

Skript zur Vorlesung Chemie I

Prof. Dr. Thomas Peters

1	EINFÜHRUNG	3
2	BESCHREIBUNG DER ELEKTRONENHÜLLE DURCH ORBITALE	9
3	DIE CHEMISCHE BINDUNG	12
4	SÄUREN UND BASEN	16
5	REDOXREAKTIONEN	17
6	ELEKTROCHEMIE	20
7	THERMODYNAMIK	23
8	KINETIK	27
9	KOMPLEXE	29
10	ANHANG: MATHEMATISCHE GRUNDLAGEN	31

1 Einführung

Die moderne Chemie nimmt ihren Anfang mit Lavoisier's **Gesetz von der Erhaltung der Masse** (1790): „Im Verlaufe einer chemischen Reaktion läßt sich kein Verlust oder Gewinn von Masse beobachten; die Gesamtmasse aller reagierenden Stoffe (Edukte) ist gleich der Gesamtmasse aller Produkte.“ Ebenso wegweisend ist Proust's **Gesetz der konstanten Proportionen** (1799): „Eine Verbindung besteht immer aus den gleichen Elementen im gleichen Massenverhältnis.“

Disziplinen in der Chemie: Organische Chemie, Anorganische Chemie, Physikalische Chemie, Analytische Chemie, Biochemie, Bioorganische Chemie, Biophysikalische Chemie, Kernchemie, Technische Chemie, supramolekulare Chemie, kombinatorische Chemie etc. etc.

Die interessanten Entdeckungen ereignen sich an den Grenzflächen zwischen verschiedenen wissenschaftlichen Disziplinen, wie den „Computer Sciences“ und den „Biomedical Sciences“!

Aufbau der Materie

Materie ist aus Atomen aufgebaut, und diese wiederum sind aus Elementarteilchen zusammengesetzt: **Elektronen, Protonen, Neutronen**. Atomkerne werden durch die **starke Kernkraft**, eine der fundamentalen Kräfte zusammengehalten. Atome sind nach außen neutral, d.h. Anzahl der Elektronen = Anzahl der Protonen.

Es gelten folgende Definitionen: **Ordnungszahl (Z)** = Zahl der positiven Elementarladungen (Protonen); **Massenzahl (A)** = Gesamtzahl der Nucleonen (Neutronen + Protonen). Allgemein wird abgekürzt: A_Z Elementsymbol.

Wieviele Protonen, Neutronen, Elektronen hat ein $^{13}_6\text{C}$ -Atom?

Für die chemischen Eigenschaften eines Elements ist seine Ordnungszahl verantwortlich. In den meisten Fällen gibt es mehrere natürlich vorkommende **Isotope**, die sich durch unterschiedliche Massenzahlen unterscheiden.

Relative Atommassen bezeichnen eine willkürlich festgelegte Einheit. Die Atommasseneinheit u ist als 1/12 der Masse eines $^{12}_6\text{C}$ -Atoms festgelegt. Der **Massendefekt** bezeichnet die „Bindungsenergie“ der Atomkerne. Experimentell lassen sich Atommassen mit Hilfe der **Massenspektrometrie** ermitteln.

Chemische Formeln

Die Zusammensetzung eines reinen Stoffs wird durch seine **chemische Formel** angezeigt. Man unterscheidet zwischen der **Summenformel (Molekularformel)** und der **Struktur- oder Konstitutionsformel**.

Ein wichtiger Begriff ist die **relative Molekülmasse (M_r)**. Sie gibt die Summe der relativen Atommassen aller Atome eines Moleküls an. Das einzelne Molekül hat eine Masse, die dem Zahlenwert von M_r in u -Einheiten entspricht.

Ein **Ion** ist ein Atom oder Molekül, das eine elektrische Ladung trägt (**Kationen** (positiv) und **Anionen** (negativ)). Ionische Verbindungen sind aus Kationen und Anionen aufgebaut.

Eisenoxid ist aus Fe^{3+} und O^{2-} Ionen aufgebaut. Wie lautet seine Formel?

Durch eine chemische Analyse läßt sich nur die **empirische Formel** eines reinen Stoffs ermitteln. Beispiel: H_2O_2 , und OH , N_2H_4 und NH_2 etc.

Die **Avogadro-Zahl $N_A = 6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$** spielt eine elementare Rolle. Die Menge in Gramm eines Elements, die dem Zahlenwert der relativen Atommasse entspricht, enthält immer die gleiche Anzahl von Atomen (N_A) und wird als **Mol** (SI-Einheit: mol) bezeichnet.

Für das Süßen eines Tees verlangt der Kunde 0.125 mol Glucose ($C_6H_{12}O_6$).
Wieviel Gramm wiegen Sie ab?

Ein Reiskorn ist durchschnittlich 7.0 mm lang. Der Abstand Sonne-Erde beträgt 1.5×10^8 km. Wenn man die Reiskörner hintereinander reihen würde, könnte man dann mit 1,0 mol Reiskörnern die Sonne erreichen?

Chemische Reaktionsgleichungen

Der Ablauf einer chemischen Reaktion wird durch **chemische Reaktionsgleichungen** wiedergegeben. Dabei entstehen aus den Reaktanden bzw. Edukten die Produkte.

Beispiele sind die Bildung von Wasser aus Wasserstoff und Sauerstoff (Knallgasreaktion) und allgemein Verbrennungsprozesse. Für chemische Reaktionen ist die Angabe von Konzentrationen und Ausbeuten von essentieller Bedeutung. Von besonderer Bedeutung ist die **Stoffmengenkonzentration (Molarität)**.

Berechnen Sie die Molarität einer NaCl-Lösung, wenn Sie 3.25g NaCl mit Wasser auf 1 L Lösung auffüllen.

Das Massenwirkungsgesetz

Im Gleichgewicht ist bei einer chemischen Reaktion der Quotient aus dem Produkt der Konzentrationen der Produkte und den Konzentrationen der Edukte konstant. Die Konstante wird als **Gleichgewichtskonstante K** bezeichnet.

Die Elektronenhülle der Atome

Für die Untersuchung der Elektronenhüllen spielt die elektromagnetische Strahlung eine herausragende Rolle. Von immenser Bedeutung war die Formulierung der **Quantentheorie** durch **Max Planck**. Danach gibt es für jede Form elektromagnetischer Strahlung eine kleinste definierte Energieportion, allgemein das **Quant** oder speziell für elektromagnetische Strahlen das **Photon**.

Welche Energie hat ein Photon (Quant) von a) rotem Licht der Wellenlänge 700 nm und b) violetterem Licht der Wellenlänge 400 nm?

Für die Entwicklung moderner Vorstellungen über Atombau und chemische Bindung war die Deutung von **Atomspektren** von essentieller Bedeutung (Balmer, 1885). Jedes durch etwa Erhitzen oder elektrische Entladung zum „Leuchten“ angeregte Element zeigt ein charakteristisches Spektrum von Emissionslinien. Am Anfang aller modernen Betrachtungen findet sich das **Bohrsche Atommodell**. Von entscheidender Bedeutung war die Entwicklung des **Periodensystems** der Elemente.

Elektromagnetischen Strahlung

Elektromagnetische Strahlung ist durch Wellenlänge, Amplitude, Intensität, Ausbreitungsgeschwindigkeit und Frequenz charakterisiert. Zwischen Ausbreitungsgeschwindigkeit c , Wellenlänge λ und Frequenz ν gilt die Beziehung:

$$c = \lambda \nu$$

Elektromagnetische Strahlung weist sowohl Wellen wie auch Teilchencharakter (**Photonen**) auf. Nach der **Quantentheorie** (Planck, 1900) besteht zwischen der Energie E und der Frequenz ν die Beziehung:

$$E = h \nu$$

wobei h das Plancksche Wirkungsquantum ist.

Atomspektren

Erhitzen von chemischen Substanzen z.B. in der Bunsenflamme führt zu einem charakteristischen Leuchten (Praktikum). Durch ein Prisma lassen sich sogenannte Linienspektren beobachten. Linienspektren sind charakteristisch für die Elemente. Eine erste Erklärung findet sich mit dem **Bohrschen Atommodell**. Demnach gilt für Wasserstoff, wenn ein Elektron von einer „äußeren“ Bahn n_2 auf eine „innere“ Bahn n_1 „springt“:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h \nu = 2.179 \cdot 10^{-18} (1/n_2^2 - 1/n_1^2)$$

Dies Modell gilt jedoch nur für Wasserstoff und weist eine Reihe von anderen „Schönheitsfehlern“ auf. Wegweisend für die weitere Entwicklung von Modellen des Atombaus und der chemischen Bindung war die Entwicklung der **Quantenmechanik**. Als besonders wichtige Entdeckungen auf dem Weg zu einer einheitlichen Formulierung dieser Theorie müssen die **de Broglie-Beziehung** und die **Heisenbergsche Unschärferelation** gelten. Nach de Broglie kann jedem Teilchen eine Wellenlänge zugeordnet werden: $\lambda = h/mv$. Dabei ist $mv = p$, der Impuls. Die Heisenbergsche Unschärferelation besagt: $\Delta x \Delta p \geq h/4\pi$. Dies bedeutet, daß eine gleichzeitige präzise Messung von Ort und Impuls unmöglich ist. Oder anders formuliert: die präzise Messung des Ortes eines Teilchens ist mit einer naturgemäßen "Unschärfe" bei der gleichzeitigen Bestimmung des Impulses dieses Teilchens verbunden. Dieser Sachverhalt findet kein Äquivalent im alltäglichen Leben und kann nicht mit Hilfe der klassischen Mechanik verstanden werden, nach der sich Ort und Impuls eines makroskopischen Objekts sehr wohl gleichzeitig präzise bestimmen lassen (für Interessierte siehe hierzu: Science, 282 (1998) 637-638).

Wie groß ist die Mindestungenauigkeit Δv bei der Bestimmung der Geschwindigkeit eines Tennisballs ($m = 50 \text{ g}$) und eines Elektrons ($m = 9.11 \times 10^{-28} \text{ g}$), wenn der Ort gleichzeitig mit einer Genauigkeit Δx von 10 pm (ungefähr $1/10$ Atomradius) angegeben wird?

2 Beschreibung der Elektronenhülle durch Orbitale

Die Elektronenhüllen bestimmen die "Chemie" der Elemente und ihrer Verbindungen. Dabei ist zu beachten, daß Elektronen nur bestimmte Energiewerte annehmen können und zugleich Wellen- und Partikeleigenschaften aufweisen. Ein Modell, das die Struktur von Atomen beschreiben soll, muß also die Welleneigenschaften einbeziehen!

Orbitale

Der Ort eines Elektrons in einem Atom läßt sich am besten durch eine „Aufenthaltswahrscheinlichkeits-Wolke“ beschreiben. In der Chemie haben wir es bei diesen Wolken z. B. mit den sphärischen s-Orbitalen, den hantelförmigen p-Orbitalen und den etwas komplizierteren d-Orbitalen als wichtigsten „Wolkenformen“ zu tun.

Ein Orbital wird durch 3 Quantenzahlen (die Hauptquantenzahl n , die Nebenquantenzahl l , die Magnetquantenzahl m) charakterisiert. Entsprechend der Hauptquantenzahl werden die energetischen Zustände auch als Schalen bezeichnet.

Die Hauptquantenzahl n bezeichnet die Schale ($n=1$: K-Schale, 2 Elektronen, $n=2$: L-Schale, 8 Elektronen, etc.; allgemein gilt: $2n^2$ in der Schale n), die Nebenquantenzahl l die sogenannte Unterschale.

Elektronen haben alle eine Eigenschaft, die man als Spin bezeichnet. Der Spin wird durch eine Spin-Quantenzahl s charakterisiert. s kann dabei nur die Werte $+\frac{1}{2}$ oder $-\frac{1}{2}$ einnehmen. Der Stern-Gerlach-Versuch (Stern & Gerlach, 1920) beweist experimentell das Vorhandensein der Eigenschaft Spin (Silber-Atome werden durch ein statisches Magnetfeld gelenkt. Aufgrund des ungepaarten Elektrons in der äußersten Schale wird der Atomstrahl entsprechend des Spins in zwei verschiedene Richtungen gelenkt).

Ermittlung der Grundzustandselektronenkonfiguration eines Atoms

Um die Elektronenkonfiguration eines Atoms im Grundzustand zu ermitteln, wird das **Aufbauprinzip** angewendet. Die Orbitale werden nach steigender Energie in einem Termschema angeordnet. Elektronen werden sukzessive zunächst in die Orbitale niedrigster Energie eingefüllt. Dabei sind im wesentlichen zwei Regeln zu beachten:

Pauli-Prinzip: Zwei Elektronen können nie in allen vier Quantenzahlen übereinstimmen; alternative Formulierung: ein Orbital kann nie mehr als zwei Elektronen beherbergen. Wenn zwei Elektronen in demselben Orbital vorhanden sind, müssen ihre Spins entgegengerichtet (gepaart) sein.

Hundsche-Regel: Elektronen besetzen entartete Orbitale (gleiches l verschiedene m) zunächst einfach, wobei Elektronenkonfigurationen mit der maximalen Anzahl ungepaarter Spins eingenommen werden.

Verwendete Lehrbücher

Zeeck: „Chemie für Mediziner“, Urban & Schwarzenberg, 3. Auflage.

Mortimer: „Chemie – Das Basiswissen der Chemie“, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 6. Auflage.

Atkins & Jones: „Chemistry: Molecules, Matter, and Change“, Freeman and Company, New York, 3rd Edition.

3 Die chemische Bindung

Verbinden sich Atome eines Elements mit Atomen des gleichen oder anderer Elemente, so spricht man von **chemischen Verbindungen**. Es gibt dabei verschiedene Typen chemischer Bindung, nämlich die **metallische Bindung**, die **Ionenbindung** und die **Atombindung**. Einen Spezialfall, der für biologische Systeme von größter Bedeutung ist, stellt die sogenannte **Wasserstoffbrückenbindung** dar.

Metallische Bindung

Atome lagern sich in einem regelmäßigen Gitter an. Die **Valenzelektronen** sind gewissermaßen über das Gitter verteilt, und man spricht von **Delokalisierung**. Die Elektronen gehören keinem einzelnen Atom mehr, sondern können sich wie ein Gas in dem Gitter bewegen. Dies bedingt die hohe elektrische Leitfähigkeit der Metalle.

Ionenbindung

Bei großen Unterschieden in der **Elektronegativität** (EN) zweier Elemente kommt es zur Ausbildung sogenannter **Ionenbindungen**. Verbindungen dieses Typs werden auch als **Salze** bezeichnet. Bei der ionischen Bindung zieht einer der Bindungspartner die Valenzelektronen zu sich, während der andere seine Valenzelektronen verliert. Ein Beispiel ist NaCl (EN Na: 0.9, EN Cl: 3.2). Die entstehenden Ionen ordnen sich in regelmäßigen Kristallgittern an. Der Zusammenhalt der Kristalle erfolgt durch **elektrostatische Anziehungskräfte** zwischen den gegensinnig geladenen Ionen.

Atombindung

Wenn Atome zu einer chemischen Bindung (Bindungselektronenpaar) je ein Elektron beisteuern, so spricht man von einer **kovalenten** oder **Atombindung**. Das Bindungselektronenpaar liegt zwischen den beiden zu verbindenden Kernen und wirkt wie ein „Leim“, der die Atomkerne zusammenhält. Der Grund dafür, daß kovalente chemische Bindungen existieren, läßt sich nur mit Hilfe der **Quantenmechanik** verstehen.

Wieviele Bindungen kann ein Atom ausbilden? Eine einfache Antwort liefert die sogenannte **Oktettregel**, von der es allerdings Ausnahmen gibt. Die Oktettregel lautet: *Bei der Ausbildung kovalenter Bindungen versuchen Atome, die Anzahl der Valenzelektronen durch „Teilen“ mit den Valenzelektronen der Bindungspartner soweit zu erhöhen, bis ein Elektronenoktett (bei He ein Dublett!) erreicht ist.* Ein Beispiel ist der Stickstoff N mit fünf Valenzelektronen. Um die Elektronenkonfiguration des nächsten Edelgases Neon Ne (Oktett!) zu erreichen, muß der Stickstoff drei Valenzelektronen durch Ausbildung chemischer Bindungen aufnehmen. Stickstoff bildet also im Regelfall drei kovalente Bindungen aus.

Hybridorbitale und Molekülorbitale

Die Elektronenkonfiguration von Kohlenstoff im Grundzustand erklärt nicht den beobachteten geometrischen Bau seiner Verbindungen. Als Beispiel soll Methan CH_4 dienen. Methan ist tetraedrisch gebaut. Die räumliche Orientierung der 2s- und 2p-Orbitale des Kohlenstoffs im Grundzustand ($1s^2 2s^2 2p^2$) kann diese Geometrie nicht erklären. Daher „mischt“ man die 2s-Orbitale und 2p-Orbitale des Kohlenstoffs zu sp^3 – Hybridorbitalen, die in der Tat tetraedrisch ausgerichtet sind. Der Vorgang des „Mischens“ (Hybridisierung) ist ein rein mathematischer Vorgang, bei dem die entsprechenden Wellenfunktionen linear kombiniert werden. Prinzipiell können aus n Atomorbitalen immer nur n Hybridorbitale entstehen.

Die Kombination der 2s- und 2p-Orbitale des Kohlenstoffs erlaubt die Konstruktion von **sp³-**, **sp²-** und **sp-Hybridorbitalen**:

Ein 2s- und drei 2p-Orbitale ergeben durch Hybridisierung vier sp³-Orbitale (tetraedrischer Bau, Beispiel: Methan).

Ein 2s- und zwei 2p-Orbitale ergeben durch Hybridisierung drei sp²-Orbitale, wobei ein 2p-Orbital unverändert bleibt (planarer Bau, Beispiel: Ethen).

Ein 2s- und ein 2p-Orbital ergeben durch Hybridisierung zwei sp-Orbitale, wobei zwei 2p-Orbitale unverändert bleiben (linearer Bau, Beispiel: Ethin).

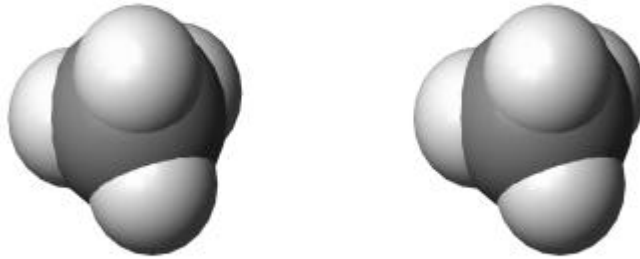
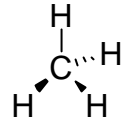
In ähnlicher Weise lassen sich Atomorbitale zu **Molekülorbitalen** kombinieren. Das Wasserstoffmolekül H₂ läßt sich mit zwei Molekülorbitalen, einem bindenden (energetisch günstigerem) und einem sogenannten antibindenden Molekülorbital, beschreiben. Diese Molekülorbitale entstehen durch Kombination der beiden 1s-Atomorbitale der einzelnen Wasserstoffatome. Auch hier gilt allgemein: aus n Atomorbitalen entstehen n Molekülorbitale.

Molekülorbitale werden nach dem **Aufbauprinzip** gefüllt. Im H₂-Molekül besetzen somit zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin das bindende Molekülorbital (σ -Orbital). Das antibindende Molekülorbital (σ^*) ist leer. Generell führt die Besetzung antibindender Molekülorbitale zu einer Destabilisierung. Daher ist He₂ nicht stabil.

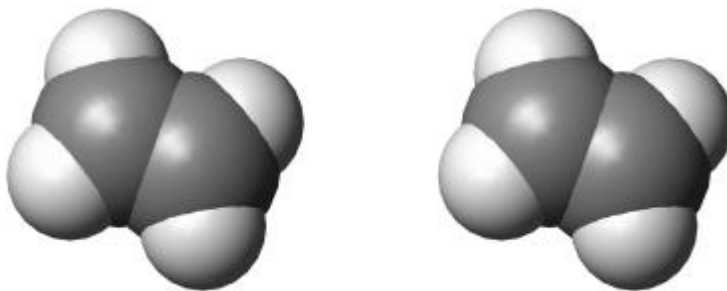
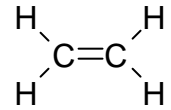
σ -Bindungen: kommen beispielsweise durch Überlappung von s-Orbitalen oder von sp³-Orbitalen zustande (Beispiele: C-C- und C-H-Bindung). Es gibt keine Knotenflächen zwischen den verbundenen Atomen.

π -Bindungen: entstehen durch Überlappung von z.B. zwei p-Orbitalen. Zwischen den verbundenen Atomen befindet sich eine Knotenebene entlang der Atom-Atom-Verbindungsachse (Beispiel: Doppelbindung im Ethen).

Kalotten-Modell für Methan:



Kalotten-Modell für Ethen:



Legende: Crossed-eye Stereo-Darstellung. Kohlenstoff dunkelgrau, Wasserstoff hellgrau.

4 Säuren und Basen

Säuren sind Protonendonatoren.

Basen sind Protonenakzeptoren.

H_3O^+ ist in Wasser die stärkste Säure, OH^- die stärkste Base.

Definition des pH-Wertes: $\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}_3\text{O}^+]$

Aus dem Ionenprodukt des Wassers ergibt sich: $\text{pH} + \text{pOH} = 14$

Säure- bzw. Basenstärke wird über eine „reduzierte“ Gleichgewichtskonstante K_s bzw. K_b beschrieben. Entsprechend der Definition des pH-Wertes wird die Säurestärke als $\text{p}K_s$ -Wert ($\text{p}K_s = -\log_{10} K_s$) und die Basenstärke als $\text{p}K_b$ -Wert ($\text{p}K_b = -\log_{10} K_b$) angegeben.

Es gilt: $\text{p}K_s + \text{p}K_b = 14$

Berechnung von pH-Werten

Für starke Säuren und Basen errechnet sich der pH-Wert direkt aus der Säure- bzw. Basenkonzentration.

Für schwache Säuren (HA) und Basen (B) gilt: $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_s - \log_{10} [\text{HA}])$ bzw.

$$\text{pOH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_b - \log_{10} [\text{B}])$$

Gemische schwacher Säuren/Basen mit ihren Salzen führen zu sogenannten Pufferlösungen. Für Verhältnisse von $[\text{HA}]/[\text{A}^-] = 0.1 - 10$ ist die Henderson-Hasselbalch-Gleichung anzuwenden: $\text{pH} = \text{p}K_s - \log_{10}([\text{HA}]/[\text{A}^-])$

5 Redoxreaktionen

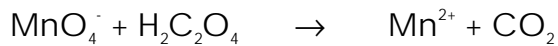
Regeln zur Zuordnung von Oxidationszahlen

1. Atome im elementaren Zustand haben die Oxidationsstufe 0.
2. In einfachen Ionen (z.B. Cl⁻) entspricht die Oxidationsstufe der Ladung des Ions.
3. Wasserstoff hat immer die Oxidationsstufe +I (Ausnahme: Metallhydride)
4. Sauerstoff hat immer die Oxidationsstufe -II (Ausnahmen: Peroxide, hier hat Sauerstoff die Oxidationsstufe -I; Verbindungen mit Fluor)
5. Fluor hat immer die Oxidationsstufe -I.
6. Die Summe der Oxidationsstufen ist Null, bzw. entspricht bei komplexen Ionen der Ladung des Ions.

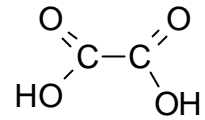
Regeln zum Aufstellen von Redoxgleichungen

1. Identifizieren Sie die Spezies, die oxidiert bzw. reduziert werden. Benutzen Sie dazu die Änderung in den Oxidationszahlen.
2. Schreiben Sie die unbalancierten Reduktions- und Oxidationshalbreaktionen auf.
3. Balancieren Sie alle Elemente in den Halbreaktionen bis auf O und H.

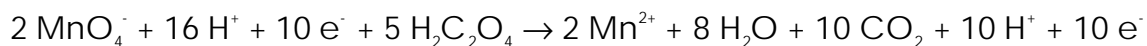
4. In sauren Lösungen wird zuerst O durch H_2O balanciert und dann H durch H^+ . In basischen Lösungen wird O durch H_2O und H durch Zufügen von H_2O und OH^- auf der jeweils benötigten Seite der Reaktionsgleichung.
Hinzufügen von $\dots \text{OH}^- \dots \rightarrow \dots \text{H}_2\text{O} \dots$ entspricht dem Zufügen von H auf der rechten Seite der Gleichung. Hinzufügen von $\dots \text{H}_2\text{O} \dots \rightarrow \dots \text{OH}^- \dots$ entspricht dem Zufügen von H auf der linken Seite der Gleichung.
5. Balancieren Sie die Ladungen durch Hinzufügen von Elektronen bei beiden Halbreaktionen (bei Reduktionen auf der linken, bei Oxidationen auf der rechten Seite).
6. Multiplizieren Sie die beiden Halbreaktionen mit einem Faktor, so daß die Anzahl der übertragenen Elektronen gleich ist und addieren Sie die Reduktions- und Oxidationshalbreaktionsgleichungen.

Beispiel:

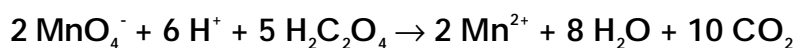
Formel für Oxalsäure $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$:



1. MnO_4^- wird zu Mn^{2+} **reduziert**, da sich die Oxidationszahl von **Mn** von +7 auf +2 ändert. Die Oxidationszahl von C ändert sich von +3 in $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ auf +4 in CO_2 . Also wird **C oxidiert**.
2. $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ (Reduktionshalbreaktion); $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{CO}_2$ (Oxidationshalbreaktion).
3. $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow 2 \text{CO}_2$
4. $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$; $\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$
 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow 2 \text{CO}_2 + 2 \text{H}^+$
5. $\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$
 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow 2 \text{CO}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$
6. Das kleinste gemeinsame Vielfache von 5 und 2 ist 10. Daher muß die Reduktionsgleichung mit 2 und die Oxidationsgleichung mit 5 multipliziert werden. Addition der Teilgleichungen ergibt:



Nach „Kürzen“:



6 Elektrochemie

Grundregeln und Definitionen

Ein Mol Elektronen entspricht einer Ladungsmenge von **96485 C**. Dies ist die **Faraday-Konstante F**.

An der **Anode** läuft immer die **Oxidation**, an der **Kathode** die **Reduktion** ab. Entsprechend ist in einer galvanischen Zelle die Anode der Minus-Pol und die Kathode der Plus-Pol. In einer Elektrolysezelle ist die Anode der Plus-Pol und die Kathode der Minus-Pol.

Galvanische Zellen bestehen aus sogenannten Halbzellen, in denen Oxidation und Reduktion getrennt ablaufen (z.B. Daniell Element). Einzelnen Halbzellen wird ein **Elektrodenpotential** zugeordnet. Als Referenz-Halbzelle dient die sogenannte **Normalwasserstoffelektrode** (Platinelektrode, 25 °C, $[H^+] = 1 \text{ M}$, $p(H_2) = 1 \text{ atm}$). Unter Standardbedingungen (25 °C, Konzentration = 1 M, Gase 1 atm) lassen sich **Standardpotentiale** E^0 messen, die zur **elektrochemischen Spannungsreihe** führen. Mit Hilfe der Spannungsreihe läßt sich vorhersagen, in welche Richtung Redoxreaktionen verlaufen.

Beispiel: $Zn^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons Zn$ ($E^0 = -0.76 \text{ V}$); $Cu^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons Cu$ ($E^0 = +0.35 \text{ V}$). Werden unter Standardbedingungen zwei entsprechende Halbzellen zu einer galvanischen Zelle verbunden (Kurzschreibweise: $Zn/Zn^{2+} // Cu^{2+}/Cu$), so wird Cu^{2+} durch Zn reduziert (die Aussage: "...wird Zn durch Cu^{2+} oxidiert" ist identisch). Je negativer E^0 ist, desto größer ist die "Reduktionskraft" der zugehörigen reduzierten Spezies (Zn, Cu in diesem Beispiel). Je positiver E^0 ist, desto größer ist die "Oxidationskraft" der zugehörigen oxidierten Spezies (Zn^{2+} , Cu^{2+} in diesem Beispiel).

Die zwischen den beiden Elektroden einer galvanischen Zelle gemessene **Spannung ΔE (Potentialdifferenz)** wird auch als **elektromotorische Kraft EMK** bezeichnet.

Die elektromotorische Kraft ist mit der freien Reaktionsenthalpie verknüpft:

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot \Delta E$$

Dabei ist n die Anzahl der übertragenen Elektronen und F die Faraday-Konstante. Die freie Reaktionsenthalpie gibt allgemein Auskunft über die "Richtung" einer chemischen Reaktion: $\Delta G < 0$, Reaktion läuft freiwillig ab; $\Delta G > 0$, Reaktion läuft nicht freiwillig ab; $\Delta G = 0$, Reaktion ist im Gleichgewicht.

Nernstsche Gleichung

Wenn keine Standardbedingungen herrschen, so muß die Konzentrationsabhängigkeit der Elektrodenpotentiale berücksichtigt werden. Dies erfolgt mit Hilfe der **Nernstschen Gleichung**. Für ein **einzelnes Elektrodenpotential** gilt:

$$E = E^0 + (R \cdot T) / (n \cdot F) \ln[\text{Ox}] / [\text{Red}] = E^0 + 0.059 / n \log[\text{Ox}] / [\text{Red}]$$

Für eine **galvanische Zelle** ergibt sich folglich:

$$\Delta E = E_{\text{Kathode}} - E_{\text{Anode}} = E_1 - E_2 =$$

$$E_1^0 - E_2^0 + (R \cdot T) / (n \cdot F) \ln[\text{Ox}_1] / [\text{Red}_1] - (R \cdot T) / (n \cdot F) \ln[\text{Ox}_2] / [\text{Red}_2] =$$

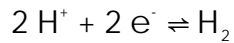
$$\Delta E^0 + (R \cdot T) / (n \cdot F) \ln([\text{Ox}_1] \cdot [\text{Red}_2]) / ([\text{Ox}_2] \cdot [\text{Red}_1]) =$$

$$\Delta E^0 - (R \cdot T) / (n \cdot F) \ln([\text{Ox}_2] \cdot [\text{Red}_1]) / ([\text{Ox}_1] \cdot [\text{Red}_2]) = \Delta E^0 - (R \cdot T) / (n \cdot F) \ln Q$$

wobei **Q** der sogenannte **Reaktionsquotient** ist, der im Gleichgewicht in die **Gleichgewichtskonstante K** übergeht. Diese Beziehung läßt sich heranziehen, um ΔG für beliebige Reaktionen zu berechnen.

pH-Abhängigkeit von Redoxpotentialen

Wenn die Umwandlung der reduzierten in die oxidierte Form mit der Bildung von Protonen einhergeht, so ist das Elektrodenpotential pH-abhängig und läßt sich daher zur pH-Wert-Messung heranziehen. Dies ist z.B. bei der Wasserstoffelektrode der Fall:



es ergibt sich:

$$E(\text{H}_2/\text{H}^+) = 0 + (R \cdot T)/(2 \cdot F) \ln[\text{H}^+]^2 = R \cdot T/F \ln[\text{H}^+] = 0.059 \log[\text{H}^+]$$

Zur pH-Wert-Messung wird im Regelfall gegen Ag/AgCl- oder Hg/Hg₂Cl₂-Elektroden als Bezugselektrode gemessen. Die meisten pH-Meter heutzutage verwenden **Glaselektroden**, die als sogenannte **Einstabmeßketten** gefertigt sind.

7 Thermodynamik

Die Thermodynamik behandelt die Energetik chemischer Reaktionen und erlaubt Aussagen über die **Richtung** chemischer Reaktionen. Die Thermodynamik ist eine **phänomenologische Theorie**, die auf aus der Erfahrung abgeleiteten **Axiomen** aufbaut.

Die Thermodynamik macht keine Aussage über die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen.

Abgeschlossenes System: kein Austausch von Materie und Energie mit der Umgebung (Beispiel: ideale Thermoskanne).

Geschlossenes System: kein Austausch von Materie, jedoch Austausch von Energie mit der Umgebung (Beispiel: Kochtopf mit Deckel).

Offenes System: Austausch von Materie und Energie mit der Umgebung (Beispiel: Lebewesen, Kochtopf ohne Deckel).

Systeme lassen sich durch sogenannte **Zustandsfunktionen** beschreiben. Die Zustandsfunktionen hängen von **Zustandsvariablen** ab. Beispiel: das Volumen V eines idealen Gases kann als Zustandsfunktion $V = f(n,p,T)$ mit den Zustandsvariablen $n = \text{Molzahl}$, $p = \text{Druck}$ und $T = \text{Temperatur}$ formuliert werden. Aus der allgemeinen Gasgleichung folgt: $V = n \cdot R \cdot T/p$. Dabei ist R die allgemeine Gaskonstante, $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Zustandsfunktionen sind **wegunabhängig**. Es ist also gleich, ob z.B. bei einer Volumenänderung in einem geschlossenem System zuerst der Druck und dann die Temperatur geändert wurde, oder ob dies umgekehrt ablief. Nur der Anfangs- und Endzustand des Systems sind entscheidend.

Die **innere Energie U** ist eine Zustandsfunktion und ist die Summe aller Energieformen, die ein System enthält (z.B. Wärmeenergie, kinetische Energie, chemische Energie, potentielle Energie).

1. Hauptsatz der Thermodynamik: Energie kann weder aus dem Nichts erzeugt werden noch vernichtet werden. Arbeit w und Wärme q sind äquivalente Energieformen: $\Delta U = q + w$.

Für ein **abgeschlossenes System** gilt: $\Delta U = 0$ bzw. $U = \text{const.}$. Für ein **geschlossenes System** gilt: $\Delta U = q + w$.

Bei konstantem Volumen kann durch eine chemische Reaktion keine Arbeit an der Umgebung geleistet werden. Es ist nur die Abgabe von Wärme möglich. Bei konstantem Druck kann eine chemische Reaktion Arbeit an der Umgebung leisten. Die Volumenarbeit, die an der Umgebung verrichtet wird, ist $w = -p \Delta V$.

Die Reaktionswärme bei konstantem Druck wird **Reaktionsenthalpie** ΔH genannt.

Es gilt per Definition: $\Delta H = \Delta U + p \cdot \Delta V$. Daraus ergibt sich: $\Delta H = q$.

Definition: Die Enthalpie des stabilsten Zustands eines Elements bei 25 °C und 1 atm wird als 0 festgesetzt.

Standardbildungsenthalpien (ΔH_f°) geben an, welche Wärmemenge bei der Bildung eines Mols einer Verbindung aus den Elementen frei wird. ΔH_f° Werte (das Subskript „f“ steht für „formation“) sind tabelliert. Beispiel: $C_{\text{Graphit}} + O_2 \rightarrow CO_2$ $\Delta H_f^\circ = -393.7 \text{ kJ/mol}$.

Die Reaktionsenthalpie allein gibt keine Auskunft über die Richtung einer chemischen Reaktion. Durch Überlegungen zur Umwandelbarkeit von Wärme in Arbeit ergibt sich die **Entropie** als zusätzliche Zustandsfunktion. Die Entropie mißt die Unordnung eines Systems (**große Entropie = große Unordnung**).

2. Hauptsatz der Thermodynamik:

Für den zweiten Hauptsatz gibt es verschiedene, äquivalente Formulierungen:

- 1) In einem abgeschlossenem System strebt die Entropie einem Maximum zu.
- 2) Die Entropie des Universums nimmt zu.
- 3) **Prozesse, die mit einer Entropiezunahme verbunden sind, verlaufen freiwillig.**

Formulierung 3) ist für das Verständnis chemischer Reaktionen am besten verwendbar. Für chemische Reaktionen gilt daher allgemein: je mehr Moleküle in einem Reaktionsschritt gebildet werden, desto günstiger ist die Entropiebilanz. Allerdings muß für die Vorhersage der Richtung einer chemischen Reaktion die Gesamtentropieänderung berücksichtigt werden.

Dies findet Niederschlag in der Gibbs-Helmholtz-Beziehung. Die Triebkraft chemischer Reaktion wird demnach durch die **freie Reaktionsenthalpie (ΔG)** bestimmt:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \qquad \text{Gibbs-Helmholtz-Beziehung}$$

ΔG ist die bei einer chemischen Reaktion maximal gewinnbare Arbeit und setzt sich aus einem sogenannten enthalpischen und einem entropischen Term zusammen. **Freie Standardbildungsenthalpien** werden mit ΔG_f^0 bezeichnet.

Für chemische Reaktionen gilt:

$$\Delta G^0 = \sum \Delta G_f^0(\text{Produkte}) - \sum \Delta G_f^0(\text{Edukte})$$

$$\Delta H^0 = \sum \Delta H_f^0(\text{Produkte}) - \sum \Delta H_f^0(\text{Edukte})$$

$$\Delta S^0 = \sum \Delta S_f^0(\text{Produkte}) - \sum \Delta S_f^0(\text{Edukte})$$

Die freie Enthalpie steht mit der Potentialdifferenz galvanischer Elemente in Zusammenhang: $\Delta G = -n \cdot F \cdot \Delta E$. Daher lassen sich ΔG_f^0 -Werte aus Standardpotentialdifferenzen ableiten.

Im **chemischen Gleichgewicht** gilt $\Delta G = 0$. Ist $\Delta G \neq 0$, so läuft eine chemische Reaktion ab. Ist $\Delta G < 0$, so läuft die Reaktion freiwillig bis zur Gleichgewichtseinstellung ab. Ist $\Delta G > 0$, so läuft die Reaktion in umgekehrter Richtung bis zur Gleichgewichtseinstellung ab.

Es gilt allgemein:

$$\Delta G = \Delta G^0 + R T \ln Q$$

wobei Q der Quotient aus dem Produkt der Konzentrationen der Produkte und dem Produkt der Konzentrationen der Edukte ist. Für den Fall chemischen Gleichgewichts ist $\Delta G = 0$ und Q wird automatisch zu K. Daraus folgt:

$$\Delta G^0 = - R T \ln K$$

Damit lassen sich aus den freien Standardbildungsenthalpien ΔG^0 die Gleichgewichtskonstanten K errechnen.

Es lassen sich folgende Fälle unterscheiden:

$\Delta G^0 < 0$ entspricht $K > 1$, exergone Reaktion

$\Delta G^0 = 0$ entspricht $K = 1$

$\Delta G^0 > 0$ entspricht $K < 1$, endergone Reaktion

Arrhenius Gleichung

Arrhenius konnte bereits 1885 durch Messung der Temperaturabhängigkeit des HI-Zerfalls empirisch einen Zusammenhang zwischen Geschwindigkeitskonstante k und Temperatur herstellen. Eine zentrale Rolle spielt dabei die **Aktivierungsenergie** E_A . Es gilt:

$$k = A \exp(-E_A/RT)$$

dabei ist A der sogenannte Frequenz- oder Häufigkeitsfaktor.

Die Aktivierungsbarriere läßt sich in einem freie Enthalpie-Zeit-Diagramm als freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger$ verstehen. Die Aktivierungsenergie E_A entspricht etwa der Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger . Die Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger bezeichnet den Ordnungsgrad des Übergangszustandes.

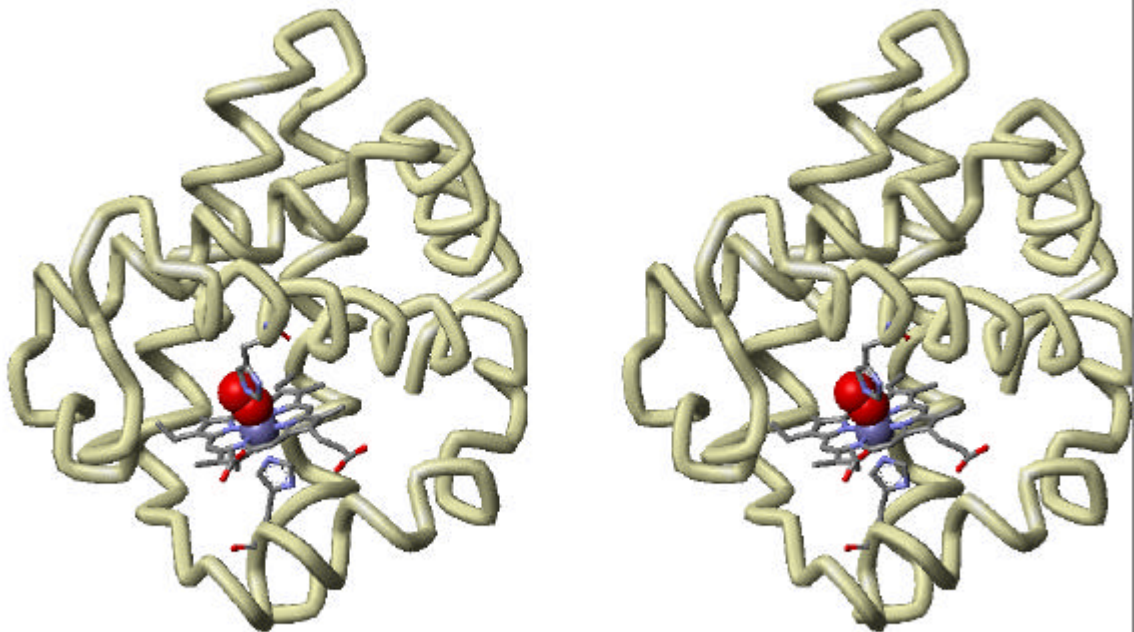
Als Faustregel gilt: eine Temperaturerhöhung von 10 K verdoppelt bis verdreifacht die Reaktionsgeschwindigkeit.

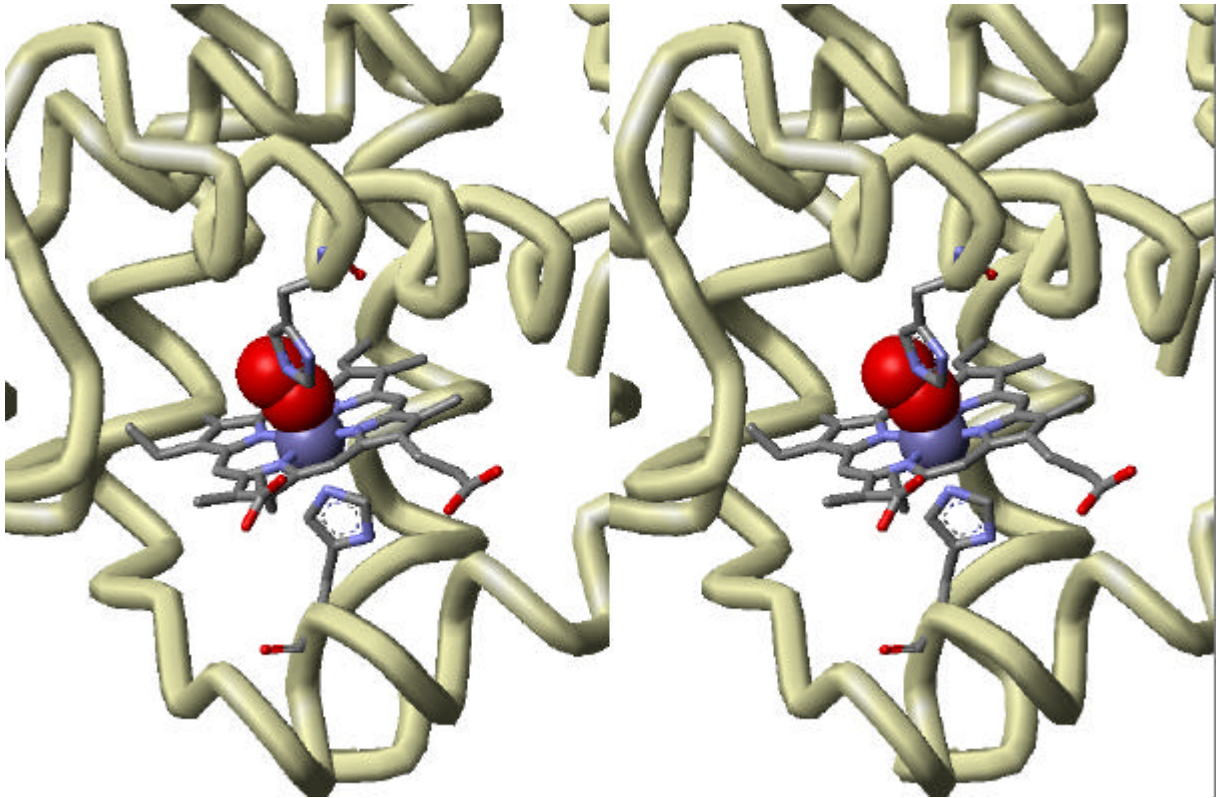
Katalysatoren

Katalysatoren erniedrigen die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger und beschleunigen so die Reaktion. Katalysatoren beeinflussen nicht die freie Reaktionsenthalpie ΔG ! Das heißt, die Gleichgewichtslage bleibt unbeeinflusst!

9 Komplexe

In Komplexen liegen sogenannte **koordinative Bindungen** vor. Koordinative Bindungen sind gerichtet und deutlich schwächer als „normale“ kovalente Bindungen. Sie kommen zustande, wenn Teilchen mit „Elektronenlücken“ (Elektronenpaarakzeptoren, Lewis-Säuren) auf solche mit „Elektronenüberschüssen“ (Elektronenpaardonatoren, Lewis-Basen) wie etwa freien Elektronenpaaren treffen. Man unterscheidet zwischen **Zentralteilchen** und **Liganden**. Übergangsmetalle und ihre Ionen weisen unvollständig besetzte d-Orbitale auf, und fungieren daher häufig als Zentralteilchen bzw. Zentralionen. Im Hämoglobin spielt das Fe^{2+} eine zentrale Rolle. Es ist von dem vierzähligen Porphyrin-Liganden (**Chelateffekt!**) sowie von einem Histidinrest des Proteins und dem Sauerstoffmolekül komplexiert.





α -Untereinheit des Oxyhämoglobins, Crossed-eye-Stereo-Darstellung.

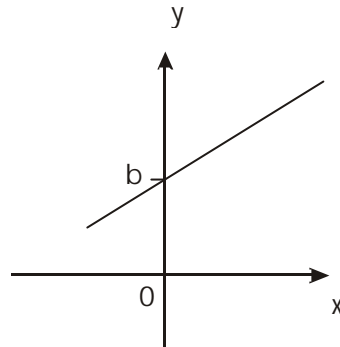
Shaanan et al., *J. Mol. Biol.*, 171, **1983**, 31.

Generell spielen Chelatkomplexe für eine Vielzahl biochemischer Vorgänge wie etwa bei der Atmungskette eine zentrale Rolle.

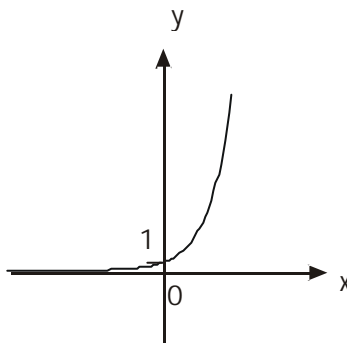
10 Anhang: mathematische Grundlagen

1. Funktionen

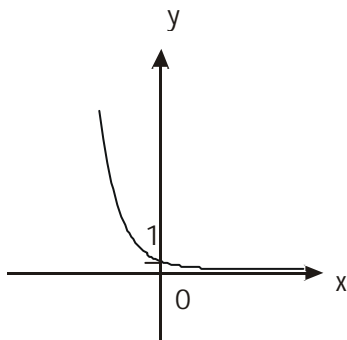
Lineare Funktion (allgemeine Geradengleichung): $y = m x + b$ (m ist die Steigung der Geraden und b gibt an, wo die Gerade die Ordinate schneidet)



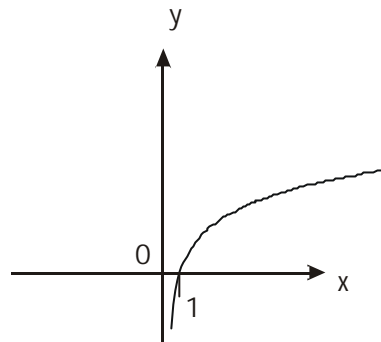
Exponentialfunktion: $y = e^x$ (e ist die sogenannte Eulersche Zahl, $e = 1 + 1/1! + 1/2! + 1/3! + \dots = 2.718\dots$)



Exponentialfunktion: $y = e^{-x}$



Logarithmusfunktion: $y = \log_e x = \ln x$



2. Rechenregeln zum Logarithmieren

Definition: Der Logarithmus zur Basis a von y – kurz: $\log_a y$ – ist diejenige Zahl, zu der man a erheben muß, um y zu erhalten.

Beim sog. "dekadischen" Logarithmus ist die Basis 10. Für den dekadischen Logarithmus kann man statt \log_{10} auch kurz \lg schreiben.

Beim sog. "natürlichen" Logarithmus ist die Basis e (2.718...). Für den natürlichen Logarithmus kann man statt \log_e auch kurz \ln schreiben.

Beispiele: $\ln e = 1$; $\lg 10 = 1$; $\ln 1 = 0$; $\lg 1 = 0$

Es gelten folgende Rechenregeln:

$$\log_a(u \cdot v) = \log_a u + \log_a v$$

$$\log_a(u/v) = \log_a u - \log_a v$$

$$\log_a u^v = v \log_a u$$

3. Ableitung von Funktionen

Definition: die Steigung der Tangente an einem Punkt der Kurve $y = f(x)$ ist durch die sogenannte erste Ableitung der Funktion $f(x)$ gegeben. Diese ist eine Funktion von x , die man mit $f'(x)$, y' oder dy/dx bezeichnet.

Beispiele:

1. Für lineare Funktionen $y = mx + b$ ist die Ableitung immer $dy/dx = m$.
2. Die Ableitung der e-Funktion $y = e^x$ ist die e-Funktion selbst, $dy/dx = e^x$.

Für die Berechnung von Ableitungen gelten eine Reihe von Regeln, die in elementaren Mathematikbüchern nachgeschlagen werden können.

4. Integrale

Definition: ist $f(x)$ eine im Intervall $[a,b]$ stetige und positive Funktion, so wird die Fläche zwischen der Kurve, die diese Funktion repräsentiert und der x-Achse in den Grenzen $x=a$ und $x=b$ durch das bestimmte Integral

$$\int_a^b f(x) dx \quad \text{wiedergegeben.}$$

Praktisch werden bestimmte Integrale berechnet, indem man die Stammfunktion der zu integrierenden Funktion aufsucht. Allgemein ist eine Funktion $F(x)$ Stammfunktion einer anderen Funktion $f(x)$, wenn gilt: $F'(x) = f(x)$.

Die Rechenregeln zum Auffinden von Stammfunktionen finden sich in elementaren Mathematikbüchern.

Beispiel:

Das Integral $\int_1^e \frac{1}{x} dx$ berechnet sich wie folgt. Die Stammfunktion zu $f(x) = 1/x$ ist $F(x) = \ln x$. Damit ergibt sich der Wert des Integrals zu $\ln e - \ln 1 = 1 - 0 = 1$.