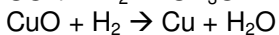
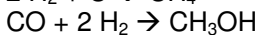


Metall + Base:



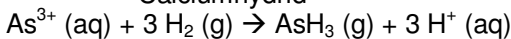
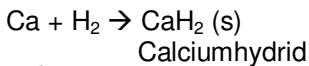
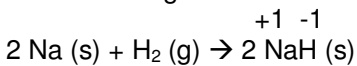
Reaktionen mit H₂:

Wasserstoff ist meist ein Reduktionsmittel: (auf Oxidationszahlen achten, da sie nicht angegeben sind, aber Wasserstoff wird, wenn es Reduktionsmittel ist, selbst auf „+1“ oxidiert!)



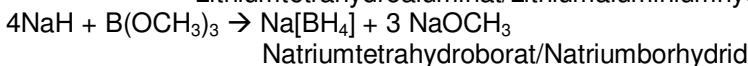
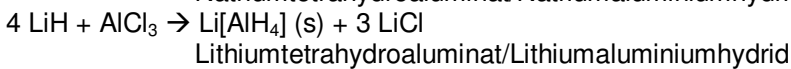
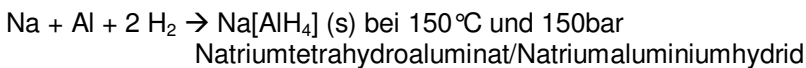
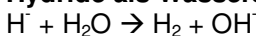
Hydrid-Bildung: (Wasserstoff reduzieren!)

Hierzu benötigt man starke Reduktionsmittel!



Bei der letzten Reaktion liegt keine Redoxreaktion vor, da As auch rechts „+3“ bleibt; stattdessen erfolgt beim Wasserstoffmolekül eine heterolytische Spaltung, eine Disproportionierung: $\text{H}_2 \rightarrow \text{H}^+ + \text{H}^-$; eine homolytische Spaltung wäre dagegen: $\text{H} - \text{H} \rightarrow \text{H}^* + \text{H}^*$

Hydride als Wasserstoffspeicher:



Edelgase

Billigstes Edelgas, da es am häufigsten vorkommt: Argon

Edelgase und ihre physikalischen Eigenschaften s. **S.402, Tab. 23.1**

Unter den Edelgasen ist Xenon als Ausnahme zu betrachten, da es schon wieder in der Lage ist, Elektronen abzuspalten und Bindungen einzugehen; einige der Xenon-Verbindungen sind in **Tab. 23.2, S. 403** zu sehen! Die Strukturen dieser Verbindungen sind darunter abgebildet!

Da Helium seinen Siedepunkt bei $-268,8^{\circ}\text{C}$, also nahe beim absoluten Nullpunkt hat, wird es oft als Kühlmittel z.B. für Supraleiter, etc. verwendet!

Argon wird als Schutzgas beim schweißen verwendet, und Neon wird in bestimmten Leuchten (rötlich, Reklameröhren, nicht jedoch in den sog. Neonröhren, die eigentlich Quecksilberentladungslampen sind, verwendet)

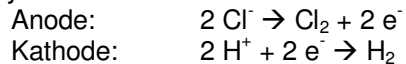
Halogene

Physikalische Eigenschaften der Halogene: **s. S. 386, Tab. 22.1**

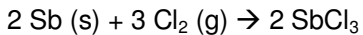
Vorkommen der Halogene **s.S. 388, Tab. 22.2**

Darstellung:

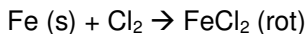
Elektrolyse von NaCl:



Experimente:



Sb wird in Cl_2 -Atmosphäre gekippt \rightarrow Funken, weißer Rauch (SbCl_3)

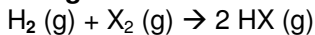


Fe muss vorher aber etwas erhitzt werden (aktiviert) \rightarrow schöne rote Funken ...

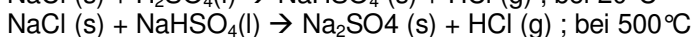
Cl_2 entfärbt alle organischen Verbindungen ... (Rose, usw. ...)

Terpentinöl wird über Filterpapier gegossen, welches dann in Chloratmosphäre geworfen wird \rightarrow spontane explosionsartige Reaktion!!!!

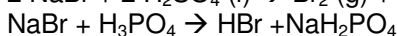
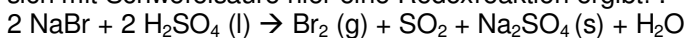
Halogenwasserstoffe:



Verdrängungsreaktionen ...



Bei Bromiden und Iodiden funktioniert das ganze nicht mit Schwefelsäure, sondern mit Phosphorsäure, da sich mit Schwefelsäure hier eine Redoxreaktion ergibt! :



Weitere Experimente:

Verbrennt man H_2 in Cl_2 Atmosphäre, so entsteht HCl – Gas.

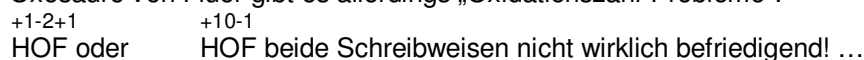


$\text{HCl (g)} + \text{H}_2\text{O}$... Springbrunneneffekt ...

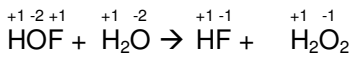
Oxosäuren der Halogene: s. S. 395, Tab. 22.4

Hier kommen Halogene auch in höheren Oxidationsstufen vor, allerdings nur in Verbindung mit Sauerstoff! Die Halogene sind hier sp^3 -hybridisiert, was auch aus den **Abbn. S.395** hervorgeht.

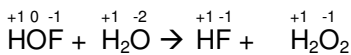
Bei der Oxosäure von Fluor gibt es allerdings „Oxidationszahl-Probleme“:



Doch erscheint das rechtere schon die wahrscheinlichere Lösung zu sein. Man kann sich das auch an der Reaktion mit Wasser überlegen:



Diese Variante ist wohl von den Redoxvorgängen eher unwahrscheinlich ...



Oxalsäuren sind Oxidationsmittel, da sie reduziert werden können!

Normalpotentiale s. S. 396, Abb. 22.5

Die Normalpotentiale hängen vom pH-Wert ab!

Sie sind im Säuren und im basischen positiv, der Betrag ist allerdings im Säuren größer!!!

Beispiele für Halogenid-Synthesen s. S. 393 rechts → anschauen, wissen!

Interhalogen-Verbindungen S. 390 (nach Überschrift kurze Auflistung)

→ Molekülstrukturen der Halogenfluoride s. S. 391, Abb. 22.2

Herstellung von Vinylchlorid (VC)

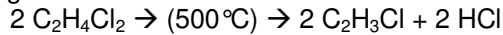
Chlorierung:



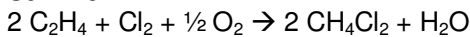
Oxychlorierung:



Spaltung:



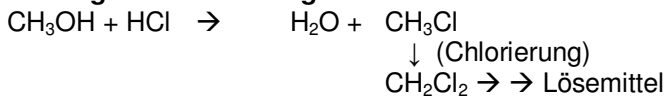
Summe:



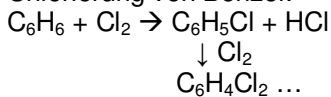
An die Doppelbindung des Ethen wird Cl_2 hinaddiert, dann wird HCl entfernt, so dass dann Vinylchlorid wieder mit einer Doppelbindung rauskommt; mit der Doppelbindung kann polymerisiert werden → PVC



Bildung und Verwertung weiterer Chlorwasserstoffe:



Chlorierung von Benzol:



Was rauskommt, hängt vom Verhältnis des Benzols zum Cl_2 ab!

1:1 → Monochlorbenzol

1:2 → Dichlorbenzol

Intermolekulare Anziehung:

- Dipol-Dipol Kräfte
- Van der Waals Kräfte
- H – Brücken

→ Diese Kräfte bestimmen den Dampfdruck und Siedepunkt einer Flüssigkeit!!!

Folgende Abbildungen und Tabellen bitte genau verinnerlichen, besonders auf Tendenzen achten!

S. 168, Abb. 11.2

Abb. 11.3

S. 169, Abb. 11.4 (Momentan fluktuierende Dipole zweier benachbarter Teilchen)

Tab. 11.1

Abb. 11.5 auch die Formeln anschauen

Abb. 11.6

Was in der Grafik bei Abb. 11.5 auch zu bemerken ist, ist, dass, je größer die Moleküle, desto eher spielen London-Kräfte eine Rolle

Dampfdruckkurve, S.174, Abb.11.9

Ist der Dampfdruck bei 101,3 kPa, so liegt der Stoff gasförmig vor, da dies dem herrschenden Luftdruck (externer Druck) entspricht! (Erniedrigung d. externen Drucks → siedet früher!)

Vermindert man in einem Behälter mit warmen (30°C) Wasser den Druck, saugt man also Luft ab, so beginnt das Wasser auf einmal zu kochen, und zwar genau, wenn für die herrschende Temperatur der entsprechende Dampfdruck erreicht ist → Vakuumdestillation!!

Man kann denselben Effekt auch mit einfacheren Mitteln erzeugen:

Man bringt eine Flüssigkeit (z.B. Wasser) in einem Erlenmeierkolben, etc. zum kochen. Der Kolben ist verschlossen mit einem Lochkorken, in dem Loch steckt ein Glasröhrchen, das einem Knick macht, dann kommt ein Ventil, das Luft entweichen kann beim erwärmen, danach kommt noch ein Knick und das Glasröhrchen geht dann nach unten (weiter nach unten als der Kolben hängt!!) und das Ende steckt in Quecksilber (l). Dann wird das Ventil geschlossen, so dass das Rohr dicht ist, also der Kolben nicht mehr mit der Luft sondern mit dem Quecksilber verbunden ist. Nun kühlt man die Flüssigkeit mit kaltem Wasser ab es steigt Quecksilber in der Röhre hoch und die Flüssigkeit kocht weiter, obwohl sie keine 100°C mehr hat!

Clausius-Clapeyron-Gleichung s. S. 175 rechte Spalte, incl. Tab. 11.2!

Verdampfungsenthalpie!

Raoult-Gesetz S.206f, Abbn. 12.2 + 12.3

Bsp.:

Aceton + Chloroform (CHCl₃) → negative Abweichung

Aceton + CS₂ → positive Abweichung

Konzentration von Lösungen:

Massenprozent:

10% NaCl: 10g NaCl + 90g H₂O in 100g Lösung

Stoffmengenanteil (Molenbruch):

$x(a) = n(a) / n(a) + n(b) + n(c) \dots$

$x(a) + x(b) + \dots = 1$

Stoffmengenkonzentration (Molarität):

$c = n/V = \text{Mol/Liter-Lösung} = M$

Molalität: (Temperatur- und Druckunabhängig!)

Mol/kg Lösungsmittel = m

Siedepunktsdiagramm Benzol – Toluene

Flüssigkeitsgemisch → (stufenweise erhitzen) → Gas

Das Gas hat eine andere Prozentuale Zusammensetzung aus den verschiedenen Komponenten, als die Flüssigkeit, da logischerweise mehr vom flüchtigeren Anteil des Flüssigkeitsgemischs dabei ist!

→ Destillation **S.212, Abb. 12.7**

selbiges ist auch mit Gasen möglich!

Siedepunktsdiagramme von

Aceton und Chloroform und

Ethanol und Benzol

Beispiele azeotroper Gemische ...

Dampfdruckkurve von Wasser und Eis: S.177, Abb. 11.10

Schmelzenthalpie s. Tabelle 11.3, gleiche Seite!

Auflösungsprozess eines Ionenkristalls in Wasser; der Dampfdruck des Wassers nimmt dadurch ab! **S.198, Abb 12.1** siehe auch andere Seite, Rand: BeSO₄ (aq)

S. 208, Tab 12.1, Abb. 12.4,

S.210, Abb.12.5 Osmose mit osmotischem Druck siehe unten auf dieser Seite, in der linken Spalte!

Schmelzpunktdiagramm ...

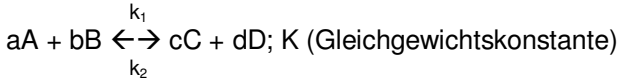
Ni \leftrightarrow Cu – Phasendiagramm
Benzol \leftrightarrow Naphthalin
Abkühlungskurve

E = Eutektischer Punkt!

Zn/Mg \rightarrow intermetallische Phase ... MgZn₂
Fe/C

Das chemische Gleichgewicht S.267ff R.270ff

Hin- vs. Rückreaktion!



Die Kleinbuchstaben bezeichnen die Molzahlen der jeweiligen Elemente.

Geschwindigkeit

$$R(\rightarrow) \sim [A]^a * [B]^b \quad R = -d[A]/dt$$

$$= k_1 [A]^a * [B]^b \quad k_1: \text{Geschwindigkeitskonstante}$$

$$R(\leftarrow) \sim [C]^c * [D]^d \quad R = -d[C]/dt$$

$$= k_2 [C]^c * [D]^d$$

Im Gleichgewicht: (gibt es keine Konzentrationsänderungen mehr!)

$$R(\rightarrow) = R(\leftarrow) \dots$$

$$K_c = k_1/k_2 = [C]^c * [D]^d / [A]^a * [B]^b \text{ (= Produktkonzentration / Eduktkonzentration } \rightarrow \text{ oben/unten)}$$

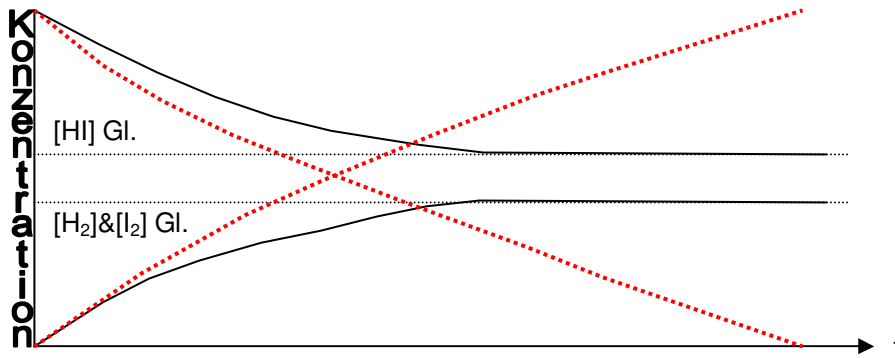
\rightarrow Massenwirkungsgesetz, s. **S.270 links + Text**

Ein System braucht Zeit, um ein Gleichgewicht einzustellen. Auch wenn das Gleichgewicht erreicht ist, finden ständig Hin- und Rückreaktionen statt, weshalb man von einem *dynamischen Gleichgewicht* spricht.

Beispiel:



Zeichnete man die Konzentrationen gegen die Zeit auf, für den Fall, dass man mit reinem HI beginnt und sich nach und nach das Gleichgewicht einstellt, sähe das so aus (ungefähr!):



Wenn kein Gleichgewicht vorläge, so würde der Graph so wie der rote aussehen; zum Schluss wäre kein HI mehr da!

Alles hängt von der Energiebarriere für die Hin- oder Rückreaktion ab!

S.271, Tab 15.1 zeigt, dass – egal mit welcher oder welchen Anfangskonzentrationen man auch anfängt, sich stets das gleiche Gleichgewicht einstellt; K_c ist konstant für eine Gleichgewichtsreaktion.

Beispiele s.S. **272f mit Randspalten** ...

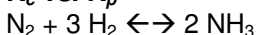
K_c kann verschiedene Einheiten haben und:

- unabhängig vom Druck sein, wenn links und rechts gleich viel Mol Gas sind.
- abhängig vom Druck sein, wenn sich das Volumen ändert, da unterschiedliche Mol Gas sind!

Die Gleichgewichtskonstante K_p s. S.274f!!!

S.274, 15.6 – 15.8 auch Bspe. Und Rand!

K_c vs. K_p



$$K_c = c^2(NH_3) / c(N_2) * c^3(H_2) \quad (M^{-2})$$

$$K_p = p_{NH_3}^2 / p_{N_2} * p_{H_2}^3 \quad (P^{-2})$$

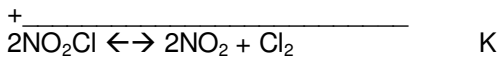
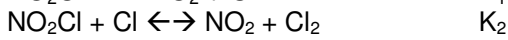
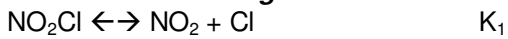
$$p_x = n_x \cdot P;$$

$$p = cRT$$

$$K_p = K_c / (RT)^{\Delta n}$$

Weitere Zusammenhänge zwischen K_c und K_p **s.S.274 links unten!**

Addition von Gleichgewichten



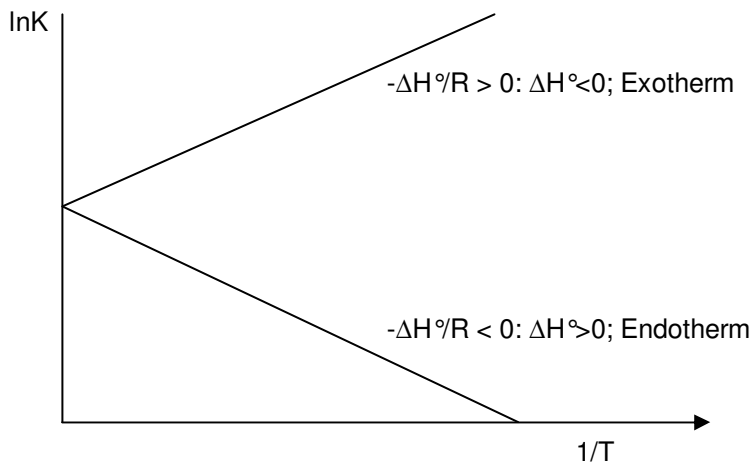
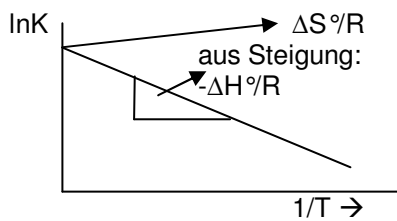
$$K = K_1 \cdot K_2$$

Temperaturabhängigkeit von K:

Im Gleichgewicht:

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

$$\ln K = -\Delta H^\circ / RT + \Delta S^\circ / R \quad \text{mit } R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$



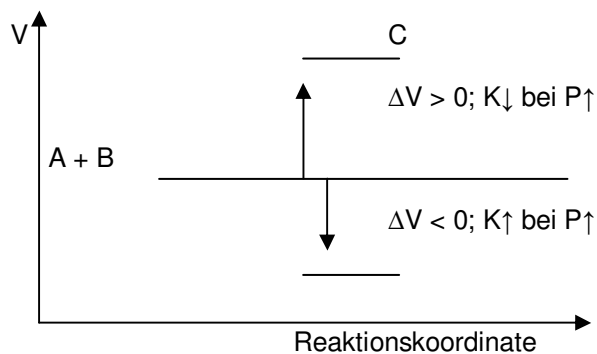
S.277, Tab. 15.2

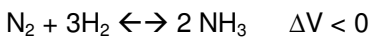
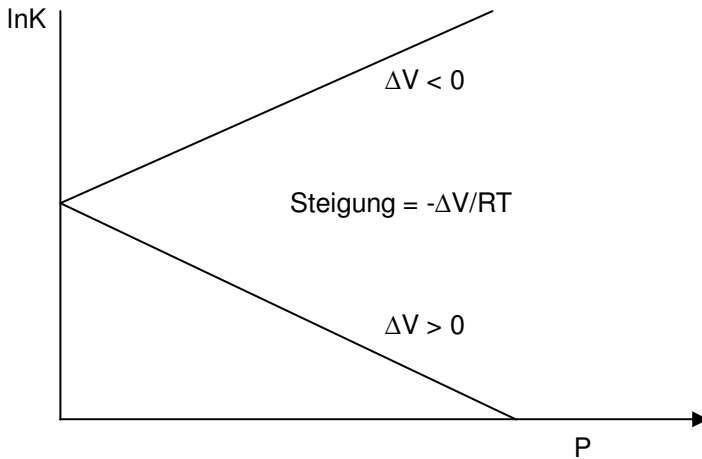
Druckabhängigkeit von K



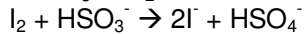
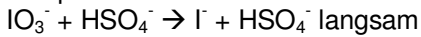
$$(d \ln K / dP)_T = -\Delta V / RT$$

$$\Delta V = \text{Reaktionsvolumen} = V_C - V_A - V_B$$



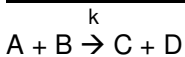


Beispiel: **Landolt Ioduhr**



Dieser Zyklus läuft so lange, bis HSO_3^- verbraucht ist! Dann: $\text{I}_2 + \text{Stärke(aq)} \rightarrow \text{Blaufärbung!}$
(Geschw. $\sim [\text{IO}_3^-][\text{HSO}_3^-]$)

Reaktionskinetik S.241ff!!!



Geschwindigkeit

$$-d[\text{A}]/dt = -d[\text{B}]/dt = d[\text{C}]/dt = d[\text{D}]/dt = k[\text{A}][\text{B}]$$

k = Geschwindigkeitskonstante = f (Temperatur, Druck, Lösungsmittel, pH ...)

Reaktionsordnung

1. Ordnung: $-d[\text{A}]/dt = k_1[\text{A}]$
 $\text{Ms}^{-1} \quad \text{s}^{-1} \text{ M} \quad (\text{Einheiten, kursiv gedruckt!})$

1. Ordnung: rechts von einer Konzentration!!!

2. Ordnung: $-d[\text{A}]/dt = k_2[\text{A}][\text{B}]$
 $\text{Ms}^{-1} \quad \text{M}^{-1} \text{ s}^{-1} * \text{M}^2$

Pseudo 1.Ordnung: ($[\text{B}] \gg \gg [\text{A}]$, wenn also B in vielfachem Überschuss vorhanden ist, dass $[\text{B}] \sim \text{konstanz!}$)

$$-d[\text{A}]/dt = k_2'[\text{A}]$$

$$k_2' = k_2[\text{B}]$$

Weil B in solchem Überschuss wird es in die Konstante mit eingerechnet!

Reaktion erster Ordnung:



$$-d[\text{A}]/dt = d[\text{P}]/dt = k_1[\text{A}]$$

s.S.243, Abb. 14.1 (geänderte Version → Bleistift)

In dieser Abbildung ist die Zerfallskurve von $[\text{A}]$ die rote.

Will man nun auf die Konstante kommen, so ist eine Möglichkeit, $(-d[\text{A}])/dt$ in Ms^{-1} gegen $[\text{A}]$ in M aufzutragen. Von der Geraden ist die Steigung = k_1 in s^{-1} !

Es geht allerdings auch einfacher, auf die Konstante zu kommen: Integrieren:

S.245 ... $-d[\text{A}]/dt = k_1[\text{A}]; \quad - \int_0^t d[\text{A}]/[\text{A}] = k_1 \int_0^t dt;$

$$\ln([\text{A}]_t/[\text{A}]_0) = -k_1 t$$

Das geht allerdings nur bei Reaktionen erster Ordnung! Dieses Ergebnis lässt sich auch grafisch darstellen: s. **Abb. 14.3, S.245**

Die Reaktionszeit, nach der die Hälfte des Reaktanden umgesetzt ist, nennt man die Halbwertszeit, $t_{1/2}$. Zu diesem Zeitpunkt ist $[A]_t = \frac{1}{2} [A]_0$. Setzt man diesen Wert in die Gleichung ein, so folgt letztlich:
 $t_{1/2} = 0,693/k$ **S.246, mit Abb.14.5**

Substitutionsreaktion

Nucleophile Substitutionsreaktion zweiter Ordnung, S.255 „S_N-2-Mechanismus“

Nucleophile Substitutionsreaktion erster Ordnung, S.256 „S_N-1-Mechanismus“

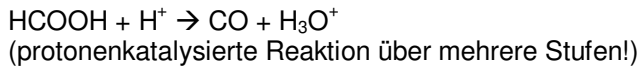
Da hier der erste Schritt langsam und der zweit schnell abläuft, ist die Reaktionskinetik unabhängig von Hydroxidkonzentration, die ja erst im zweiten Schritt eine Rolle spielen! → Reaktion erster Ordnung: $-d[(CH_3)_3CBr]/dt = k[(CH_3)_3CBr]$
 Hierzu: **Abb. 14.13**

Zersetzung von Ameisensäure (HCOOH)

Spontane Reaktion:

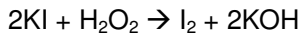


Katalysierte Reaktion:

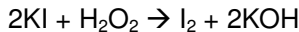


Reaktionskinetik

Reaktion:



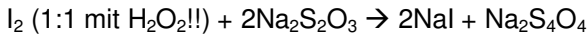
Mechanismus:



Zweite Ordnung, nicht dritte!

$-d[H_2O_2]/dt = k_2 * [KI] * [H_2O_2] = k_1 * [H_2O_2]$; (← Pseudo 1.Ordnung)
 wenn $[KI] \gg [H_2O_2]$ und $k_1 = k_2 * [KI]$
 $\ln[H_2O_2]_t = \ln[H_2O_2]_0 - k_1 t$

Titration:

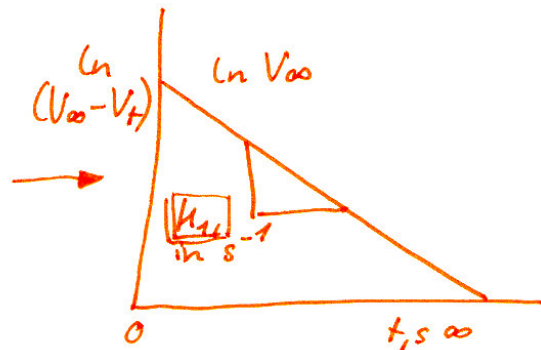
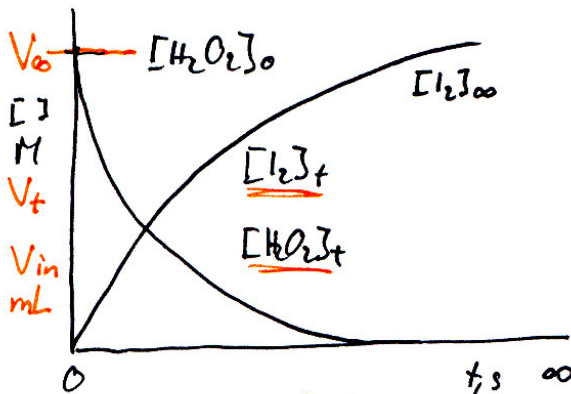


I_2 + Stärkelösung → Schwarzblaufärbung!

$[I_2] \sim$ Volumen $Na_2S_2O_3$

Titration mit $Na_2S_2O_3$:

$t = 0: [H_2O_2]_0 = [I_2]_\infty \sim V_\infty$
 $t = t: [H_2O_2]_t = [H_2O_2]_0 - [I_2]_t \sim (V_\infty - V_t)$
 $\rightarrow \ln(V_\infty - V_t) = \ln V_\infty - k_1 t$



Denkt man sich dazu die Proportionalität zu V : (robber Zeichnung)

Versuch:

A

4% KI	[ml]	2	4	6	8	10	12	14	16	18
21 °C	[s]	18	35	55	79	103	137	174	224	282

B

8% KI	[ml]	2	4	6	8	10	12	14	16	18
21 °C	[s]	8	17	26	38	50	69	86	108	138

C

4% KI	[ml]	4	8	12	16					
41 °C	[s]	10	22	39	66					

Über Logarithmus → Steigung → berechnung von k:

A: $k = 6 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

B: $k = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ (doppelt so hoch wie bei A!!)

C: $k =$ (nicht berechnet!)

Bestimmung der Aktivierungsenergie:

Arrhenius-Gleichung: $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$ (s.S.257!!)

→ $\ln k = \ln A - E_a/RT$

A: Proportionalitätskonstante, die sich nu im Achsenabschnitt, nicht jedoch in der Steigung niederschlägt

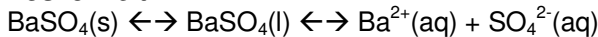
E_a : Aktivierungsenergie

→ Jede chemische Reaktion läuft bei Temperaturerhöhung schneller ab!!

Theorie des Übergangszustands (S.252f) – Im Detail nicht wichtig ... (laut Rudi)

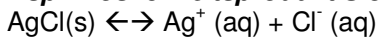
Gleichgewicht zwischen verschiedenen Phasen:

Löslichkeit



s. S.222, Tab 13.1 Löslichkeitstabelle

Bsp.: Löslichkeitsprodukt S.318ff

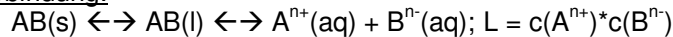


$K = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]/[\text{AgCl}]$

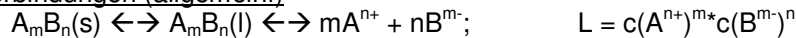
$c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-) = K \cdot c(\text{AgCl}) = L;$

L = Löslichkeitsprodukt

1:1-Verbindung:



m:n-Verbindungen (allgemein!)

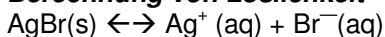


Löslichkeitsprodukte sind in verschiedenen Büchern zu finden! Mortimer: S.662!

Bsp.: Berechnung von Löslichkeitsprodukten

Beispiel 18.2, S.318

Berechnung von Löslichkeit



Geg.: $L = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Br}^-) = 5 \cdot 10^{-13} \text{ M}^2$

Löslichkeit: $c(\text{Ag}^+) = c(\text{Br}^-) = L^{0,5} = 7,1 \cdot 10^{-7} \text{ M}$

Fällungsreaktionen: S.320

1. Ionenprodukt < L → nicht gesättigt!
2. Ionenprodukt = L → gesättigt!
3. Ionenprodukt > L → übersättigt → (normalerweise) Fällung, bis L erreicht ist!

Versuch dazu:

Übersättigte Lösung (aber alles in Lösung!) von $\text{CH}_3\text{COO}^- \text{Na}^+$ wird auf $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{s})$ gegossen → es kristallisiert alles aus → kleiner Berg!

Säure – Base

Arrhenius Säure: bildet in Wasser H^+ Ionen
 Arrhenius Base: bildet in H_2O OH^- Ionen

Brønsted Säure: Protonen – Donator
 Brønsted Base: Protonen – Akzeptor

Lewis Säure: Elektronenpaarakzeptor
 Lewis Base: Elektronenpaardonator

Mortimer, S. 283, rechte Spalte

Jede Säure bzw. Base hat konjugierten Partner!

H_2O zeigt amphoterer Verhalten, da es als Säure und als Base auftreten kann. Weitere amphotere Substanzen s. Tab 16.1, S.283.

H_3O^+ ?????????????? – NEIN!!!

Protonen werden im Wasser von 4 (in Worten: vier) H_2O – Molekülen umgeben, die negativ polarisierten „O“ zeigen natürlich zum H^+ hin; man kann sich die Wassermoleküle tetraedisch um das Proton herum angeordnet vorstellen. Also, wenn, dann schon $H_9O_4^+$!!

Hier wurde eine Tabelle mit wichtigen Säuren und ihren Anionen gezeigt.

Die Stärke einer Säure ist abhängig von der Polarisierung der Bindung, an der das Säure-H hängt!

Relative Stärken von einigen konjugierten Säure-Base Paaren: **S.284, Tab 16.2**

S. 287, rechte Spalte, Abb. „C“ und „A“

„Schuld“ an dieser zunehmenden Säurestärke sind die zusätzlich am Zentralatom angelagerten Sauerstoffe, die mit ihrer stark elektronegativen Eigenschaft indirekt die O-H Bindung polarisieren, so dass das H leichter abspaltbar ist! $OOO\leftarrow Z\leftarrow O\leftarrow H$

Im Gegensatz dazu hat die Anzahl der OH-Gruppen bei der Säurestärke nichts zu melden! s. **S.287, rechts, Abb. „B“**

Organische Säuren **Abb. „D“**

Organische Säuren lassen sich verstärken, wenn man auch elektronegative Atome an das Zentralatom anhängt, wie zum Beispiel Chlor ...

Lewis Säure und Base: s. S. 288, linke und rechte Spalte und Text!!!

Säure-Base-Gleichgewichte



In wässriger Lösung ist Wasser aber in großem Überschuss da!!

$$\rightarrow K[H_2O]^2 = K_W = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14} M^2$$

$$\text{Konzentration von Wasser in Wasser: } [H_2O] = 1000g/18g \cdot mol^{-1} = 55,55mol$$

Neutral:

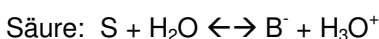
$$[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7}M$$

$$pH = -\log[H_3O^+] = 7$$

$$pOH = -\log[OH^-] = 7$$

$$pH + pOH = 14 = pK_W$$

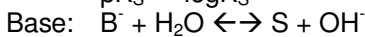
S.295, Tab 17.1



$$K = \frac{[B^-][H_3O^+]}{[S][H_2O]}$$

$$K_S = K[H_2O] = \frac{[B^-][H_3O^+]}{[S]}$$

$$pK_S = -\log K_S$$



$$K' = \frac{[S][OH^-]}{[B^-][H_2O]}$$

$$K_B = K'[H_2O] = \frac{[S][OH^-]}{[B^-]}$$

$$pK_B = -\log K_B$$

K

$c(H_2O)$ kann man als konstant betrachten \rightarrow zu K dazunehmen:

K'

(s. o. \rightarrow ...)

$K_S \cdot K_B = \dots = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$ (Ionenprodukt der Wassers!) = $K_W = 10^{-14} \text{M}^2$
 Oder: $\text{p}K_S + \text{p}K_B = \text{p}K_W = 14$

S.301, Tab. 17.3

Je größer K_S , desto stärker ist die Säure dissoziiert; der $\text{p}K_S$ von sehr starken Säuren ist sogar negativ!
 (HCl: $\text{p}K_S = -6$; $K_S = 10^6$)

$\text{p}K_S$ -Werte sind besonders in der organischen Chemie steuerbar! (induktiver Effekt)

Experimente mit HCl

$\text{Mg(s)} + \text{HCl(g)} \rightarrow \dots$ man brauch Wasser dazu!
 $\text{Mg(s)} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{MgCl}_2(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$
 $\text{CuO(s)} [\text{schwarz}] + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CuCl}_2(\text{aq}) [\text{grün}] + \text{H}_2\text{O}$
 $\text{FeCl}_3 + \text{Base} \rightarrow \text{Rost, brauner Niederschlag} = \text{Fe(O)OH(s)}$
 $\text{Fe(O)OH(s)} + 3\text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$ (wieder klare Lösung!)

Neutralisation:

Säure + Base \rightarrow Salz + Wasser

Beispiel: $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
 Beide Edukte dissoziieren vollständig(!):
 $\text{HCl} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}^+$
 $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$
 $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
 $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$

Beobachtet man eine **Titration**, so lässt sich feststellen, dass sich der pH-Wert am Anfang nur wenig, dann sehr schnell ändert (logarithmisch).

Tab. 17.6, S.312

Titrationkurve bei **starken Säuren und Basen** leicht vorhersagbar!

Abb.17.1, S. 312 Äquivalenzpunkt bei pH 7

$V_1 \cdot M_1 = V_2 \cdot M_2$ (am Äquivalenzpunkt!)

Schwache Säure, z.B. Essigsäure, Kurvenverlauf s. **Abb.17.2, S.313**

Hier Äquivalenzpunkt ca. 8,5; Äquivalenzpunkt > Neutralpunkt!

Im Beispiel: $100 \cdot n = 9,3 \text{ml} \cdot 0,1 \text{M}$; $\rightarrow n = 0,0093 \text{M}$

Experiment:

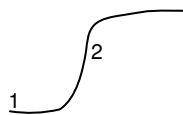
25ml 0,1M Essigsäure + Base (stark)

ml	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	23	24	25	26	27	28	40
pH	2,6	3,4	3,8	4,0	4,2	4,4	4,5	4,7	4,8	5,0	5,2	5,7	6,0	10,4	11,3	11,6	11,7	11,8	12,2

Äquivalenzpunkt ca. bei 23,5ml (Säure und Base neutralisiert!):

$23 \text{ml} \cdot 0,1 \text{M} = 25 \text{ml} \cdot a$; $a = 0,094 \text{M}$

Starke Säure-Base:

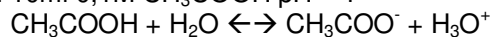


1: 10ml 0,1M HCl $[\text{H}^+] = 0,1 \text{M} \rightarrow \text{pH} = 1$
 2: $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{M} \rightarrow \text{pH} = 7$

Schwache Säure (CH_3COOH) + NaOH:



3: 10ml 0,1M CH_3COOH pH = ?



$K_S = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{10^{-4,7}}{10^{-2}} = 10^{-6,7}$

$[\text{H}_3\text{O}^+] = \{K_S \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]\}^{1/2} = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{M} \rightarrow \text{pH} = 2,85$

4: Am Äquivalenzpunkt ist nur CH_3COONa (verhält sich basisch!) in Lösung!! ...

$[\text{CH}_3\text{COONa}] = c \text{M}$

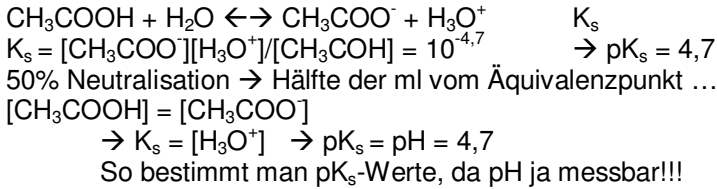


$K_B = \dots = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$ $\text{p}K_B = 9,3$

$[\text{OH}^-] = \{K_B \cdot c\}^{1/2} = \{5 \cdot 10^{-10} \cdot 0,005\}^{1/2} = 5 \cdot 10^{-6} \text{M} \rightarrow \text{pOH} = 5,3; \text{pH} = 8,7$

Für diese ganzen Rechnungen gibt es auch Formeln, die man nach Rudi aber eigentlich nicht braucht ...
 \rightarrow einfach mal üben, denk ich mir!

5: 50% Neutralisation



Allgemein:

Salze von ...

s.S.311, rechts!!!

- Starke S + starke B beeinflussen den pH-Wert nicht $\rightarrow \text{pH} = 7$
- Starke B + schwache S. \rightarrow basische Lösung, $\text{pH} > 7$
- Schwache B + starke S. \rightarrow saure Lösung, $\text{pH} < 7$
- z.B. $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NO}_3^- + \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$
- Schwache B + schwache S \rightarrow saure/basische Lösungen ...
- z.B. $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$



Indikatoren: **S.302, Tab. 17.4**

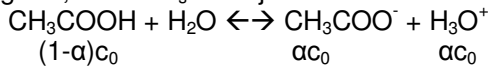
Indikatorgleichgewicht, lesen und verstehen; g'fress'n ham! **S.302, linke Spalte!!**

Naturstoffe als Indikatoren:

- Schwarzer Tee + Säure (Zitronensäure) \rightarrow Aufhellung! \rightarrow + Base \rightarrow wieder dunkel bis wirklich schwarz
- Blaukraut (basisch), Rotkohl im Sauren!!

Auch Abbn. 17.1, 17.2, 17.3 und 17.4 Titrationskurven!!

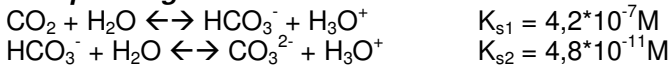
Tabelle 17.2, S.298 zeigt, dass bei sehr verdünnten Lösungen der **Dissoziationsgrad** α größer ist. Dies ist auch logisch, da der K_s -Wert ja konstant ist!



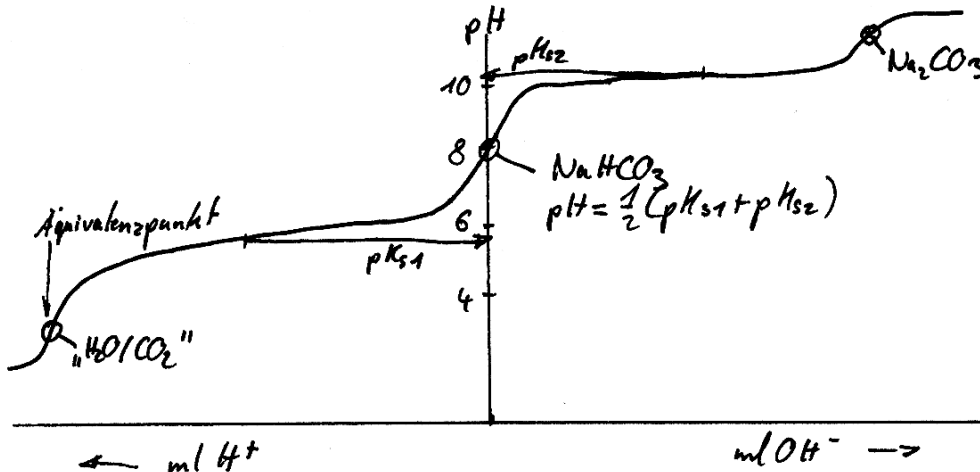
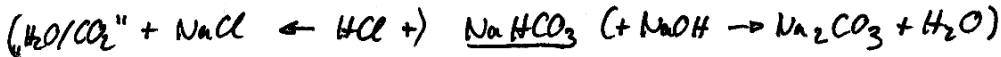
$$K_s = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{\alpha c_0 \cdot \alpha c_0}{(1-\alpha)c_0} = \frac{\alpha^2 c_0}{1-\alpha} = 10^{-4.7} = \text{konstant}$$

\rightarrow Zunahme in α mit Abnahme in c_0 !!!

Mehrprotonige Säuren

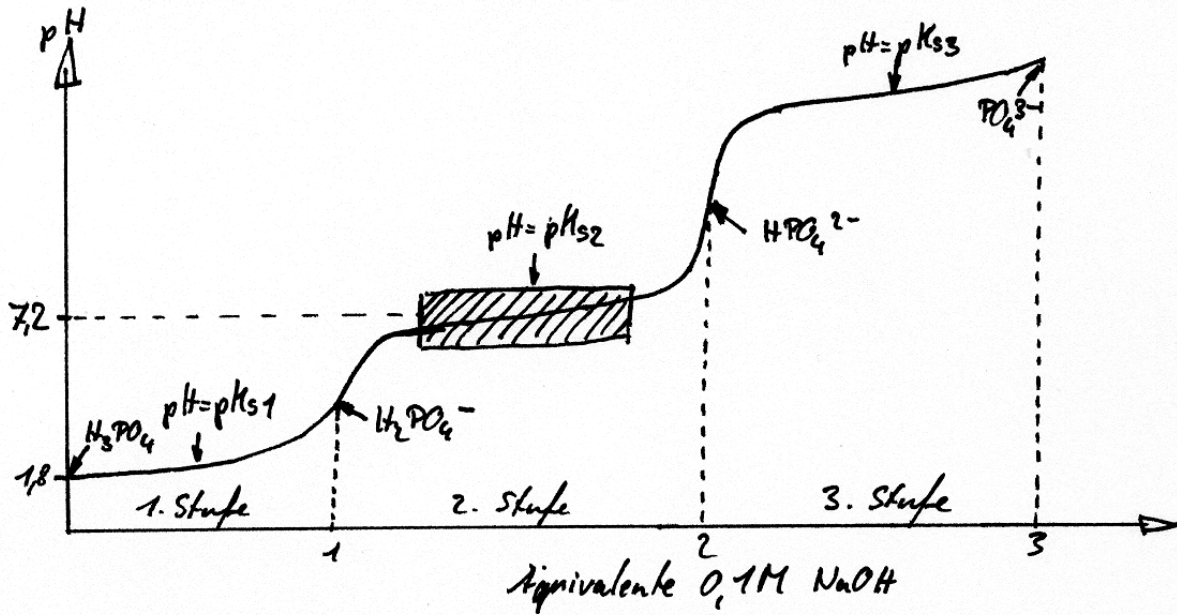


Bei der zweiten H^+ -Abspaltung muss gegen die negative Ladung des HCO_3^- angekämpft werden!



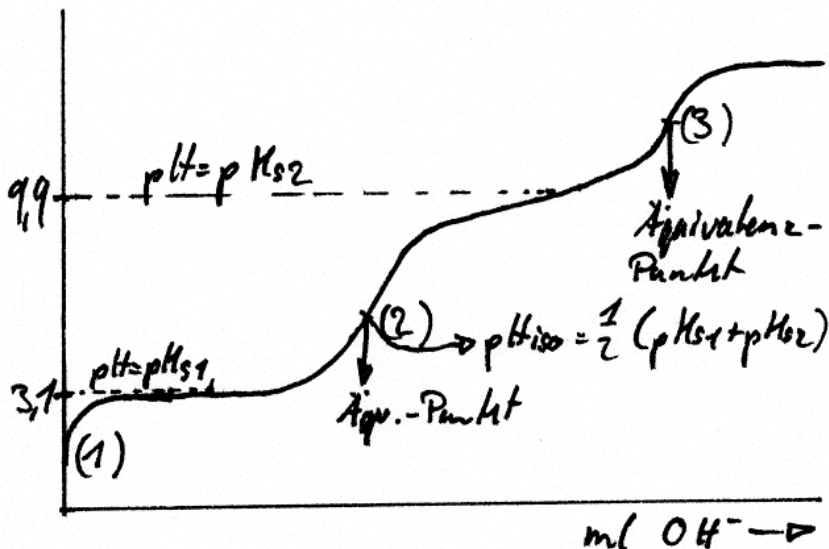
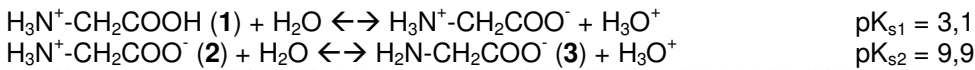
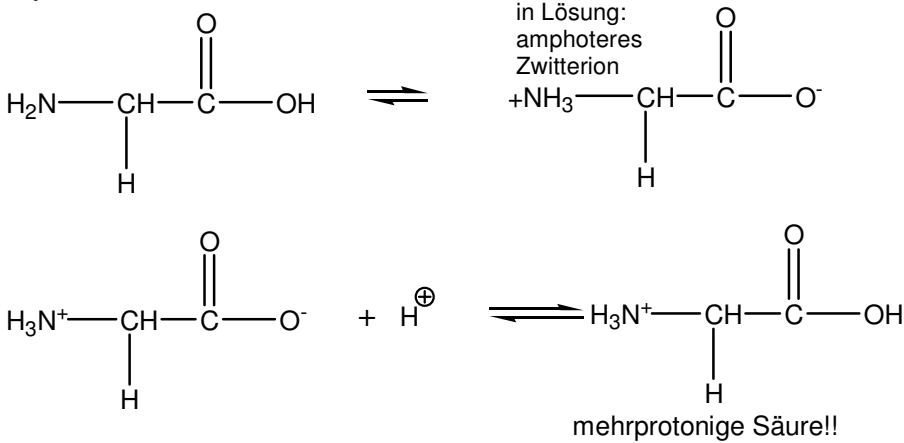
H₃PO₄ ... (s.S.306, linke Spalte):

Auch hier wird logischerweise die Protonenabspaltung immer schwerer, der K_s-Wert immer kleiner!



Stufenweise titriert, stufenweise deprotoniert!

Glycin:



Jetzt weiß man, wo die ganzen Werte herkommen!

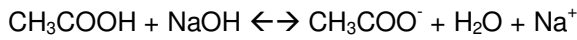
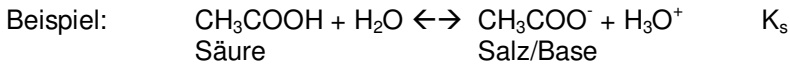
Tab. 17.5, S.307 zeigt Dissoziationskonstanten für mehrprotonige Säuren in wässriger Lösung!

Pufferwirkung:

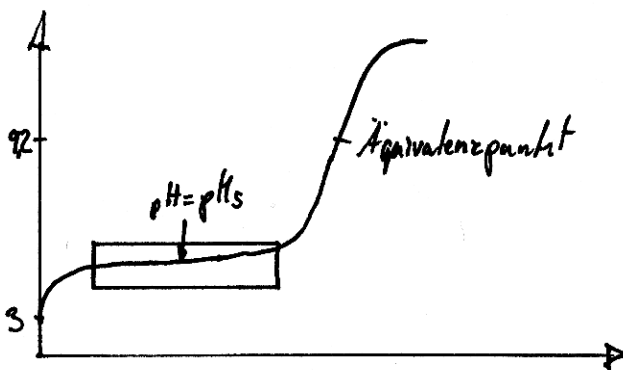
Puffer ist ein System, das in der Lage ist, den pH einigermaßen konstant zu halten!

→ schwache Säure(Base) und ihr Salz

Pufferbereich, Spielraum von ca. 2pH-Einheiten!



$K_s = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$
 $-\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log K_s + \log\left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}\right)$
 $\text{pH} = \text{p}K_s + \log\left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}\right)$



$\text{pH} = \text{p}K_s + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$ **Henderson Hasselbalch**

Bei 50% Neutralisation:

$[\text{A}^-] = [\text{HA}] \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = K_s \rightarrow \text{pH} = \text{p}K_s$ (dann optimale Pufferwirkung!)

Pufferbereich: $\text{pH} = \text{p}K_s \pm 1$

Pufferkapazität: $[\text{HA}] = [\text{A}^-] = c$; Kapazität $\sim 0,82 c$

Pufferbereich:

$\text{pH} = \text{p}K_s + \log\left(\frac{[\text{Base}]}{[\text{Säure}]}\right)$

$[\text{Base}]:[\text{Säure}] = 1:10$

→ $\log\left(\frac{[\text{B}]}{[\text{S}]}\right) = -1$

→ $\text{pH} = \text{p}K_s - 1$

$[\text{Base}]:[\text{Säure}] = 10:1$

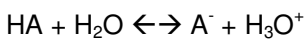
→ $\log\left(\frac{[\text{B}]}{[\text{S}]}\right) = +1$

→ $\text{pH} = \text{p}K_s + 1$

→ $\text{pH} = \text{p}K_s \pm 1$!!!

Pufferkapazität:

Wieviel fremdsäure/Base kann ich zugeben, dass noch im Pufferbereich?



$c \quad c \quad - \quad -$

$c+x \quad \quad \quad c-x$

(x = Fremdsäure)

K_s

$\text{pH} = \text{p}K_s$

$\text{pH} = \text{p}K_s - 1$

$\text{pH} = \text{p}K_s + \log\left(\frac{[c]}{[c]}\right) = \text{p}K_s$;

$\text{pH} - 1 = \text{p}K_s + \log\left(\frac{[c-x]}{[c+x]}\right)$

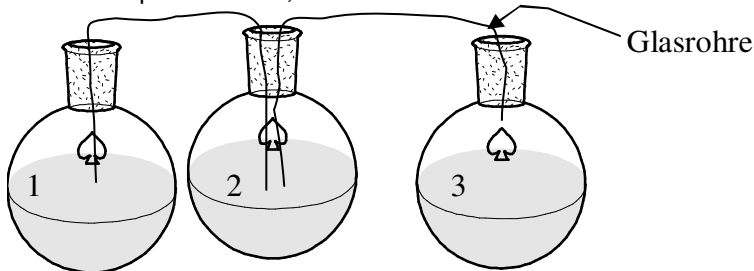
$$-1 = \log\left(\frac{[c-x]}{[c+x]}\right)$$

$$\frac{[c-x]}{[c+x]} = 0,1$$

$$\rightarrow x = 0,82c$$

Versuche ...

z.B. Coin-operated Red, White and Blue!



1: 0,35M NaOH

2: 0,1M HNO₃ + Phenolphthalein

3: HNO₃ (c)

In Nummer 3 wird auch die Münze reingeworfen (und der Korken wieder geschlossen) ...

$\text{Cu} + 4 \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO}_2$ (braunes Gas, das Flüssigkeit aus 2 in 1 drückt!) + H₂O ...

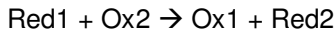
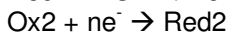
Oxidation: Abgabe von Elektronen

Oxidationsmittel: Elektronenakzeptor, es wird reduziert

Reduktion: Aufnahme von Elektronen

Reduktionsmittel: Elektronendonator, es wird oxidiert

Redoxreaktion:



Beispiel: **S. 225ff auch Explizit-Beispiele (mit Pfeilen), S.228 linke Spalte: Disproportionierung; Chromat ... Bsp.: 13.4, 13.5**

Elektrochemie

Tab. 20.1, S.352

An der Kathode findet die Reduktion, an der **Anode** die **Oxidation** (Vokale!!), die Pole können aber wechseln!

Abb. 20.1, 20.2, 20.3

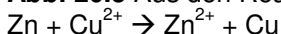
Beispiele für Elektrolysen **S.353f**

Faraday-Zeug **s. S. 354, linke Spalte! → aber anschau'n**

Dazu Aufgabe und Abb **20.4** nachvollziehen können, mal durchrechnen!

Elektromotorische Kraft: S. 357f

Abb. 20.5 Aus den Reaktionen an Anode und Kathode ergibt sich die gesamte Zellreaktion:



Weihnachtsversuche:

- Donnerbüchse saugt von unten Luft an; vorher mit **purem** H₂ gefüllt → oben am Loch angezündet ...
- Oszillierende Reaktion ...
- Stahlwolle in Form eines Christbaums mit Batterie (9V) angezündet → einen kleinen Kurzschluss!
- Chemolumineszenz
- Zauberschrift

Die Elemente der 6. Hauptgruppe (ich war nicht da, hauptsächlich wurde Schwefel, etc. besprochen)
S.405ff!

Ab dem 7.1.2003 habe ich die Mitschrift nicht mehr abgetippt → nicht in digitaler Form erhältlich.
Desweiteren fehlt ab dem 28.1. im Moment noch alles, weil ich dann nicht mehr dort war...