

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 geladenen 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:

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

ΔD Maß ionische Anteile der polaren Bindungen

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

$$0 \leq EN \leq 4$$

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

1.3 Grundlegende 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_{eff} steigt innerhalb einer Periode
- Valenzelektronen außen spüren mehr vom Kern
 - Stärkere Kontraktion

2. Periode e^- können nur kleine Konzentrationszahlen (KZ) realisieren

AlF_6^{3-} BF_6^{3-} gibt es nicht — $> \text{KZ} = 4$

Einschub Z_{eff}

Real gespürte elektrostatische Anziehung eines Valenzelektrons vom Kern "Z"

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

1.3.3.2 Ionenradien H^- $r_{\text{ion}} = 207$ pm Pauling

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

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

1.3.3.3 Die Bindungsenergien von Element-Element Einfachbindungen

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

1.3.3.4 Ionisierungsenergien & Elektronenaffinitäten

$|E : \text{Ag} \longrightarrow \text{Ag}^+ + e^- \quad 5\text{-}25\text{eV}$

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

1.4 Der Wasserstoff

1.4.1 Allgemeines H hydrogenium

hydro = Wasser

genium = erzeugen

- Häufigstes Element Massenprozent 70%

– Erdhydrosphäre 0.75%

3 Isotope:

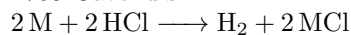
- ${}^1_1\text{H} \approx 99.98\%$ $r_{kov} = 37 \text{ pm}$
- ${}^2_1\text{H} = \text{D} \approx 0.02\%$
- ${}^3_1\text{H} = \text{T}$ $\tau_{\frac{1}{2}} = 12.5 \text{ Jahre}$
 ${}^{14}_7\text{N} + \text{n} \longrightarrow {}^R_6\text{C} + {}^3_1\text{H} / \text{T}$
 ${}^6_3\text{Li} + \text{n} \longrightarrow {}^4_2\text{He} + \text{T} + 5 \text{ MeV}$

H — H $\Delta E = 440 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ Bindungslänge: 74 pm

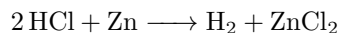
Smp 14K

Sdp 20K

1765 Cavendish:



1.4.2 Darstellung



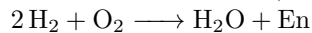
Elektrolyse von H_2O in verdünnten Säuren / Laugen

- Kathode $\text{H}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2$
- Anode $\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{e}^- + 2 \text{H}^+$

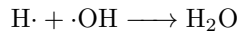
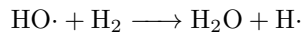
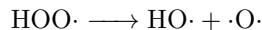
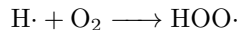
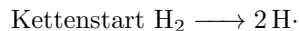
1.4.3 großtechnische Produktion von H_2

1.4.4 Reaktivität von H_2

H — H ist sehr stabil, H_2 ist reaktionsträge Knallgasreaktion:



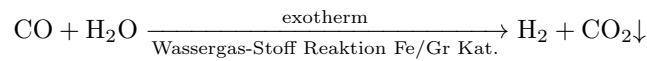
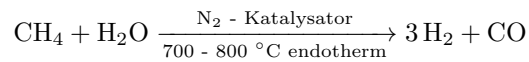
Kettenreaktion:



1.4.5 Großtechnische Verfahren

- Elektrolyse
 - zu wenig "überflüssige" Kapazität an Strom
 - Wirkungsgrad noch zu gering
 - fossile H₂-Täger sind noch zu günstig

- Steam-Reforming



- 50 % des Welt H₂-Prod kommt durch diese Reaktion
- 50/60 % → Haber-Bosch-Verfahren
- Kuoerner-Verfahren $\text{C}_n\text{H}_{2n+2} \longrightarrow (\text{n} + 1)\text{H}_2 + \text{C}$

1.4.6 Die Ionen des H₂

a) das Hydrid H⁻

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

$$2\text{Na} + \text{H}_2 \xrightarrow[500^\circ\text{C}]{\Delta T} 2\text{NaH} \longrightarrow \text{NaCl}$$

$$\text{Ca} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{CaH}_2$$
- H⁻ ist eine starke Base
- H⁻ sind potente Reduktionsmittel
- Komplexe Hydride:

$$4\text{NaH} + \text{AlCl}_3 \longrightarrow 3\text{NaCl} - \text{extrem instabil}$$
 - * Komplexe H⁻
 - AC II Vorlesung

b) Das Proton H⁺

- extrem instabil in freier Form nicht möglich
 - * Solvatationsenthalpie von H⁺ immens
 - * Triebkraft die berücksichtigt werden muss

Proton	Oxonium-Ion	Zundel-Ion	Eigen-Ion
H ⁺	[H ₃ O ⁺]	[H(OH ₂) ₂] ⁺	[(H ₃ O)(H ₂ O) ₃] ⁺

Einschub: WBB

\hookrightarrow wichtige Art der zwischenmolekularen WW

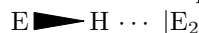
$$\text{VdW} \approx 0 - 20 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\text{WB} \approx 20 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 160 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\text{kovalente Bindungen} \approx 130 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 580 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Polare E \blacktriangleright H

freie Elektronenpaare im Molekül E_2 :

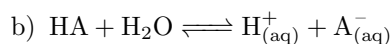


1.5 Säure-Base-Chemie

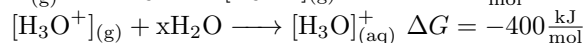
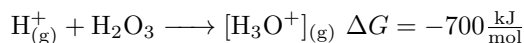
1.6 SB-Chemie in Wasser



$$\text{in neutralem H}_2\text{O: } c([\text{H}_3\text{O}]_{(\text{aq})}^+) = c([\text{OH}^-]_{(\text{aq})}) = 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$



H_2O ist hier Reaktionspartner und Solvenz

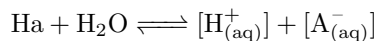


Einschub: Molare Grenzleitfähigkeit

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

-	$\text{H}_{(\text{aq})}^+$	$\text{Li}_{(\text{aq})}^+$	$\text{Na}_{(\text{aq})}^+$	$\text{K}_{(\text{aq})}^+$	$\text{Rb}_{(\text{aq})}^+$
Λ	350	35	50	74	78
$r_{\text{ion}(\text{aq})}$	450	300	200	150	130

Die Anomalie bei dem Radius des $\text{H}_{(\text{aq})}^+$ und seine Leitfähigkeit, lässt sich mit dem Grotthuß-Effekt erklären, hierbei "klappt" das Proton zum nächsten Oxonium-Ion $\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+$ und "springt" somit sehr schnell durch die Lösung.



$$K(\text{HA}) = \frac{a[\text{H}_{(\text{aq})}^+] + [\text{A}_{(\text{aq})}^-]}{a(\text{HA})}$$

$$\text{pH} = -\log a(\text{H}_{(\text{aq})}^+)$$

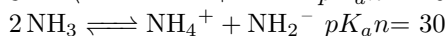
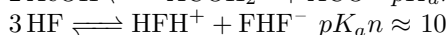
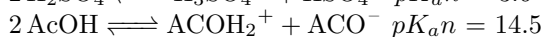
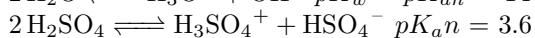
$$\text{pK}(\text{HA}) = -\log K(\text{HA})$$

$$K_{\text{S,Solv}} = \frac{a[\text{H}_{(\text{aq})}^+] + [\text{A}_{(\text{aq})}^-]}{a(\text{HA})}$$

$$pK_{S,Solv} = -\log(K_{S,Solv})$$

$$pH_{S,Solv} = -\log(a_{S,Solv})$$

1.6.1 Autoprotolyse konstanten von verschiedenen protonischen Lösungsmitteln



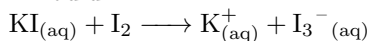
1.7 Die Halogene

F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂	At ₂	Ts ₂
"Fluor" von "Fluorit"	"Chloros" hellgrün	"Bromos" gestank	"Iodeios" Veilchenblau	"Astatos" unbeständig	"Teness" chemisch irrelevant

1.8 Struktur der Elemente/Halogene im Festkörper

Polyhalogenide

Triiodid

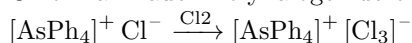


Jedoch verstößt das Iod in einer linearen Darstellung gegen die Oktettregel

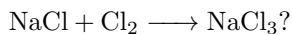
↔ Hier wäre das Iod "hypervalent"

Schreibt man die Iod-Atome nebeneinander, zwischen zweien eine einfach kovalente Bindung, so kann man mit einem "Klappodell" die Bindung näher verständlich machen.

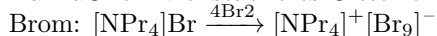
Chlor kann auch Polyhalogenide bilden.



Warum nicht:



Da NaCl ein viel stabileres Gitter bildet.



1.9 Farbigkeit der Halogene MO-Diagramm der Halogene

Halogen	Farbendruck	λ
F ₂	schwach gelb	-
Cl ₂	gelbgrün	330 nm
Br ₂	orangebraun	430 nm
I ₂	violett	540 nm

1.10 Gewinnung, Darstellung + Verwendung der Halogene

1.10.1 Das Fluor

↔ Vorkommen in Erdkruste ist häufig, CaF₂ & Na₃[AlF₆]
↔ 1886 Henry Moissau (1906 Nobelpreis)

- Elektrolyse von KF · (HF) \longrightarrow KHF₂

1.10.2 Das Chlor

Vorkommen: Meerwasser, Steinsalz, KCl (Sylvin), KMgCl₃ · H₂O Caballit