

Chemie I Kai Ruth

Errors and suggestions to contact@kairuth.ch

SI Basiseinheiten

Länge: m (Meter)
Masse: kg (Kilogramm)
Zeit: s (Sekunde)
elek. Stromstärke: A (Ampère)
Temperatur: K (Kelvin)
Stoffmenge: mol (Mol)
Lichtstärke: Cd (Candela)

Atombau

Notation: ${}_Z^AX$

A : Massenzahl
Z : Ordnungszahl
X : Elementsymbol
N : Anzahl Neutronen
Nukleonen: Protonen und Neutronen
 $A = Z + N$
 $N_A = 6.022\,14 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
 $N_A u = 10 \times 10^{-3} \text{ kg}$
 $u = 1.6605 \times 10^{-27} \text{ kg}$
 $c = \lambda \cdot \nu$ (Im Vakuum: $c_0 \approx 3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$)
 $E = h \cdot \nu$ (Energie)
 $h = 6.626\,070\,15 \times 10^{-34} \text{ J s}$
 ν : Frequenz
Bohr'sches Atommodell:
 $E_n = -\frac{2.18 \times 10^{-18} \text{ J}}{n^2}$ (Elektronenenergie)

Orbitalmodell

De Broglie Wellenlänge:
 $\lambda_{DB} = \frac{h}{p}$
 $p = m \cdot v$
 p : Impuls
 v : Geschwindigkeit
 $E = mc_0^2$
m: Masse, c_0 : Lichtgeschwindigkeit im Vak.

Quantenzahlen:

Hauptquantenzahl n :
 $n = 1, 2, 3, \dots$ (\approx Schale im Bohrmodell)
Nebenquantenzahl l :
 $l = 0, 1, 2, \dots, (n - 1)$:

Orbitalmodell

Magnetquantenzahl m_L :
 $m_L = -l, -(l - 1), \dots, 0, \dots, (l - 1), +l$
Spinquantenzahl s :
 $s = \pm \frac{1}{2}$
Ein Elektron im Atom ist durch einen **einzigartigen** Satz Quantenzahlen bestimmt.
Nebenquantenzahl:

1	0	1	2	3	...
Symbol	s	p	d	f	...

Maximale Anzahl Elektronen als Funktion von n :
 $\#e^-(n) = \sum_{k=1}^n 2k^2$

Ionisierung, Reihenfolge der Elektronenentfernung:
 $np \rightarrow ns \rightarrow (n-1)d$
Ob $V \rightarrow V^+$ oder $V^+ \leftarrow V^{2+}$ macht keinen Unterschied für die Elektronenkonfiguration des V^+ .
Bsp.: $V : 4s^2 3d^3 \rightarrow V^+ : 4s^1 3d^3 \rightarrow V^{2+} : 4s^0 3d^3$
Bei einem Ion ist die Elektronenkonfiguration daher nicht notwendigerweise gleich der des Elements mit derselben Anzahl Elektronen.

Chemische Bindungen

Faustregel (Elektronegativität):
 $\Delta EN \leq 1.7$: Kovalente Bindung
 $\Delta EN \geq 1.7$: Ionische Bindung
Je höher der Bindungsgrad desto kürzer die Bindung.
VENFA = #Valenzelektronen im neutralen freien Atom.

Formalladung:

FL = VENFA - #Elektronen nach homolytischer Bindungsspaltung.

Oxidationszahl:

OZ = VENFA - #Valenzelektronen am gebundenen Atom nach Zuteilung nach Elektronegativität.
Bis einschliesslich **Periode 2** (Li - Ne), können Atome max. 8 Valenzelektronen und damit **max. 4 Bindungen** besitzen.

Stoffe und chemische Reaktionen

Anzahl Atome N, Stoffmenge (mol): n , Atome je Molekül: α
 $N = n N_A \alpha$
 $[\text{Atome}] = [\text{mol}] \left[\frac{\text{Molekuel}}{\text{mol}} \right] \left[\frac{\text{Atome}}{\text{Molekuel}} \right]$

Stoffe und chemische Reaktionen I

Achtet immer auf die Einheiten!
M: Molare Masse, m: Masse, n: Stoffmenge
 $M = \frac{m}{n}$
 $\left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right] = \frac{[\text{g}]}{[\text{mol}]}$
Ideales Gas:
 $pV = nRT$
 $[\text{Pa}][\text{m}^3] = [\text{mol}] \left[\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right] [\text{K}]$
 $\left[\frac{\text{N}}{\text{m}^2} \right] [\text{m}^3] = [\text{mol}] \left[\frac{\text{N} \cdot \text{m}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right] [\text{K}]$
Dichteformulierung:
 $p = \frac{\rho RT}{M}$; $\rho = \frac{m}{V}$

Partialdruck (Daltonsches Gesetz):
 p_i : Partialdruck der i-ten Komponente
 y_i : Stoffmengenanteil
 p : Gesamtdruck des Gases
 $p_i = y_i p$; $\sum_i p_i = p$; $\sum_i y_i = 1$; $p_i = c_i RT$

Stoffe und chemische Reaktionen II

Gibbssche Phasenregel: $F = C + 2 - \varphi$
C: # Substanzen; φ : # Phasen; F: Freiheitsgrade
Verdünnungsgleichung:
 $n_1 = n_2 \iff c_1 V_1 = c_2 V_2$
Massenanteil der Substanz i:
 $w_i = \frac{m_i}{m_{\text{tot}}}$
Dichte:
 $\rho = \frac{m}{V}$

Kinetik I + II

$a A + b B \rightarrow c C + d D$
Merke: (-) für Edukte, (+) für Produkte
 $\nu_A = -a$; $\nu_B = -b$; $\nu_C = +c$; $\nu_D = +d$
Reaktionslaufzahl x :
 $n(A) = n_0(A) + \nu_A \cdot x$
 $n(B) = n_0(B) + \nu_B \cdot x$
 $n(C) = n_0(C) + \nu_C \cdot x$
 $n(D) = n_0(D) + \nu_D \cdot x$
Reaktionsgeschwindigkeit r : ($[r] = \text{mol m}^{-3} \text{ s}^{-1}$)

$$r = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[\text{Stoff}_i]}{dt}$$

Stoffe: A, B, C, D, etc.

Kinetik I + II

A → Produkte

Halbwertszeit: $t_{1/2}$; Lebenszeit: τ

$$[A](t_{1/2}) = \frac{[A]_0}{2}; [A](\tau) = \frac{[A]_0}{e}$$

DGL (0te Ordnung): $\frac{d[A]}{dt} = -k$

$$\Rightarrow [A](t) = [A]_0 - k \cdot t; t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$$

DGL (1ste Ordnung): $\frac{d[A]}{dt} = -k[A]$

$$\Rightarrow [A](t) = [A]_0 \cdot \exp\{-k \cdot t\}; t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k}; \tau = \frac{1}{k}$$

DGL (2te Ordnung): $\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^2$

$$\Rightarrow [A](t) = \left(\frac{1}{[A]_0} + k \cdot t \right)^{-1}; t_{1/2} = \frac{1}{k \cdot [A]_0}$$

Arrhenius Gleichung:

$$k = A \cdot \exp\left\{-\frac{E_A}{RT}\right\}$$

E_A : Aktivierungsenergie d. Rkt, A: Arrhenius Konstante d. Reaktion.

Auftragung von k vs $1/T$:

(Sehr nützlich um E_A graphisch zu bestimmen).

$$\frac{d \ln(k)}{d \frac{1}{T}} = -\frac{E_A}{R}$$

Rechnen mit Logarithmen:

$$\ln() = \log_e(); \ln(0) = -\infty; \ln(1) = 0; \ln(e) = 1$$

$$\lg() = \log_{10}()$$

Die folgenden Regeln gelten für jede Basis ($e, 10, \dots$):

$$\log(A \cdot B) = \log(A) + \log(B)$$

$$\log\left(\frac{A}{B}\right) = \log(A) - \log(B)$$

$$\log(u^v) = v \log(u)$$

Special Add on — Change of Base Rule:

$$\log_a(b) = \frac{\log_c(b)}{\log_c(a)}$$

Thermodynamik I + II

Extensive Grösse: Skaliert mit Systemgrösse (Volumen, Masse, innere Energie (U), Enthalpie (H), Entropie (S), ...)

Intensive Grösse: Skaliert nicht mit Systemgrösse (Temperatur, Dichte (= Masse / Volumen), Viskosität, Druck, ...)

Zustands-Grössen (auch: Wegunabhängige Grössen): Enthalpie, Entropie, Innere Energie, Masse, Volumen, Druck, Temperatur, ...

Wegabhängige Grössen: Arbeit und Wärme

Achtung: Die Summe aus Arbeit und Wärme ist wiederum eine Zustandsgrössenänderung (Änderung der inneren Energie U).

Thermodynamik I + II

U : Innere Energie, δQ : Wärmemenge, δW : Arbeitsmenge, H : Enthalpie, T : Temperatur, S : Entropie, A : Helmholtzenergie

Wichtige Beziehungen:

$$dU = \delta Q + \delta W$$

$$H = U + pV$$

$$G = H - TS$$

$$A = U - TS$$

Satz von Hess (Reaktionsenthalpie: $\Delta_R H^\circ$):

$$\Delta_R H^\circ = \sum_i \nu_i H_{f,i}^\circ$$

(Statt $H_{f,i}$ wird oft $\Delta_f H_i^\circ$ geschrieben.)

$$\Delta_R H^\circ < 0 \Rightarrow \text{exotherm}$$

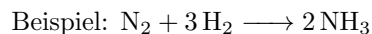
$$\Delta_R H^\circ > 0 \Rightarrow \text{endotherm}$$

$$\Delta_{\text{Hin}} H^\circ = -\Delta_{\text{Rück}} H^\circ$$

$$\text{molares Volumen: } V_m = \frac{V}{n}; \left(\text{ideale Gase: } V_m = \frac{RT}{p} \right)$$

Molares Standard Reaktions Volumen $\Delta_R V_m^\circ$:

$$\Delta_R V_m^\circ = \sum_i \nu_i V_{m,i}^\circ$$



$$\nu_{\text{N}_2} = -1, \nu_{\text{H}_2} = -3, \nu_{\text{NH}_3} = +2$$

$$\Delta_R H^\circ = (-1) \cdot H_{f,\text{N}_2}^\circ + (-3) \cdot H_{f,\text{H}_2}^\circ + (+2) \cdot H_{f,\text{NH}_3}^\circ$$

$$\Delta_R V_m^\circ = (-1) \cdot V_{m,\text{N}_2}^\circ + (-3) \cdot V_{m,\text{H}_2}^\circ + (+2) \cdot V_{m,\text{NH}_3}^\circ$$

Born Haber Kreisprozess: Die Summe der Enthalpien über alle Schritte muss Null ergeben. (H ist Zustandsfunktion; Achtet auf die Richtung der Schritte!):

$$\sum_{\text{Schritte}} \Delta_{R,\text{Schritt}} H^\circ = 0$$

Thermodynamisches Gleichgewicht =

Thermisches GGW & Mechanisches GGW & Chemisches GGW

Thermisches Gleichgewicht herrscht wenn an jedem Punkt im System die Temperatur dieselbe ist.

Mechanisches Gleichgewicht herrscht wenn in jedem Punkt im System der Druck derselbe ist.

Chemisches Gleichgewicht herrscht wenn in jedem Punkt im System das chemische Potential dasselbe ist.

Auch für Entropie und Gibbs Energie gilt der Satz von Hess:

$$\Delta_R S^\circ = \sum_i \nu_i S_i^\circ$$

$$\Delta_R G^\circ = \sum_i \nu_i G_{f,i}^\circ$$

$$\Delta_R G^\circ < 0 \Rightarrow \text{exergon / freiwillig / spontan}$$

$$\Delta_R G^\circ > 0 \Rightarrow \text{endergon / unfreiwillig / n.-spontan}$$

$$\text{alternativ: } \Delta_R G^\circ = \Delta_R H^\circ - T \Delta_R S^\circ$$

Thermodynamik I+II

0ter HS

Falls A und B jeweils mit C im thermischen GGW sind, so sind auch A und B im thermischen GGW.

1ster HS

$$\Delta U = Q + W$$

2ter HS

$$\Delta S_{\text{Universum}} = \Delta S_{\text{System}} + \Delta S_{\text{Umgebung}} \stackrel{!}{\geq} 0$$

Reversibel: $\Delta S = 0$; Irreversibel: $\Delta S > 0$

$$dS_{\text{rev}} = \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T}; dS_{\text{irrev}} \geq \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T}$$

3ter HS

$$S(T = 0K) = 0$$

Wärmekapazitäten:

Wärmekapazität bei konstantem Druck c_p :

$$c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

$$\Delta H \approx c_p \Delta T$$

Wärmekapazität bei konstantem Volumen c_V :

$$c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

$$\Delta U \approx c_V \Delta T$$

Entropie (Statistische Mechanik):

$$S = k_B \ln W$$

$$k_B: \text{ Boltzmann Konstante } (1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1})$$

W : # unterscheidbare Mikrozustände

Entropie Änderung im Einphasen Gebiet:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{c_p}{T}$$

Entropie Änderung bei Phasenübergang:

$$\Delta_{\text{Umw}} S = \frac{\Delta H_{\text{Umw}}}{T} \quad (\text{Umw[andlung]: Schmelzen, Verdampfen, ...})$$

Gibbs Energie & chem. GGW. / Elektrochem.

$$\Delta_R G = -RT \ln(K_{\text{eq}}) = -z_e F \Delta E$$

$$F = 96485 \text{ C mol}^{-1} \quad (\text{Faraday Konstante})$$

z_e : # übertragene Elektronen

Gibbs Energie und Temperatur:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S$$

Prinzip von Le Chatelier:

Chemische Systeme gelangen ins GGW indem sie äusserem Zwang ausweichen:

-Temperatur: Niedrigere Temperaturen bevorzugen exotherme Reaktionen.

-Druck: Hohe Drücke bevorzugen die Seite mit weniger Gasmolekülen.

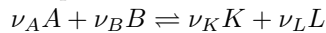
-Konzentration: Entfernen eines Stoffes bildet diesem in begrenztem Mass nach; Hinzufügen lässt ihn abreagieren (ausser Aktivität = 1)

Chemisches Gleichgewicht

Aus Thermo:

$$\Delta_R G = -RT \ln(K_{\text{eq.}}) \iff K_{\text{eq.}} = \exp\left(\frac{-\Delta_R G}{RT}\right)$$

Beispielreaktion:



Reaktionsquotient Q zur Zeit t :

$$Q(t) = \prod_J (\alpha_J)^{\nu_J} = \frac{(a_K(t))^{\nu_K} \cdot (a_L(t))^{\nu_L}}{(a_A(t))^{\nu_A} \cdot (a_B(t))^{\nu_B}}$$

Gleichgewichtskonstante K im GGW

(zeitunabhängig)

$$K = \prod_J (\alpha_J)^{\nu_J} = \frac{(a_K(\text{eq}))^{\nu_K} \cdot (a_L(\text{eq}))^{\nu_L}}{(a_A(\text{eq}))^{\nu_A} \cdot (a_B(\text{eq}))^{\nu_B}}$$

$Q < K$	Reaktion spontan von links nach rechts
$Q = K$	Reaktion im GGW
$Q > K$	Reaktion spontan von rechts nach links

Gasphasen Reaktionen:

$p^\circ = 1 \text{ bar}$ (Standarddruck)

$$\alpha_i \approx \frac{p_i}{p^\circ} \text{ (Aktivität von Stoff } i\text{)}$$

Flüssigphasen Reaktionen:

$c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$ (Standardkonzentration)

$$\alpha_i \approx \frac{c_i}{c^\circ} \text{ (Aktivität von Stoff } i\text{)}$$

Vorhandene Phasen	Phasen deren Aktivität $\alpha = 1$
Gas	Fest + Flüssig
Flüssig	Fest

Umgekehrte Reaktion K_{-1} :

$$K_{-1} = \frac{1}{K}$$

(K : $A \rightarrow B$) vs. (K_{-1} : ($B \rightarrow A$))

Katalysatoren senken die Aktivierungsenergien

E_A der Hin und Rückreaktionen aber verändern die Gleichgewichtslage $K_{\text{eq.}}$ nicht!

Clausius Clapeyron Gleichung:

$$\ln\left(\frac{P_2^{\text{sat}}(@T_2)}{P_1^{\text{sat}}(@T_1)}\right) \approx -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$P^{\text{sat}}(@T)$: Dampfdruck bei Temperatur T

ΔH_{vap} : molare Verdampfungsenthalpie

Siedepunkt: Eine *einzelne Komponente* siedet bei der Temperatur bei welcher ihr Dampfdruck gleich dem Umgebungsdruck ist. Eine *Mehrkomponentenmischung* siedet wenn die Summe ihrer gewichteten Dampfdrücke gleich dem Umgebungsdruck ist.

Antoine Gleichung (gute Näherung):

$$\ln(P^{\text{sat}}) = A - \frac{B}{C+T}$$

A, B, C : empirische Parameter

Chemisches Gleichgewicht

Raoultssches Gesetz:

$$y_i p = x_i P_i^{\text{sat}}$$

y_i : Stoffmengenanteil Gasphase

x_i : Stoffmengenanteil Flüssigphase

p : Gesamtdruck

P_i^{sat} : Dampfdruck Stoff i

Henrysches Gesetz

$$y_i p = x_i H_i$$

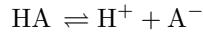
H_i : Henry Koeffizient (Achtung: Oft in verschiedenen Einheiten)

Säuren und Basen

Konvention:

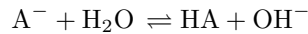
$$[X] = \frac{c(X)}{c^\circ}, \quad \text{mit } c^\circ = \text{mol L}^{-1}$$

Säuredissoziation:



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}; \quad pK_a = -\lg(K_a)$$

Basenreaktion:



$$K_b = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]}; \quad pK_b = -\lg(K_b)$$

$$pK_a + pK_b = pK_W \stackrel{(T=25^\circ\text{C})}{=} 14$$

pH und pOH:

$$pH = -\lg([\text{H}^+]) \quad pOH = -\lg([\text{OH}^-])$$

$$pH + pOH = pK_W \stackrel{(T=25^\circ\text{C})}{=} 14$$

Schwache Säure:

$$[\text{H}^+] = -\frac{1}{2}K_a + \sqrt{\frac{1}{4}K_a^2 + K_a [\text{HA}]_0}$$

Näherung pH schwache Säure ($K_a \leq 10^{-4}$):

$$pH \approx \frac{1}{2}(pK_a - \lg [\text{HA}]_0)$$

Schwache Base:

$$[\text{OH}^-] = -\frac{1}{2}K_b + \sqrt{\frac{1}{4}K_b^2 + K_b [\text{A}^-]_0}$$

Näherung pOH schwache Base ($K_b \leq 10^{-4}$):

$$pOH \approx \frac{1}{2}(pK_b - \lg [\text{A}^-]_0)$$

Puffergleichung (Henderson-Hasselbalch):

$$pH = pK_a - \lg\left(\frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}\right)$$