

Anorganische Chemie

1 Aufbau der Materie

Dispersion heterogenes Gemisch mindestens zweier Stoffe, die sich nicht oder kaum ineinander lösen oder chemisch miteinander verbinden.

grobdispers: $> 100 \text{ nm}$, $> 10^9$ Atome, sedimentiert, durch Papierfilter filtrierbar

kolloid: $1 - 100 \text{ nm}$, $10^3 - 10^9$ Atome, sedimentiert in Zentrifuge, durch Membranfilter filtrierbar

molekulardispers: $< 1 \text{ nm}$, Moleküle oder Ionen, sedimentiert nicht, keine Filtrierbarkeit

Chemische Grundgesetze

Massenerhaltung (LAVOISIER, 1785): Die Masse der Produkte ist gleich der Masse der Edukte

konstante Proportionen (PROUST, 1797): Elemente vereinigen sich im konstanten Gewichtsverhältnis

multiple Proportionen (DALTON, 1803): In Verbindungen, Massen des selben Elements im Verhältnis kleiner ganze Zahlen

Volumengesetze (GAY-LUSSAC, 1808): Das Volumenverhältnis gasförmiger Stoffe bei gegebenen Druck und Temperatur lässt sich durch ganze Zahlen wiedergeben.

Gesetz von AVOGADRO, 1811: Gleiche Volumina idealer Gase enthalten bei gleichem Druck und gleicher Temperatur, gleich viele Teilchen

Molare Gasgleichung: $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ mit $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

molares Volumen: $V_m = 22,41 \text{ l mol}^{-1}$ (Normzustand)

Gesetz von BOYLE-MARIOTTE: $p_1 V_1 = p_2 V_2 = \text{konst.}$

Gesetz von GAY-LUSSAC: $\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2} = \text{konst.}$

Atommodelle

DALTON: Elemente bestehen aus kugelförmigen, gefüllten, elastischen Atomen, Atome sind nicht umwandelbar, chemische Verbindungen entstehen durch Reaktion verschiedener Elemente

THOMSON: (Rosinenkuchenmodell), Atome bestehen aus neutraler Masse, in die positive Ladung und negative Ladung eingebettet ist, Atome sind teilbar

RUTHERFORD: positive Atomladung und Masse auf den Mittelpunkt konzentriert (10^{-14} m), Elektronen bewegen sich auf Kreisbahnen um den Kern, Atomradius $\sim 10^{-10} \text{ m}$

Atomkern

Nuclide: Atomart, durch Massenzahl, Kernladungszahl definiert

Isotope: gleiche Kernladungszahl, verschiedene Massenzahl

Isobare: gleiche Massenzahl, verschiedene Kernladungszahl

Isotone: gleiche Neutronenzahl, verschiedene Kernladungszahl

Reinelement: Es existiert nur ein stabiles Isotop (21 bekannt)

Mischelement: mehrere stabile Isotope (^{12}C , ^{13}C , ^{14}C)

ASTON'sche Isotopenregel: Elemente ungerader Kernladungszahl haben höchstens zwei stabile Isotope ^1H , ^2H stabil, ^3H radioakt.

MATTAUCH'sche Isobarenregel: Es gibt keine stabilen Isobare von Elementen mit unmittelbarer benachbarter Kernladungszahl. ^{87}Sr stabil, ^{87}Rb instabil (β -Strahler)

Massenspektrometrie: Nachweis von Isotopen; Gasteilchen Ionisation, Ablenkung durch magnetisches Feld (\sim Masse/Ladung), Genauigkeit 10^{-6} u

Kernbindungsenergie: Ergibt sich aus dem Massendefekt durch $E = m \cdot c^2$. Wasserstoff: KBE = $4,369 \cdot 10^{-12} \text{ J/Atom}$
Besonders stabile Nuclide: ^{56}Fe , ^{58}Fe , ^{62}Ni , ^{60}Co

Radioaktivität

Instabile Isotope (Radionuclide) wandeln sich unter Ausstoßung von Elementarteilchen in andere Nuclide um.

Für alle Elemente $Z > 83$ ($_{83}\text{Bi}$) existieren keine stabilen Isotope

α -Zerfall: Emission von He-Kernen: $^4_2\text{He}^{2+}$

β^- -Zerfall: Emission von Elektronen: $^1_0\text{n} \longrightarrow ^1_1\text{p} + ^0_{-1}\text{e}^-$

β^+ -Zerfall: Emission von Positronen: $^1_1\text{p} \longrightarrow ^1_0\text{n} + ^0_{+1}\text{e}^+$

γ -Strahlung: Elektromagnetische Strahlung

Halbwertszeit: $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$ (k = Zerfallskonstante)

Zerfallsreihen und Nuclidkarte:

- Nuclidkarte: Graphische Darstellung aller bekannten Nuklide
- Thoriumreihe: $^{232}_{90}\text{Th} \rightarrow ^{208}_{82}\text{Pb}$ ($4n$ Nukleonenzahl)
- Neptuniumreihe: $^{237}_{93}\text{Np} \rightarrow ^{209}_{83}\text{Bi}$ ($4n + 1$ Nukleonenzahl)
- Uran-Radiumreihe: $^{238}_{92}\text{U} \rightarrow ^{206}_{82}\text{Pb}$ ($4n + 2$ Nukleonenzahl)
- Actinium-Uranreihe: $^{235}_{92}\text{U} \rightarrow ^{207}_{82}\text{Pb}$ ($4n + 3$ Nukleonenzahl)

Kernreaktionen

radioaktiver Zerfall: spontane Kernreaktion (Elementumwandlung)

erzwungene Kernreaktion: Aufbau von Atomkernen durch Beschuss leichterer Kerne; $4^1_1\text{H} \longrightarrow ^4_2\text{He} + 2^0_{+1}\text{e}^+ + \text{Energie}$

Kernspaltung: OTTO HAHN, FRITZ STRASSMANN 1938
 $^{235}_{92}\text{U} + ^1_0\text{n} \longrightarrow ^{236}_{92}\text{U} \longrightarrow ^{92}_{36}\text{Kr} + ^{142}_{56}\text{Ba} + 2^1_0\text{n} + 200 \text{ MeV}$
 $^{235}_{92}\text{U} + ^1_0\text{n} \longrightarrow ^{236}_{92}\text{U} \longrightarrow ^{90}_{38}\text{Sr} + ^{143}_{54}\text{Xe} + 3^1_0\text{n} + 200 \text{ MeV}$

Kernfusion: Sonne (Wasserstoffbrennen)

$^2_1\text{H} + ^3_1\text{H} \longrightarrow ^4_2\text{He} + ^1_0\text{n}$

Brutto: $^6_3\text{LiD} \longrightarrow 2^4_2\text{He} + 22 \text{ MeV}$

Das Bohrsche Atommodell

FRAUNHOFER Linien: Jedes Element besitzt ein charakteristisches Linienspektrum, Fraunhofer Linien entstehen durch Resonanzabsorption der Gase auf der Sonnenoberfläche

Strahlungsfrei: $|F_C| = |F_Z|$ mit $F_Z = \frac{m_e \cdot v^2}{r}$ und $F_C = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$
 $\Rightarrow E_{\text{kin}} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \Rightarrow E_e = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}} = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} = f\left(\frac{1}{r}\right)$

BOHRsche Postulate: (1913)

1. Ein atomares System hat stationäre (nichtstrahlende) Zustände mit bestimmten diskreten Energiewerten E_n .
2. Das System kann seine Energie nur ändern, indem es von einem stationären Zustand in einen anderen übergeht. Dabei entsteht ein Photon der Energie: $\Delta E = h\nu = E_m - E_n$
3. Erlaubte Bahnen: $L = m_e \cdot v_e \cdot r = n \cdot \hbar$ mit $n \in \mathbb{N}$

BOHRsche Bahnen: $r = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} \cdot n^2$, $E_e = -\frac{m_e e^4}{8\pi\epsilon_0 \hbar^2} \frac{1}{n^2}$

Wasserstoffspektrum: $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_\infty \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$, $R_\infty = 109\,678 \text{ cm}^{-1}$
 $n = 1$ - LYMAN-Serie (Ultraviolett)
 $n = 2$ - BALMER-Serie (Visuell)
 $n = 3$ - PASCHEN-Serie (Visuell)
 $n = 4$ - BRACKETT-Serie (Infrarot)

Leistungen des Modells: Interpretation des Wasserstoffspektrums, Bahnradien, Energiezustände im Wasserstoffatom

Schwächen des Modells: Mehrelektronensysteme, chemische Bindungen nicht interpretierbar, magnetisches Moment nicht experimentell nachweisbar

Welle/Teilchen Dualismus

DAVISSON-GERMER-Experiment (1927): Beugungsbilder von Elektronen am Nickel-Einkristall (Welleneigenschaften)

Photoeffekt (1905): Photonennachweis (Teilcheneigenschaften)

DE BROGLIE: Materiewellen $\lambda = \frac{h}{p}$

Stehende Elektronenwelle: $n\lambda = 2\pi r$, $\lambda = \frac{h}{mv_e} \Rightarrow n\hbar = mv_e r$

HEISENBERG'sche Unschärferelation: $\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$

Orbital: Gestalt der Elektronenwolke, gibt den Raum an, in dem sich das Elektron mit 90% Wahrscheinlichkeit bewegt.

Quantenmechanisches Atommodell

Wellenfunktion: $\Psi_{n,\ell,m} = \mathbf{R}_{n,\ell}(r) \cdot Y_{\ell,m}(\vartheta, \varphi)$

SCHRÖDINGER-Gleichung: $\Delta\Psi + \frac{2m}{\hbar^2} \cdot \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \Psi = 0$

Quantenzahlen: n, ℓ, m

- Hauptquantenzahl n : bestimmt Energieniveaus und Größe des Orbitals, bezeichnet die Schalen, $n \in \mathbb{N}$
- Bahndrehimpulszahl ℓ : bestimmt räumliche Orbitalgestalt: $\ell < n \in \mathbb{N}$ mit Buchstaben s,p,d,f,g,... bezeichnet
- Magnetische Quantenzahl m_ℓ : beschreibt Orientierung des Orbitals im Raum, nimmt $2\ell + 1$ Werte an $-\ell, \dots, +\ell$

Maximale Schalenbesetzung: $2n^2$

PAULI-Prinzip: Ein Atom darf keine Elektronen (Fermionen) enthalten die in allen vier Quantenzahlen (n, ℓ, m_ℓ, m_s) übereinstimmen. Ein Orbital wird von maximal zwei Elektronen $m_s = \pm 1/2$ besetzt

HUND'sche-Regel: Prinzip der maximalen Spinmultiplizität. Entartete Orbitale einer Unterschale ℓ werden im Grundzustand so besetzt, dass der Gesamtspin S maximal wird.

Ordnungsprinzipien der Elemente

Niveaus unterschiedlicher Energie werden in Reihenfolge zunehmender Energie besetzt: 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 5s, ...

Halbbesetzte und vollständige gefüllte Schalen und Unterschalen sind energetisch besonders günstig: ${}_{24}\text{Cr} = [\text{Ar}] 4s^1 3d^5$

DÖBEREINER Triaden: (1819) Gruppen mit ähnlichen Eigenschaften: (Li, Na, K) $\Rightarrow \Delta M = 16,1 \text{ g mol}^{-1}$

Gesetz der Oktaven, JOHN NEWLANDS (1864): Wiederholender Zyklus von Eigenschaften mit jedem achten Element

Periodensystem, MENDELEJEV, MEYER (1869): Ordnung der Elemente nach wachsender Atommasse

MOSELEYS Gesetz (1913): $\frac{1}{\lambda} = \tilde{\nu} = \frac{3}{4} R_\infty (Z - 1)^2$

Die reziproke Wellenlänge der K_α -Röntgenlinie aller Elemente ist dem Quadrat der um eins verminderten Kernladungszahl Z proportional

Häufigkeit der Elemente:

Element	O	Si	Al	Fe	Ca	H	C
Erdkruste	49,5	25,7	7,5	4,7	3,4	0,9	0,08
Mensch	65,0	0,002	0,001	0,01	2,01	10,0	18,0

Periodische Eigenschaften der Elemente

Atomradien: in der Periode abnehmend, gruppenweise zunehmend

Ionenradien: Anionen sind größer, Kationen kleiner

Ionisierungsenergien E_{Ion} : in der Periode zunehmend, gruppenweise abnehmend; Kern durch innere Elektronen abgeschirmt, innerhalb der Periode steigt die effektive Kernladungszahl

Elektronegativität nach PAULING: Elektronegativitätswert $EN(\chi)$ Maß für das Bestreben eines Atoms, in einer kovalenten Bindung Elektronen an sich zu ziehen (Bindungsdissoziationsenergie). Definition: $EN(\text{F}) = 3,98$

Elektronegativität nach MULLIKEN: $\chi_M = \frac{E_{\text{Elek.aff.}} + E_{\text{Ion}}}{2}$

Elektronegativität nach ALLRED, ROCHOW: $EN \sim \frac{e^2 \cdot Z_{\text{eff}}}{r^2}$

2 Chemische Bindungen

Oktett-Regel (GILBERT NEWTON LEWIS, 1916): In Verbindungen hat jedes Atom das Bestreben durch gemeinsame Nutzung von Valenzelektronen über so viele Valenzelektronen zu verfügen wie das im Periodensystem folgende Edelgas. (gilt für die 1. Achterperiode streng)

Starke Bindungen ($100 - 500 \text{ kJ mol}^{-1}$):

Heteropolare Bdg. (Ionenbdg.) $\Delta EN \geq 2$

Homöopolare Bdg. (Atombdg., kovalent) $0 < \Delta EN < 2$, $EN > 2$

Metallbindung $\Delta EN \approx 0$, $EN < 1,5$

Schwache Bindungen ($< 100 \text{ kJ mol}^{-1}$):

koordinative Bindung (dative Bindung, Komplexbindung)

Wasserstoffbrückenbindungen

Van-der-Waals Kräfte, Hydrophobe Wechselwirkungen

Heteropolare / ionide Bindung

beruht auf elektrostatischer Anziehung: $E_C \sim \frac{Z_K Z_A e^2}{r_K + r_A}$

ungerichtete Bindung, führt zu Anordnungen höchster Symmetrie

besteht aus Ionenkristallen (Anionen, Kationen) die in periodischer Wiederkehr der Elementarzelle ein 3D Kristallgitter ausbilden, keine einzelnen Moleküle

Eigenschaften von Ionenkristallen:

- Festkörper mit hohen Schmelz- und Siedepunkten
- Härte mit geringer Kompressibilität, jedoch spröde
- geringe elektrische Leitfähigkeit im Festkörper
- gut in polaren Lösungsmitteln löslich, gelöst sehr gut elektrisch leitfähig

Koordinationszahl: Anzahl der nächsten Ionen im Kristall

Kristalle näherungsw. als Packung starrer Kugeln beschreibbar

Dichteste Kugelpackungen:

- Kubisch dichteste Packung: weich, 3 Schichten (ABC) \Rightarrow Kubisch flächenzentriertes Gitter
- Hexagonal dichteste Packung: spröde, 2 Schichten (ABA)

Formeleinheiten pro Elementarzelle (kleinste Wiederholungseinh.): im Inneren: 1, Flächenmitte: 1/2, Kante: 1/4, Ecke: 1/8

Raumerfüllungsgrade:

- Dichteste Packung: $R = \frac{V_{\text{Atome}}}{V_{\text{Zelle}}} = \frac{1}{6} \pi \sqrt{2} \approx 74\%$
- Nichtdichteste Packung: Kubisch innenzentriert, $R \approx 68\%$

Hohlräume der dichtesten Packung: Oktäeder und Tetraederlücken. Bei n Teilchen gibt es n Oktäederlücken und $2n$ Tetraederlücken

Ionenradien: abhängig von der Geometrie und somit von der Koordinationszahl, werden aus den Gleichgewichtsabständen der Ionen im Kristallgitter ermittelt

Mit wachsender Koordinationszahl vergrößern sich die repulsiven Kräfte der Elektronenhüllen, Ionenradius wächst

BRAGG'sches Gesetz: $n\lambda = 2d \sin \vartheta$ (Röntgenbeugung)

Radienquotientenregel: $r_{\text{Kation}}/r_{\text{Anion}}$

KOZ	Koordinat. Polyeder	Quotient r_K/r_A	Gittertyp	
			AB	AB ₂
4	Tetraeder	0,225-0,414	ZnS	β -Cristobalit SiO ₂
6	Oktaeder	0,414-0,732	NaCl	Rutil TiO
8	Würfel	0,732-1	CsCl	Fluorit CaF ₂

ZnS: Zinkblende (kubisch dichteste Packung, Tetraederlücken)

ZnS: Wurtzit (Hexagonal dichteste Packung, Tetraederlücken)

NaCl: Steinsalz (kubisch dichteste Packung, Okt.lücken)

NiAs: Nickelarsenid (Hexagonal dichteste Packung, Okt.lücken)

Metallbindung

Fast alle Metalle kristallisieren als hexagonal dichtestes (hdp), kubisch dichtestes, (kdp) oder kubisch raumzentriertes Gitter

Gleich große Bausteine: Geometrisch einfach, große KOZ

Allotropie: Element kommt im mehreren Strukturen (Modifikationen) vor: α -Fe (krz) $\xrightarrow{906^\circ\text{C}}$ γ -Fe (kdp) $\xrightarrow{1401^\circ\text{C}}$ δ -Fe (krz)

Duktilität: (Formbarkeit) abhängig von der Packung und Temp.

Eigenschaften von Metallen: $\Delta EN \approx 0$, $E_{\text{Ion}} < 10 \text{ eV}$

- elektr. Leitfähigkeit nimmt mit steigender Temperatur ab
- hohe thermische Leitfähigkeit, geringe Wärmekapazität
- metallischer Glanz, Intransparenz
- i.A. hohe Schmelz- und Siedepunkte, hohe Dichte, duktil

Elektronengasmodell (DRUDE, LORENTZ, 1900):

positive Atomrümpfe auf festen Gitterpositionen, delokalisiertes Elektronengasmodell

Legierungen: Stoffe aus einem Metall + (Nicht-)Metallen

- Substitutionslegierungen: ähnliche Radien, gleiche KOZ
z.B. Sterling Silber (92,5 % Ag, 7,5 % Cu)
- Einlagerungslegierungen/interstitielle Legierungen:
zweite Komponente in Lücken der Metallpackung
z.B. Kohlenstoffstahl (0,03 – 1,5 %) C
- Intermetallische Verbindungen: Gittertypen, die keinem der beiden Ausgangsstoffen entsprechen, z.B. Kupferlegierungen wie Messing (max. 40 % Zn) oder Bronze (max. 40 % Sn)
- Homogene Legier.: alle Bestandteile ineinander löslich (Au-Cu)
- Heterogene Legier.: teilweise Unlöslichkeit der Bestandteile
- Eigenschaften: kein definierter Schmelzpunkt (Ausnahme: Eutektika), sondern Schmelzintervall, Änderung physikalischer und chemischer Eigenschaften
- Beispiele: Amalgam (Hg-Legierung), Weißgold (Au-Pd, Au-Pt)

Bändermodell: Molekülorbitale bilden über den ganzen Kristall verschmierte Bänder

- Valenzband: höchste besetztes Elektronenenergieband am absoluten Nullpunkt
- Leitungsband: niedrigstes unbesetztes Elektronenband am Nullpunkt
- Metall: Valenz- und Leitungsband überlappen \Rightarrow leitfähig

kovalente/homöopolare Bindung

Beruhrt auf der Ausbildung gemeinsamer Elektronenpaare zwischen den Atomen \Rightarrow gerichtete Bindungen

GRIMM'scher Hydridverschiebungssatz (1925):

Atome nehmen durch Aufnahme von n Wasserstoffatomen die Eigenschaften der im Periodensystem um n Ordnungszahlen höheren Atome an (Valenz-Isoelektronisch). Diese Teilchen sind einander äquivalent (isolobal), da sie bindungsmäßig vergleichbar sind.

Valenzisoelektronisch: gleiche Valenzelektronenzahl (NO₂⁻, SO₂)

Isoelektronisch: gleiche Elektronenzahl (NO⁺, CN⁻)

Isoster: gleiche Elektronenzahl und Ladung (N₂, CO)

Formalladung: Differenz zwischen der positiven Kernladung und den Atom formal zugeteilten Elektronen. Die Bindungselektronen werden zu gleichen Teilen aufgeteilt. Keine echte Ladung!

Als energetisch günstigste Elektronenverteilung gilt die Struktur der wenigsten Formalladungen (Formalladungskriterium).

Koordinative/ dative Bindung: Bindungselektronen stammen nur von einem Bindungspartner. Beispiel: NH₃ + H⁺ \longrightarrow NH₄⁺

Ligand: Atom oder Molekül, welches sich über koordinative Bindung an ein zentrales Metall-Ion binden kann.

Hypervalente Atome: formale Aufweitung des Elektronenoktetts (Zentralatom formal > acht Elektronen): SO₃, SF₆, HClO₄, PF₅

Valenzbindungs-Theorie: Bei Annäherung von Atomen kommt es zur Orbitalüberlappung \Rightarrow gemeinsames Orbital, welches nach dem Pauli-Prinzip besetzt wird.

- σ -Bindung: Erhöhte Elektronendichte, rotationssymmetrisch zur Kernbindungsachse
- π -Bindung: orthogonal zur Kernverbindungsachse, Elektronendichte maximal oberhalb und unterhalb der Kernverbindungsachse, nicht rotationssymmetrisch (starr)

Hybridisierung: Linearkombination der grundlegenden Atomorbitale zu einem Hybridorbital.

- neue räumliche Orientierung mit Vorzugsrichtung, Hybridzustand am isolierten Atom nicht nachweisbar
- sp³-Hybridisierung: z.B. Methan CH₄ (tetraedisch)
Kohlenstoff Grundzustand (2s²2p²) zu 2s¹2p³ angeregt
Vier sp³ Hybridorbitale (drei p-Orbitale + ein s-Orbital)
Ausbildung von vier s(H)-sp³(C)- σ Bindungen
- sp²-Hybridisierung: z.B. Ethen C₂H₄ (trigonal-planar)
Bildung von drei sp² Hybridorbitalen + ein p_z-Orbital
Zweifachbindung: sp²(C)-sp²(C)- σ und p_z(C)-p_z(C)- π
- sp-Hybridisierung: z.B. Ethin C₂H₂ (linear)
Bildung von zwei sp² Hybridorbitalen + zwei p_z-Orbitale
Dreifachbindung: sp(C)-sp(C)- σ + 2 p(C)-p(C)- π Bindungen

Molekülorbitaltheorie: Gemeinsame Betrachtung der Atomorbitale aller Atome eines Moleküls \Rightarrow Addition/Subtraktion der Wellenfunktionen

- Nur Atomorbitale vergleichbarer Energie, gleichen Vorzeichens und gleicher Symmetrie bzgl. der Kernbindungsachse lassen sich kombinieren.
- $2n$ -Atomorbitale bilden n -bindende und n -antibindende MO
- Bindendes Molekülorbital: σ_s -MO (Addition)
- Antibindendes Molekülorbital: σ_s^* -MO (Subtraktion) mit Knotenebene, höhere Energie als σ_s -MO
- σ -MO und σ^* -MO: rotationssymm. zur Kernverbindungsachse
- π -MO und π^* -MO: Kernverbindungsachse in einer Knotenebene
- Nichtbindende Orbitale: keine Überlappung durch Symmetrieprobleme (nicht zur BO beitragend)

- Mit steigender effektiver Kernladungszahl nimmt Energieunterschied der Orbitale zu (oberhalb von N₂: E(σ-MO) < E(π-MO))
- **Bindungsordnung**: $BO = \frac{1}{2}(\sum \text{bind. } e^- - \sum \text{ant. bind. } e^-)$

Diamagnetismus: Induziertes Magnetfeld entgegengesetzt $\mu_r < 1$

Paramagnetismus: Magnetisierung folgt dem äußeren Feld $\mu_r > 1$

polarisierte Bindungen

Reale chemische Bindungen unterschiedlicher Atome immer abgestuft mit kovalenten und ionischen Anteilen.

Ausbildung von Partialladungen δ durch Polarisierung der Bindung \Rightarrow permanenter Dipol

Gesamtdipolmoment resultiert durch vektorielle Addition der Teilmomente, hochsymmetrische Moleküle besitzen kein permanentes Dipolmoment

Schwache Wechselwirkungen

Wasserstoffbrückenbindungen: in Wasserstoffhaltigen Verbindungen mit polarisierten kovalenten Bindungen und freien Elektronenpaaren

- Donor: elektronegativer, kovalent an Wasserstoff $\delta+$ gebunden
- Akzeptor: elektronegatives Atom $\delta-$
- elektrostatische Wechselwirkung, $E < 40 \text{ kJ mol}^{-1}$, meist linear
- Bindungsenergie: $E \approx 0,4 \text{ eV (H}_2\text{O)}$

Dichteanomalie des Wassers: Dichteanstieg im Bereich von 0–4 °C. Abbau der locker gebauten Eisstruktur verläuft schneller als übliche Dichterverringern durch Translation, Rotation und Schwingung der Moleküle

VAN-DER-WAALS Wechselwirkung: intermolekulare Kräfte zwischen unpolaren Molekülen durch induzierte Dipole durch fluktuierende Ladungen \Rightarrow Dispersionskräften

- Bindungsenergie: $E < 0,16 \text{ eV}$

Hydrophobe Wechselwirkungen: Tendenz zur Zusammenlagerung unpolare Moleküle (z.B. Fette, Seifen)

3 Phasen und Phasengleichgewichte

Phasenumwandlung

Fernordnung: periodische Wiederkehr der Nahordnung = kristallin

amorph: keine Fernordnung, nur Nahordnung

	Festkörper	Flüssigkeit	Gas
Kohäsionskräfte	groß	mittel	sehr gering
Strukturordnung	gering (Glas) hoch (Kristall)	gering	sehr gering

Heterogene Gleichgewichte

Mehrphasensystem: Ein Stoff verteilt sich auf mehrere Phasen, Vermischung aufgrund der ungerichteten Bewegung durch thermische Energie (Diffusion)

Ohne Änderung der äußeren Bedingungen keine Veränderung der Verteilung, durch aktiven Transport werden Stoffe entgegen eines Konzentrationsgefälles angereichert (Energieverbrauch) \Rightarrow Stofftrennung

Gesättigte/übersättigte Lösungen: (Phasen: solid/liquid)

- **Löslichkeit** $L = [A]_{\text{Lsg}}$: Konzentration des gelösten Stoffes in der gesättigten Lösung
- Dynamisches Phasengleichgewicht: Lösung \leftrightarrow Bodenkörper
- Gleichgewichtskonstante: $K = \frac{[A]_{\text{Lsg}}}{[A]_{\text{fest}}}$

Nernst'scher Verteilungssatz: (Phasen: liquid/liquid)

- Verteilung eines Stoffes A in zwei nicht mischbaren Flüssigk.
- Temperaturabh. Verteilungskoeffizient: $K_v = \frac{[A]_{\text{Oberphase}}}{[A]_{\text{Unterphase}}}$

Löslichkeit von Gasen: (Phasen: liquid/gaseous)

- **HENRY-DALTON'sches Gesetz**: Henry-Konstante $k_H = \frac{p_a}{c_a}$
- p_a -Partialdruck des Gases A
- c_a Konzentration des Gases A in der Flüssigkeit
- Temperaturabh.: höhere Temperatur \rightarrow geringere Löslichkeit

Zusammensetzung der Luft:

Gas	N ₂	O ₂	Ar	CO ₂	Ne	He
Vol-%	78,08	20,95	0,93	0,034	0,002	0,0005

Adsorption an Oberflächen (Phasen: l/s und g/s)

- Aufnahme gasförmiger oder gelöster Teilchen durch Anlagerung an die Oberfläche eines festen Stoffes (Adsorptionsmittel).
- **LANGMUIR'sche Adsorptionsisotherme**: Sättigungskurve, abhängig von der Größe der Oberfläche, Konzentration (Partialdruck), Temperatur

Diffusion: passiver Stofftransport entlang eines Konzentrationsgradienten. Beendet, wenn Konzentration ausgeglichen ist.

Dialyse: Trennung von hochmolekularen und niedermolekularen gelösten Stoffen mithilfe einer semipermeablen Membran

- Blutreinigung bei Niereninsuffizienz: Abtrennung niedermolekularer Stoffe (Salze, Harnstoff) aus dem Blut

Osmose: Diffusion durch eine für den gelösten Stoff nicht durchlässige, semipermeable Membran

Kolligative Eigenschaften: nur abhängig von der Teilchenzahl

- **Osmotischer Druck**: $p = \Pi = \frac{n}{V} \cdot RT$
- **Gefrierpunktniedrigung**: $\Delta T = E_g \cdot b$, E_g -kryoskop. Konst.
- **Siedepunkterhöhung**: $\Delta T = E_s \cdot b$, E_s -ebullioskop. Konst.
- b - Molalität (n des gelösten Stoffes pro kg Lösungsmittel)

Heterogene Gleichgewichte in Trennverfahren:

- **Destillation**: Trennung von Flüssigkeiten unterschiedlicher Siedepunkte, Anreicherung der niedriger siedenden Substanz in der Gasphase
- **Sublimation**: Feststofftrennung mit unterschiedl. Dampfdrücken
- **Lyophilisierung**: Gefriertrocknung
- **Kristallisation**: Trennung von Feststoffen über unterschiedliche Löslichkeiten
- **Chromatographie**: Substanzgemisch in flüssiger Form an feste Phase adsorbiert

4 Chemische Reaktion

Charakterisierung chemischer Reaktionen: Stöchiometrie, Reaktionsstyp, Energieumsatz, Geschwindigkeit, Beeinflussung

Chemische Thermodynamik

Systemarten: offen (Stoff- und Energieaustausch), geschlossen (Energieaustausch möglich), abgeschlossen

0. Hauptsatz der Thermodynamik: Sind zwei Systeme I und II jeweils im thermischen Gleichgewicht mit einem dritten System III, so sind sie auch miteinander im thermischen Gleichgewicht.

1. Hauptsatz der Thermodynamik: Für geschlossene Systeme existiert eine extensive Zustandsfunktion (innere Energie $U = U_{\text{Kern}} + U_{\text{chem.}} + U_{\text{therm.}}$), für die gilt: $dU = dW + dQ$

- Volumenarbeit: $W = -p \cdot \Delta V$
- Isochor: $\Delta V = 0 \Rightarrow \Delta Q_V = \Delta U$ (Reaktionsenergie)
- Isobar: $\Delta p = 0 \Rightarrow \Delta Q_p = \Delta U + p \cdot \Delta V =: \Delta H$ (Enthalpie)

Die Reaktionsenthalpie: $\Delta_r H$

- Kalorimetrische Bestimmung: $\Delta_r H = -\frac{c_p(\text{H}_2\text{O})m(\text{H}_2\text{O})\Delta T}{n_F}$
- $\Delta_r H > 0$ endotherm, $\Delta_r H < 0$ exotherm
- Änderung der Enthalpie: chemische Reaktion, Phasenänderung
- molare Standardbildungsenthalpie $\Delta_B H^0$: Enthalpieänderung bei der Bildung von Verbindungen aus den Elementen bei Standardbedingungen
- $\Delta_R H^0 = [\sum(\nu_X \cdot \Delta_B H^0)_{\text{Prod.}} - \sum(\nu_X \cdot \Delta_B H^0)_{\text{Edukte}}]$
- Bildungsenthalpie der Elemente = 0

Der Satz von Hess

- H ist eine Zustandsfunktion $\Rightarrow \Delta H$ unabh. vom Reaktionsweg
- Satz der konstanten Wärmesummen: ΔH hängt nur vom Anfangszustand und Endzustand des Systems ab und ist unabhängig vom Reaktionsweg
- Biologie: Es ist irrelevant, ob die Reaktion im Feuer stattfindet oder über enzymatische Prozesse über viele Stufen abläuft

Energiebilanz Für technische Prozesse ist die Kopplung exothermer und endothermer Prozesse bedeutsam

Wasserstoffgewinnung: Druckvergasung von Kohle

- $\text{C} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2$ $\Delta_B H^0 = -393 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Energie)
- $\text{C} + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \longrightarrow \text{CO} + \text{H}_2$ $\Delta_R H^0 = 131 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Reaktion)

Metallthermie (aluminothermisches Schweißen):

- $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2 \text{Al} \longrightarrow 2 \text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3$ $\Delta_R H^0 = -852 \text{ kJ mol}^{-1}$

2. Hauptsatz der Thermodynamik: Bei allen real ablaufenden Prozessen tritt eine Verringerung des in Form von Arbeit nutzbaren Teils der Energie auf (dissipative Prozesse).

3. Hauptsatz der Thermodynamik: Es ist nicht möglich ein System bis zum absoluten Nullpunkt $T = 0 \text{ K}$ abzukühlen ($\Delta S = 0$).

Entropie: Maß für die Unordnung eines Systems $\Delta S = \frac{Q_{\text{rev}}}{T}$

Natur: Minimierung der Enthalpie, Maximierung der Entropie

GIBBS-HELMHOLTZ-Gleichung: $\Delta_R G^0 = \Delta_R H^0 - T \cdot \Delta_R S^0$

$\Delta_R G^0 < 0$ exergonisch, $\Delta_R G^0 > 0$ endergonisch

Enthalpiegetriebene Reaktion: bei niedrigen Temperaturen freiwillig: $\Delta_r H < 0, \Delta_r S < 0$

Entropiegetriebene Reaktion: bei hohen Temperaturen freiwillig: $\Delta_r H > 0, \Delta_r S > 0$

Freie Reaktionsenthalpie, chemisches Gleichgewicht:

- Reaktion $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C} + \text{D}$
- $\Delta G = \Delta G^0 + R \cdot T \cdot \ln \frac{[\text{C}] \times [\text{D}]}{[\text{A}] \times [\text{B}]}$ im Gleichgewicht $\Delta G = 0$
- $\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln \frac{[\text{C}] \times [\text{D}]}{[\text{A}] \times [\text{B}]}$

Aktivierungsenergie

Energieverbrauch vor der Reaktion: Lösen von Bindungen, höherer Ordnungsgrad aufgrund räumlicher Nähe

Gesetz nach ARRHENIUS: $k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$

k = Geschwindigkeitskonstante, A = Aktionskonstante

ARRHENIUS Plot: $\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT}$ (E_A = Aktivierungsenergie)

Katalysatoren: erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit, setzt die Aktivierungsenergie herab, liegt nach der Reaktion unverändert vor

Chemisches Gleichgewicht

allgemeine chemische Reaktion: $\nu_A \text{A} + \nu_B \text{B} \rightleftharpoons \nu_C \text{C} + \nu_D \text{D}$

Dynamisches Gleichgewicht: $\Delta c = 0, c_{\text{Ed}} \neq c_{\text{Pr}} \neq 0$

$v_{\text{ges}} = 0, v_{\text{Hin}} = v_{\text{Rück}} \neq 0$

Massenwirkungsgesetz: $K = \frac{[\text{C}]^{\nu_C} \cdot [\text{D}]^{\nu_D}}{[\text{A}]^{\nu_A} \cdot [\text{B}]^{\nu_B}}$

Prinzip des kleinsten Zwangs: Prinzip nach LE CHATELIER und BRAUN: Wird auf ein sich im chemischen Gleichgewicht befindliches System ein Zwang ausgeübt (c, T, p, V), weicht das System dem Zwang so aus, dass es ihm entgegenwirkt.

- Konzentrationsabhängigkeit:

$c(\text{Ed}) \uparrow, c(\text{Pr}) \downarrow$ Hin-Reaktion begünstigt \rightleftharpoons
 $c(\text{Ed}) \downarrow, c(\text{Pr}) \uparrow$ Rück-Reaktion begünstigt \rightleftharpoons

- Temperaturabhängigkeit:

VAN'T HOFF'sche Reaktionsisobare $\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta_R H^0}{RT^2}$

Exotherme Reaktion ($\Delta_R H^0 < 0$): Temperaturerhöhung \rightleftharpoons
 Endotherme Reaktion ($\Delta_R H^0 > 0$): Temperaturerhöhung \rightleftharpoons

- Druckabhängigkeit/Volumenabhängigkeit:

VAN'T HOFF'sche Reaktionsisotherme $\frac{d(\ln K)}{dp} = \frac{\Delta_R V_m}{RT}$

Volumenverkleinerung ($\Delta_R V_m < 0$): Druckerhöhung \rightleftharpoons
 Volumenvergrößerung ($\Delta_R V_m > 0$): Druckerhöhung \rightleftharpoons

Reaktionskinetik

Reaktionsgeschwindigkeit: zeitliche Veränderung der Konzentration einer an der Reaktion ($\nu_A \text{A} + \nu_B \text{B} \longrightarrow \nu_C \text{C} + \nu_D \text{D}$) beteiligten Verbindung

$RG = v = -\frac{1}{\nu_A} \frac{d(A)}{dt} = -\frac{1}{\nu_B} \frac{d(B)}{dt} = \frac{1}{\nu_C} \frac{d(C)}{dt} = \frac{1}{\nu_D} \frac{d(D)}{dt}$

Reaktionsordnung: Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration: $-\frac{d(A)}{dt} = k[A]^n$ Reaktion n -ter Ordnung

- Reaktion 0. Ordnung: $[A] = [A]_0 - k \cdot t$

$k = -\frac{[A]_2 - [A]_1}{t_2 - t_1}$, Halbwertszeit: $t_{1/2} = \frac{0.5 \cdot [A]_0}{k}$

- Reaktion 1. Ordnung: $\ln[A] = \ln[A]_0 - k \cdot t$

$k = -\frac{\ln[A]_2 - \ln[A]_1}{t_2 - t_1}$, Halbwertszeit: $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$

- Reaktion 2. Ordnung: $1/[A] = 1/[A]_0 + k \cdot t$

$k = -\frac{1/[A]_2 - 1/[A]_1}{t_2 - t_1}$, Halbwertszeit: $t_{1/2} = \frac{1}{k \cdot [A]_0}$

5 Chemische Gleichgewichte

Elektrolyt-Gleichgewichte

Solvation: Attraktion oder Assoziation von Molekülen des Lösungsmittels mit Molekülen oder Ionen des gelösten Stoffes. (LM Wasser \Rightarrow Hydratation)

Hydratation von NaCl: $\text{NaCl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$

- Kation (Na^+) bildet mit H_2O einen Aquakomplex

- Anion (Cl^-) wechselwirkt mit H_2O über Ion-Dipol WW

Gitterenthalpie $\Delta_G H$ muss aufgebracht werden und Hydratationsenthalpie $\Delta_H H$ wird frei (gegenläufig).

Lösungsenthalpie: $\Delta_L H(\text{KA}) = \Delta_G H(\text{KA}) + \Delta_H H(\text{K}^+) + \Delta_H H(\text{A}^-)$

\Rightarrow Anwendung in Kältekompresen (NH_4NO_3) und Wärmekissen

Löslichkeit näherungsweise von der Enthalpie $\Delta_L H$ abhängig ($\Delta_L H < 0$ (endotherm): Löslichkeit steigt bei Erwärmung)

Hydrathülle verändert Größe der Ionen: $\text{Li}_{(\text{aq})}^+ > \text{Na}_{(\text{aq})}^+ > \text{K}_{(\text{aq})}^+$

Löslichkeitsprodukt: $K_L(\text{K}_m \text{A}_n) = [\text{K}^+]^m \cdot [\text{A}^-]^n \Rightarrow \text{p}K_L = -\lg K_L$

Fällungsreaktionen: dienen in der Analytik zum qualitativen oder quantitativen Nachweis bestimmter Ionen

Löslichkeit (Sättigungskonzentration): Konzentration eines gelösten Stoffes in seiner gesättigten Lösung.

$$\ell(A_m B_n) = \sqrt[m+n]{\frac{K_L(A_m B_n)}{m^m \cdot n^n}}$$

Medizinische Relevanz schwerlöslicher Salze:

Verbindung	Relevanz	Löslichkeit
BaSO ₄	Röntgenkontrastmittel	1,5 · 10 ⁻⁹ mol ² l ⁻²
CaC ₂ O ₄	Nierensteine	1,8 · 10 ⁻⁹ mol ² l ⁻²
Fluorapatit	Zähne	10 ⁻¹²¹ mol ² l ⁻²

Säure/Base Gleichgewichte

Phänomenologische Säure/Base Konzepte:

- R.Boyle: Säuren schmecken sauer, färben blauen Lackmus rot, Basen färben roten Lackmus blau, neutralisieren Säuren
- N.Lemery: Säuren (Basen): Teilchen mit Spitzen (Poren)
- A.Lavoisier: Säuren enthalten Sauerstoff
- H.Davy: Säuren enthalten Wasserstoff
- SVANTE ARRHENIUS: Elektrolyththeorie
Säuren dissoziieren in H₂O (H⁺-Ionen): HA ⇌ H⁺ + A⁻
Basen dissoziieren in H₂O (OH⁻-Ionen): MOH ⇌ M⁺ + OH⁻

Konzept nach Brønstedt:

- Säure: Protonendonator HCl → H⁺ + Cl⁻
- Base: Protonenakzeptor H⁺ + H₂O → H₃O⁺
- Protolyse: Protonenübergang HCl + H₂O → H₃O⁺ + Cl⁻
Säure-Base Reaktion (Protolyse) Einheit zweier korrespondierender Säure/Base-Paare (HCl/Cl⁻, H₃O⁺/H₂O)

Ampholyt: Stoffe, die je nach Reaktionspartner als Säure oder Base reagieren können. Beispiele: HSO₄⁻, HCO₃⁻, HS⁻, H₂O

Nomenklatur wichtiger Säuren:

Name	Formel	Anion	Anionenname
Salzsäure	HCl	Cl ⁻	Chlorid
Salpetersäure	HNO ₃	NO ₃ ⁻	Nitrat
Salpetrige Säure	HNO ₂	NO ₂ ⁻	Nitrit
Schwefelsäure	H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻	Hydrogensulfat
		SO ₄ ²⁻	Sulfat
Schweflige Säure	H ₂ SO ₃	HSO ₃ ⁻	Hydrogensulfit
		SO ₃ ²⁻	Sulfit
Schwefelwasserst.	H ₂ S	HS ⁻	Hydrogensulfid
		S ²⁻	Sulfid
Kohlensäure	H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻	Hydrogencarbonat
		CO ₃ ²⁻	Carbonat
Phosphorsäure	H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	Dihydrogenphosph.
		HPO ₄ ²⁻	Hydrogenphosphat
		PO ₄ ³⁻	Phosphat

Autoprotolyse von Wasser: H₂O + H₂O ⇌ H₃O⁺ + OH⁻

- Ionenprodukt: K_W = [H₃O⁺] · [OH⁻] = 10⁻¹⁴ mol² l⁻²
- Ionenexponent: pK_W = -lg K_W

pH-Wert Definition nach Sørensen: pH = -lg [H₃O⁺]

$$pOH = -lg [OH^-] \Rightarrow pH + pOH = 14$$

Neutralpunkt: [H₃O⁺] = [OH⁻] = √K_W ⇒ pH = 7

Stärke von Säuren: HA + H₂O ⇌ H₃O⁺ + A⁻

$$K = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{[HA] \cdot [H_2O]} \Rightarrow K_s = K \cdot [H_2O] = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{[HA]}$$

Stärke von Basen: B + H₂O ⇌ BH⁺ + OH⁻

$$K = \frac{[BH^+] \cdot [OH^-]}{[B] \cdot [H_2O]} \Rightarrow K_B = K \cdot [H_2O] = \frac{[BH^+] \cdot [OH^-]}{[B]}$$

$$pK_s = -lg K_s \text{ und } pK_B = -lg K_B$$

$$\Rightarrow pK_s + pK_B = pK_W = 14, \quad K_s \cdot K_B = K_W$$

Stärke von Protolyten:

Stärke	sehr stark	stark	mittel	schwach	sehr schw.
pK	< -1,74	-1,74-4	4-9	9-15,74	> 15,74

Nivellierender Effekt: In wässrigen Lösung dissoziieren starke Säuren (Basen) vollständig zu H₃O⁺-Ionen (OH⁻-Ionen). Da diese Ionen die stärksten Säuren bzw. Basen sind, ist der pH-Wert gleich.

$$\text{Protolysegrad: } \alpha_s = \frac{[H_3O^+]}{[HA]_0} = \frac{[A^-]}{[HA]_0}$$

$$\text{OSTWALD'sches Verdünnungsgesetz: } K_s = \frac{\alpha_s^2}{1 - \alpha_s} \cdot [HA]_0$$

pH-Wert Berechnung: HA + H₂O ⇌ H₃O⁺ + A⁻

- Starke Säure: ⇌ pH = -lg [HA]₀ pH = 14 + lg [B]₀
- schwache Säure: ⇌ pH = ½ (pK_s - lg [HA]₀)
pH = 14 - ½ (pK_B - lg [B]₀)

pH-Wert Bestimmung: pH-Meter oder Indikatoren

- HInd + H₂O ⇌ H₃O⁺ + Ind⁻ pH = pK_{Ind} - log₁₀ $\frac{[HInd]}{[Ind^-]}$
- Umschlagbereich: pH = pK_{Ind} ± 1

Säure/Base Titration: = Gehaltsbestimmung. Definierte Zugabe einer Base (Titrator) zu einer Säure unbekannter Konzentration (Titrand) oder umgekehrt. Ziel: Bestimmung der Stoffmengenkonzentration der Säure/Base.

- Am Äquivalenzpunkt (ÄP): n(Titrand) = n(Titrator)

$$\text{Titrationsgrad: } \tau = \frac{n(\text{Titrator})}{n(\text{Titrand})}$$

- Titration starke Säure mit starke Base (pH = 7) am ÄP
- Titration starke Säure mit schwacher Base (pH < 7) am ÄP
- Titration schwache Säure mit starker Base (pH > 7) am ÄP

Puffersysteme: Lösungen, die trotz Veränderung von [H₃O⁺] oder [OH⁻] den pH-Wert konstant halten.

- Bestandteile des Puffers binden H₃O⁺- oder OH⁻-Ionen. Beseht aus schwacher Säure + Alkalisalz
- H₃O⁺ + CH₃COO⁻ → CH₃COOH + H₂O
OH⁻ + CH₃COOH → CH₃COO⁻ + H₂O

$$\text{HENDERSON-HASSELBACH-Gleichung: } pH = pK_s + lg \frac{[Salz]}{[Säure]}$$

pH-Optimum und Pufferbereich: pH = pK_s ± 1

$$\text{Pufferkapazität: } \beta = \frac{d[Säure]}{dpH} = \frac{d[Base]}{dpH}$$

Redox-Gleichgewichte

Redoxreaktionen: Reaktion mit Elektronenübergang

- Elektronenabgabe: Oxidation (Reduktionsmittel)
- Elektronenaufnahme: Reduktion (oxidationsmittel)

Oxidationszahlen: folgen den Elektronegativitäten

- Elemente: Oxidationszahl = 0, Ionen: OZ = Ladungszahl
- Moleküle: Summe der OZ = 0
- Fluor in Verbindungen: OZ = -1
- Wasserstoff: +1 (außer Hydride)
- Sauerstoff: -2 (außer Peroxide, Fluoride)

Galvanische Elemente: Das DANIELL-Element

- Zn + Cu²⁺ → Zn²⁺ + Cu (zwei Elektroden)
- Zinkstab in ZnSO₄-Lösung (Anode, Oxidation)
- Kupferstab in CuSO₄-Lösung (Kathode, Reduktion)

- Ladungsausgleich durch Diaphragma oder Salzbrücke
- Stromfluss von Anode zur Kathode ($\Delta E = 1,1 \text{ V}$)

Normalpotential: Halbzellenpotential nicht separat messbar. Relative Potentiale gegen Standardwasserstoffelektrode: $E_0 = 0 \text{ V}$

- $2 \text{ H}_2\text{O} + \text{H}_2 \longrightarrow 2 \text{ H}_3\text{O}^+ + 2 \text{ e}^-$
- Standardpotential der Elemente bilden elektrochemische Spannungsreihe, positive Werte \Rightarrow edler Charakter, negative Werte \Rightarrow unedler Charakter

NERNST'sche Gleichung:

- Potentiale von Halbzellen abseits von Standardbedingungen
- $E = E_0 + \frac{RT}{n \cdot F} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$
- Alle Redoxprozesse mit H_3O^+ sind pH-Wert abhängig
Bei pH = 7 ist das Potential der Normalwasserstoffelektrode um 0,42 V geringer als unter Standardbedingungen (pH = 0)

Elektrolyse: Erzwungen $\text{Zn}^{2+} + \text{Cu} \longrightarrow \text{Zn} + \text{Cu}^{2+}$

- Umkehrung der Vorgänge im galvanischen Element
- Zersetzungsspannung: Mindestspannung zum Ablaufen der Elektrolyse: $U_{\text{Zers.}} > \Delta E$ (EMK im Gleichgewicht)

Faraday'sche Gesetze:

- 1. FARADAY'sches Gesetz: Bei Stromdurchgang durch einen Elektrolyten gilt: $n \propto I \cdot t =$ Elektrizitätsmenge
- 2. FARADAY'sches Gesetz: Die von der gleichen Ladung $I \cdot t$ umgesetzten Stoffmengen n verhalten sich invers proportional zur erforderlichen Zahl an Elementarladungen z : $\frac{n_1}{n_2} = \frac{z_2}{z_1}$
- $I \cdot t = e \cdot N_A \cdot n = F \cdot n$ mit $F \approx 96485 \text{ C mol}^{-1}$
- Mehrwertige Ionen: $n = \frac{m}{M} = \frac{I \cdot t}{F \cdot z}$

Klassifikation galvanischer Elemente

Primärelemente: Batterien (nicht aufladbar)

- Alkali-Manganbatterie: (alkalische Batterie)
Kathode: $2 \text{ MnO}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ e}^- \longrightarrow 2 \text{ MnO}(\text{OH}) + 2 \text{ OH}^- (\text{aq})$
Anode: $\text{Zn}(\text{s}) + \text{OH}^- (\text{aq}) \longrightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 + 2 \text{ e}^-$

Sekundärelemente: Akkumulatoren (aufladbar)

- Bleiakkumulator:
Kathode: $\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4 \text{ H}_3\text{O}^+ + 2 \text{ e}^- \longrightarrow \text{PbSO}_4 + 6 \text{ H}_2\text{O}$
Anode: $\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} \longrightarrow \text{PbSO}_4 + 2 \text{ e}^-$
- Lithiumionen-Akkumulator
Kathode: $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 + x \text{ Li}^+ + x \text{ e}^- \longrightarrow \text{LiCoO}_2$
Anode: $\text{Li}_x \text{ C}_n(\text{s}) \longrightarrow n \text{ C}(\text{s}) + x \text{ Li}^+ + x \text{ e}^-$
- Redox-Flow-Batterie (RFB) = Akkumulator
Speicherung elektrischer Energie in gelösten Elektrolyten. Zirkulation in getrennten Kreisläufen (Reduktion bzw. Oxidation des Elektrolyten setzt Energie frei)

6 VIII. Hauptgruppe - Edelgase

Gruppeneigenschaften

Vorkommen:

- Helium zu 8% in Erdgas enthalten
- Ne, Ar, Kr, Xe als Nebenprodukt bei der fraktionierten Destillation von Luft
- Rn: Zwischenprodukt radioaktiver Zerfallsreihen

Eigenschaften:

- Höchste Ionisierungsenergien einer Periode
- Extrem niedrige Schmelz und Siedepunkte

Edelgasverbindungen:

- Für Helium und Neon keine Verbindungen bekannt
- $\text{Xe} + 3 \text{ F}_2 \longrightarrow \text{XeF}_6$ (kristallin)
 $\text{XeF}_6 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{XeOF}_4 + 2 \text{ HF}$

Das VSEPR-Modell

Valence Shell Electron Pair Repulsion (GILLESPIE und NYHOLM)

Bindende und nichtbindende (freie) Elektronenpaare versuchen sich wegen ihrer gegenseitigen Abstoßung möglichst weit voneinander zu entfernen

Abstoßungskraft einer Einfachbindung ist kleiner als eines freien Elektronenpaares

Abstoßungskraft einer ZL (Zentralatom-Ligand) Bindung verringert sich mit wachsendem ΔEN

Molekülstrukturen:

- AX_2 -Struktur: linear
- AX_3 -Struktur: Trigonal planar, AX_2E_1 : gewinkelt
- AX_4 -Struktur: Tetraedisch, AX_3E_1 : Trigonal pyramidal, AX_2E_2 : gewinkelt
- AX_5 -Struktur: Trigonal pyramidal, AX_4E_1 : wippenförmig, AX_3E_2 : T-förmig, AX_2E_3 : linear
- AX_6 -Struktur: oktaedrisch, AX_5E_1 : quadrat. pyramidal, AX_4E_2 : planar quadr., AX_3E_3 : T-förmig, AX_2E_4 : linear

Mehrfachbindungen beanspruchen mehr Raum als Einfachbindungen (verringern deren Bindungswinkel)

Bei mehreren Doppelbindungen, ist ihr Bindungswinkel der größte

Elektronegativerer Substituenten ziehen bindende Elektronenpaare stärker an und vermindern deren Raumbedarf (Abnahme des Valenzwinkels mit steigender EN: $\xi_F > \xi_{\text{Cl}} > \xi_{\text{Br}} > \xi_I$)

Bei gleichen Substituenten aber abnehmender EN des Zentralatoms, nehmen die freien Elektronenpaare mehr Raum ein (geringerer Valenzwinkel)

7 Wasserstoff

Vorkommen: gebunden in Wasser, organischer Materie, elementar in Vulkanen

Eigenschaften:

- Sonderstellung der ersten Hauptgruppe (nur ein Außenelektron)
- in Verbindungen kovalent gebunden
- Mischelement: 3 Isotope (^1H , ^2H Deuterium, ^3H Tritium)
- geruchloses, farbloses, brennbares Gas
- geringste Dichte ($\rho = 0,0708 \text{ g cm}^{-3}$) \Rightarrow hohe Auftriebskraft
- größte Diffusionsgeschwindigkeit, Wärmeleitfähigkeit aller Gase
- sehr große Verbrennungswärme (-572 kJ mol^{-1})
 \Rightarrow Autogenes Schweißen

Synthese:

- Steam Reforming: $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO} + 3 \text{ H}_2$
- Partielle Oxidation: $2 \text{ C}_n \text{ H}_{2n+2} + n \text{ O}_2 \longrightarrow 2 n \text{ CO} + 2 (n_1^+) \text{ H}_2$
- KVAERNER-Verfahren: $\text{C}_n \text{ H}_m + \text{Energie} \longrightarrow n \text{ C} + m/2 \text{ H}_2$
- Wassergas-Synthes/Kohlevergasung: $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO} + \text{H}_2$
- Elektrolyse (z.B. Chlor-Alkali, Wasser)
- Synthese im Labor:
unedle Metalle + Säure: $\text{Zn} + 2 \text{ H}^+ \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2$
unedle Metalle + Wasser: $2 \text{ Na} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{ NaOH} + \text{H}_2$
unedles Metall + Base: $\text{Al} + \text{OH}^- + 3 \text{ H}_2\text{O} \longrightarrow [\text{Al}(\text{OH})_4]^- + \frac{3}{2} \text{ H}_2$

Wasserstoffverbindungen:

- Salzartige Verbindungen (Hydride): Ionenverbindungen mit H^- -Ionen und elektropositiven Metallen, z.B. NaH , CaH_2
- Einlagerungsverbindungen: nicht stöchiometrisch, Wasserstoff besetzt Tetraeder-/ Oktaederlücken von Elementen der 3.-5. Nebengruppe, elektrisch leitend
- Kovalente Bindung: Wasser, Kohlenwasserstoffe, Halogenwasserstoffe

8 I. HG Alkalimetalle

Gruppeneigenschaften

- $ns^1 np^0$ Bildung einwertiger Ionen, Vorkommen nur als Salze, nicht gediegen (nicht in elementarer Form in der Natur vorkommend)
- Beispiele: NaCl (Steinsalz), Na_2CO_3 (Soda), $NaNO_3$ (Chilesalpeter), KCl (Sylvin), K_2CO_3 Pottasche, KNO_3 (Kalisalpeter)
- sehr niedrige Ionisierungsenergien ($Li > Na > K > Rb > Cs$)
- jeweils größter Atomradius der Periode, in der Gruppe steigend
- Gewinnung durch Schmelzflusselektrolyse der Salze
- metallisch glänzende, weiche Leichtmetalle, sehr reaktiv (Oxidation an der Luft, Knallgasbildung in Wasser)

Gewinnung (Natrium)

Schmelzflusselektrolyse von NaCl (Smp. 801 °C) \Rightarrow eutektisches Gemisch zur Senkung der Schmelztemperatur

- Eutektikum 580 °C: $CaCl_2$ (49 %), $BaCl_2$ (31 %), NaCl (20 %)
- Eisenkathode: $2 Na^+ + 2 e^- \longrightarrow 2 Na(l)$
- Kohlenstoffanode: $2 Cl^- \longrightarrow Cl_2(g) + 2 e^-$
- Eisenabschirmung zum trennen von Natrium und Chlorgas

Verwendung

Reduktionsmittel: elementar, metallorganische Verbindungen

Soda-Herstellung (Na_2CO_3): Solvay Verfahren

Bruttogleichung: $2 NaCl + CaCO_3 \longrightarrow Na_2CO_3 + CaCl_2$

Düngemittel: KCl, KNO_3 , K_2SO_4

Salpeterkonvertierung: $KCl + NaNO_3 \rightleftharpoons KNO_3 + NaCl$

Chloralkalielektrolyse (Herstellung von NaOH, Cl_2 , H_2)

Diaphragmaverfahren:

- Diaphragma: poröse Trennwand aus Asbest oder Teflon (permeable für Anionen und Kationen)
- Anode (Ti/RuO₂): $2 Cl^-(aq) \longrightarrow Cl_2(g) + 2 e^-$
- Kathode (Stahl): $H_3O^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow OH^-(aq) H_2(g)$
- Bildung von 12-15 % konzentrierten NaOH im Kathodenraum
- Gewinnung der Natronlauge: Eindampfen + Salzabtrennung

Membranverfahren:

- Gleiches Verfahren wie mit Diaphragma
- Membran: Kationenauschmembran (anionenundurchlässig)
- 30-33 %ige Natronlauge (weniger mit NaOH verunreinigt), da OH^- und Cl^- nicht in Kathodenraum gelangen können

Amalgamverfahren:

- Anode (Titan): $2 Cl^-(aq) \longrightarrow Cl_2(g) + 2 e^-$
- Kathode (Quecksilber): $Na^+(aq) + e^- \longrightarrow Na$
- Na löst sich im Hg als Natriumamalgam: $Na + Hg \longrightarrow NaHg$
- Zersetzung durch Graphit-Katalyse:
 $NaHg + H_2O \longrightarrow Na^+ + OH^- + \frac{1}{2} H_2 + Hg$

Reaktion der Alkalimetalle mit Sauerstoff

Oxid: $4 Li + O_2 \longrightarrow 2 Li_2O$ Peroxid: $2 Na + O_2 \longrightarrow Na_2O_2$
Hyperoxid: $K + O_2 \longrightarrow KO_2$

$Na_2O_2 + 2 H_2O \longrightarrow H_2O_2 + 2 NaOH$ (gekühlt)
 $Na_2O_2 + H_2O \longrightarrow 2 NaOH + \frac{1}{2} O_2$ (ungekühlt)

$M_2O(M = K, Rb, Cs): M_2O_2 + 2 M \longrightarrow 2 M_2O$

Sauerstoffquelle in Atemschutzgeräten (U-Boote, Raumfahrt)
 $4 KO_2 + 2 CO_2 \longrightarrow 2 K_2CO_3 + 3 O_2$ (Chemikalsauerstoff)

Schrägbeziehung im Periodensystem der Elemente

Ähnliche Eigenschaften: Li-Mg, Be-Al, B-Si, C-P

Zunahme des Kationenradius durch zunehmende Ladung (bedingt Kontraktion) kompensiert
 \Rightarrow Ähnliche Ladungsdichten bedingen ähnliche Eigenschaften

Li, Mg bilden Oxide (Li_2O , MgO) & stabile Nitride (Li_3N , Mg_3N_2), Li_2CO_3 , $MgCO_3$ sind thermisch labil, Phosphate und Carbonate sind schwerlöslich

9 II. HG Erdalkalimetalle

Gruppeneigenschaften

- $ns^2 np^0$ Bildung zweiwertiger Ionen, salzartig
- Beispiele: $CaCO_3$ (Kalk, Kreide), $MgCa(CO_3)_2$ (Dolomit), $CaSO_4$ (Anhydrit), $CaSO_4 \cdot 2 H_2O$ (Gips), CaF_2 (Flußspat), $BaSO_4$ (Schwerspat)
- äußerst elektropositiv ($Be > Mg > Ca > Sr > Ba > Ra$)
- Verhältnis Ladung/Radius viel größer als bei Alkalimetallen

Verbindungen

- Tendenz zur Komplexbildung ($BeCl_2$)_∞ polymer
- starke Reduktionsmittel: "Heater Meals"
- Brandkalk, Löschkalk: $CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2 \xrightarrow{+ H_2O} Ca(OH)_2$
- Kesselstein ($CaCO_3$), Stalagmiten und Stalaktiten ($Ca(HCO_3)_2$)
- Gips: $CaSO_4 \cdot 2 H_2O \longrightarrow CaSO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O + \frac{3}{2} H_2O$

10 III. HG Triele (Erdmetalle)

Gruppeneigenschaften

- $ns^2 np^1$ Bildung ionischer oder kovalenter Bindungen
- Beispiele: $Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$ (Borax), $Na_2B_4O_7 \cdot 4 H_2O$ (Kernit), $AlO(OH)$ (Bauxit), Alumosilicate: Gneis, Ton, Granit
- Bor: Sonderstellung (Schrägbeziehung), kein Metall, immer kovalent gebunden

Bor und Verbindungen Synthese: $2 BCl_2 + 3 H_2 \longrightarrow 2 B + 6 HCl$

Verwendung:

- Kristallin: Halbleitertechnik: Dotierungsmittel
- Borverbindungen: Schleif-, Schneidewerkzeuge, Bremsbeläger, Panzerungen, schussichere Westen
- (Per-)Borate: Waschmittel, Bleichmittel, Dünger

Mehrzentrenbindungen: kovalente Bndg. dreier Bindungspartner

Borane: Homologe Reihen der Form $B_n H_{n+4}$, $B_n H_{n+6}$, $B_n H_{n+8}$

Bor-Sauerstoff Verbindungen: Borsäure H_3BO_3 und Boroxid B_2O_3

Bor-Stickstoff Verbindungen: B-N isoelektronisch zu C-C

Bornitrid: $B_2O_3 + 2 NH_3 \longrightarrow 2 BN + 3 H_2O$

Borazin: $B_3H_6N_3$ (Anorganisches Benzol)

Aluminium und Verbindungen

Vorkommen: Feldspat $K[AlSi_3O_8]$, Korund Al_2O_3 , Bauxit $Al(OH)_3$

Konstruktionswerkstoff (leicht, hohe Festigkeit), guter elektr. und thermischer Leiter, Verpackungsmaterial (Barriere gegen O_2)

Schmelzflusselektrolyse von Al_2O_3 und $Na_2[AlF_6]$ (Gewinnung)

- Bayer Verf.: Bauxit + NaOH $\longrightarrow Na^+(aq) + [Al(OH)_4]^-(aq)$
Eisen-Verunreinigungen abtrennen durch Kristallisierung und Erhitzung in Drehrohröfen: $2 Al(OH)_3 \longrightarrow Al_2O_3$
- Schmelze (Kryolith-Aluminiumoxid): $Al_2O_3 \rightleftharpoons 2 Al^{3+} + 3 O^{2-}$
- Anode (Graphitelektrode): $3 C + 6 O^{2-} \longrightarrow 3 CO_2 + 12 e^-$
- Kathode (Graphit): $2 Al^{3+} + 6 e^- \longrightarrow 2 Al$