# 1 Einleitung

# 1.1 Chemie der Nichtmetalle

# 1.1.1 Was ist ein Metall?

- Duktil
- Metallischer Glanz
- Temperatur Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit
- Metallatome geben leicht Elektronen ab
- Zur erreichung der Edelgaskonfiguration
- Kleine Ionisierungsenergien
- Chemie dominiert von positiv geadenen Teilchen
- Metalle haben kleine Elektronegativität

# 1.2 Chemie der Elektronegativität der Elemente

#### 1.2.1 Elektronegativität

Sehr nützliches Konzept Es ist keine experimentell observable Pauling:

$$\Delta D = D(\mathbf{A} - \mathbf{B}) - \frac{1}{2}(D(\mathbf{A} - \mathbf{A}) + D(\mathbf{B} - \mathbf{B}))$$

 $\Delta D$  Maß ionische Anteile der polaren Bindungen

$$\Delta EN = \sqrt{\Delta D}$$

$$0 \le EN \ge 4$$

Metalle: EN < 1.9(1) Nichtmetalle: EN > 2.1(1)

# 1.3 Grundegende Konzepte/Bindungstheorie

# 1.3.1 Die unpolare kovalente Bindung

Beispiel: MO-Diagramme

### 1.3.2 Die polare kovalente Bindung

Beispiel: MO-Schema für Fluor-Wasserstoff

# 1.3.3 Atom/Kovalenzradien

$$E - X$$

• größerer Radius bei X

#### E ----- E

• gleichgroß verteilt

$$r_{kov}(E) + r_{kov}(X)$$

#### 1.3.3.1 Kovalenzradientrends

- Trend 1: innerhalb einer Gruppe nimmt  $r_{kov}$  zu
- Trend 2: innerhalb einer Periode fällt der  $r_{kov}$
- $Z_{\text{eff}}$  steigt innerhalb einer Periode
- Valenzelektronen außen spüren mehr vom Kern
  - Stärkere Kontraktion

2. Periode e^ können nur kleine Konzentrationszahlen (KZ) realisieren <br/>  ${\rm AlF_6}^{3-}$   ${\rm BF_6}^{3-}$ gibt es nich<br/>t $->{\rm KZ}=4$ 

Einschub  $Z_{eff}$ 

Real gespürte elektrostatische Anziehung eines Valenzelektrons vom Kern "Z"

$$Z_{\text{eff}} = Z - \sigma$$

# **1.3.3.2 Ionenradien** H<sup>-</sup> $r_{ion} = 207$ pm Pauling

 $r_{ion} = 139 \text{ pm}$ 

 $r_{ion} \approx 149 \pm 20 \text{ pm}$ 

#### 1.3.3.3 Die Bindungsenergien von ElementElement Einfachbindungen

Freie Elektronenpaare die nahe zur Bindung liegen destabilisieren diese durch elektrostatische Wechselwirkungen.

#### 1.3.3.4 Ionisierungsenergien & Elektronenaffinitäten

 $|E: Ag \longrightarrow Ag^+ + e^- 5-25eV$ 

EA:  $Ag + e^{-} \longrightarrow Ag^{-}$ 

### 1.4 Der Wasserstoff

# 1.4.1 Allgemeines H hydrogenium

hydro = Wasser

genium = erzeugen

- $\bullet$  Häufigstes Element Massenprozent70%
  - -Erdhydrosphäre0.75%

#### 3 Isotope:

- ${}_{1}^{1}\text{H} \approx 99.98\% \ r_{kov} = 37 \text{ pm}$
- ${}^{2}_{1}H = D \approx 0.02\%$
- $\begin{array}{l} \bullet \ \ _{1}^{3}\mathrm{H}=\mathrm{T}\ \tau_{\frac{1}{2}}=12.5\ \mathrm{Jahre} \\ \ ^{14}\mathrm{N}+\mathrm{n} \longrightarrow {}^{\mathrm{R}}\mathrm{C}+{}^{3}\mathrm{H}\,/\,\mathrm{T} \\ \ ^{6}\mathrm{Li}+\mathrm{n} \longrightarrow {}^{6}\mathrm{He}+\mathrm{T}+5\ \mathrm{MeV} \end{array}$

H — H  $\Delta$  E = 440  $\frac{kJ}{mol}$  Bindungslänge: 74 pm Smp 14K Sdp 20K 1765 Cavendish:  $2\,M+2\,HCl \longrightarrow H_2+2\,MCl$ 

# 1.4.2 Darstellung

 $2\,HCl + Zn \longrightarrow H_2 + ZnCl_2$  Elektrolyse von  $H_2O$  in verdünnten Säuren / Laugen

- Kathode  $H^+ + e^- \longrightarrow \frac{1}{2} H_2$
- Anode  $H_2O \longrightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2e^- + 2H^+$

# 1.4.3 großtechnische Produktion von $H_2$

#### 1.4.4 Reaktivität von H<sub>2</sub>

# 1.4.5 Großtechnische Verfahren

- Elektrolyse
  - zu wenig "überflüssige" Kapazität an Strom
  - Wirkungsgrad <u>noch</u> zu gering
  - fossile H<sub>2</sub>-Täger sind <u>noch</u> zu günstig
- Steam-Reforming

$$\begin{split} & CH_4 + H_2O \xrightarrow[700\text{ - 800 °C endotherm}]{} 3\,H_2 + CO \\ & CO + H_2O \xrightarrow[Wassergas-Stoff Reaktion Fe/Gr Kat.]{} H_2 + CO_2 \downarrow \end{split}$$

- 50 % des Welt  $\rm H_2\text{-}Prod$  kommt durch diese Reaktion
- $-50/60\% \rightarrow \text{Haber-Bosch-Verfahren}$
- Kuoerner-Verfahren  $C_nH_{2n+2} \longrightarrow (n+1)H_2 + C$

### 1.4.6 Die Ionen des H<sub>2</sub>

- a) das Hydrid H
  - $-r_{ion} \approx 149 \pm 20 \, pm$
  - Darstellung

$$2\,\mathrm{Na} + \mathrm{H}_2 \xrightarrow{\Delta T} 2\,\mathrm{NaH} \longrightarrow \mathrm{NaCl}$$

$$Ca + H_2 \longrightarrow CaH_2$$

- H $^-$  ist eine starke Base
- H<sup>-</sup> sind potente Reduktionsmittel
- Komplexe Hydride:

$$4\,\mathrm{NaH} + \mathrm{AlCl_3} \longrightarrow 3\,\mathrm{NaCl}$$
- extrem instabil

- \* Komplexe H<sup>-</sup>
  - AC II Vorlesung
- b) Das Proton H<sup>+</sup>
  - extrem instabil in freier Form nicht möglich
    - \* Solvatationsentahlpie von H<sup>+</sup> immens
    - \* Triebkraft die berücksichtigt werden muss

Proton	Oxonium-Ion	Zundel-Ion	Eigen-Ion
$\mathrm{H}^{+}$	$[\mathrm{H_3O}^+]$	$\left[\mathrm{H}(\mathrm{OH}_2)_2\right]^+$	$[(H_3O)(H_2O)_3]^+$

Einschub: WBB

 $\hookrightarrow$  wichtige Art der zwischenmolekularen WW

 $\begin{aligned} & \text{VdW} \approx 0 - 20 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \\ & \text{WB} \approx 20 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 160 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \\ & \text{kovalente Bindungen} \approx 130 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 580 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{aligned}$ 

Polare E > H

freie Elektronenpare im Molekül  $E_2$ :

 $E \longrightarrow H \cdots \mid E_2$ 

#### 1.5 Säure-Base-Chemie

#### SB-Chemie in Wasser 1.6

a) 
$$H_2O + H_2O \Longrightarrow [H_3O]^+ + [OH^-] K_{Was} = 10^{-14}$$
  
in neutralem  $H_2O$ :  $c([H_3O]^+_{(aq)}) = c([OH^-])_{(aq)} = 10^{-7} \frac{mol}{l}$ 

b) 
$$HA + H_2O \Longrightarrow H^+_{(aq)} + A^-_{(aq)}$$

H<sub>2</sub>O ist hier Reaktionspartner und Solvenz

$$\begin{array}{l} H_{(g)}^+ + H_2O_3 \longrightarrow [H_3O^+]_{(g)} \ \Delta G = -700 \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}} \\ [H_3O^+]_{(g)} + \mathrm{xH}_2O \longrightarrow [H_3O]_{(\mathrm{aq})}^+ \ \Delta G = -400 \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}} \end{array}$$

Einschub: Molare Grenzleitfähigkeit

- Maß für die Leitfähigkeit von wässrigen Lösungen
- Maß für die Beweglichkeit der Ionen in Lösung

-	$\mathrm{H}^{+}_{\mathrm{(aq)}}$	$\mathrm{Li}^+_{\mathrm{(aq)}}$	$Na_{(aq)}^+$	$K_{(aq)}^+$	$Rb_{(aq)}^+$
Λ	350	35	50	74	78
$r_{ion(aq)}$	450	300	200	150	130

Die Anomalie bei dem Radius des  $H^+_{(aq)}$  und seine Leitfähigkeit, lässt sich mit dem Grotthuß-Effekt erklären, hierbei "klappt" das Proton zum nächsten Oxonium-Ion H<sub>3</sub>O<sup>+</sup><sub>(aq)</sub> und "springt" somit sehr schnell durch die Lösung.

$$\mathrm{Ha} + \mathrm{H_2O} \Longrightarrow [\mathrm{H_{(aq)}^+}] + [\mathrm{A_{(aq)}^-}]$$

$$K(HA) = \frac{a[H_{(aq)}^{+}] + [A_{(aq)}^{-}]}{a(HA)}$$

$$pH = -\log a(H_{(aq)}^+)$$

$$pK(HA) = -\log K(HA)$$