

Übungsstunde 3

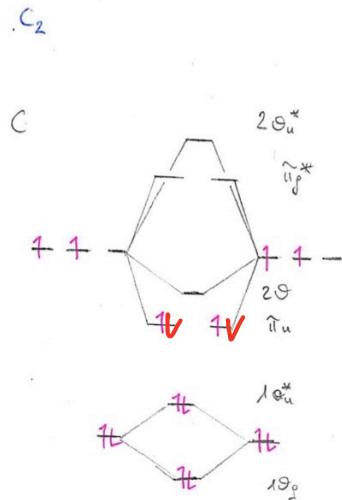
0.0 Meme



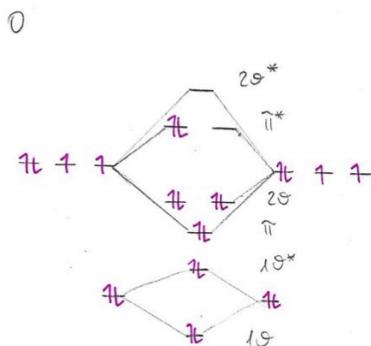
1.0 Prüfungsaufgabe

- Zeichen Sie die MO-Schemata für die Moleküle C₂ und O₂ (Singulett-Sauerstoff)
- Bestimme die Bindungsordnung und das magnetische Verhalten beider Teilchen.

c) N_2 -Schema



$^1\text{O}_2$ (Singulett-Sauerstoff)



d)

Bindungsordnung

polar/diamagnetisch

C_2
x 2

pol. auf

$^1\text{O}_2$ (Singulett)
2

diamag.

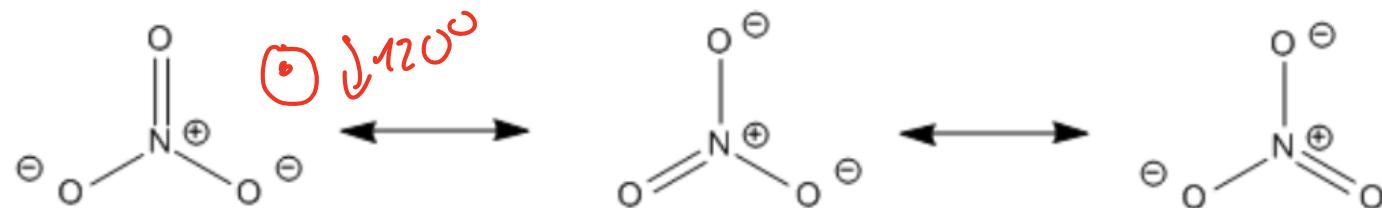
2.0 Nachbesprechung

2.1 Mesomere und Symmetrien des Nitrat-Ion



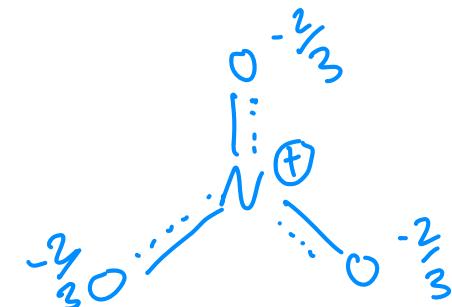
- Wo ist die C₃-Achse, und was sind die andren Symmetrie-Elemente

1.



- $E, C_3, 3 \sigma_v, \sigma_h, 3 C_2, S_3$

der



2.2 Unterschied Zwischen ungepaarter Elektronen und Nichtbindende Elektronen

- Ungepaarte Elektronen sind Elektronen die im MO- alleine sind, also zum Spin des beitragen.
- Nichtbindende Elektronen sind Elektronen, die an keiner Bindung beteiligt sind, diese befinden sich in lone pairs

2.3 Symmetrie Elemente an BF₃ zu BCLF₂

- hier findet ihr eine super visualisierung der Symmetrie Elemente sowie der Punktgruppen:
 - <https://symotter.org/gallery>
- σ_h , σ_v oder doch σ_d ?

7. BF₃: E, C₃, C₂ (3×), σ_h , σ_v (3×), S₃

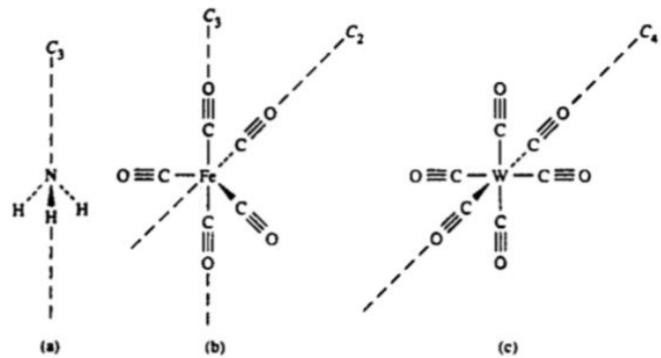
- a) verliert C₃, 2×C₂, σ_h , 1× σ_v , S₃
- b) verliert C₂, 2× σ_v
- c) kein

2.3.1 Zusammenfassung Symmetrie Elemente

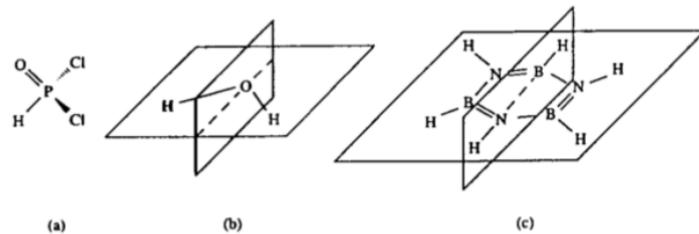
- Spiegelebene (σ): Spiegelung an einer Spiegelebene.
 - σ_h : senkrecht zur höchsten Drehachse
 - σ_v : enthält die höchste Drehachse
 - σ_d : ist weder noch, irgendwas dazwischen
- Inversionszentrum (i): Symmetrisch im Bezug auf das Inversionszentrum, Punktsymmetrisch
- n-zählige Drehachse (C_n): Drehung um $\frac{360^\circ}{n}$ mit $n \in [2, 3, 4, 5, 6]$
- Identität (E): "Macht nichts" ↳ weil es keine Zug
- Drehspiegelachse (S_n): Drehung um $\frac{360^\circ}{n}$ gefolgt von einer Spiegelung an eine Ebene senkrecht zur Drehachse
- Manche Operationen sind gleich, z.B. $S_1 = \sigma$

2.3.2 Bsp

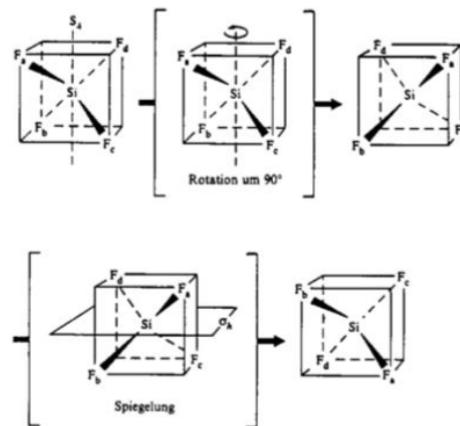
Drehachse (C_n)



Die Spiegelebene (σ)



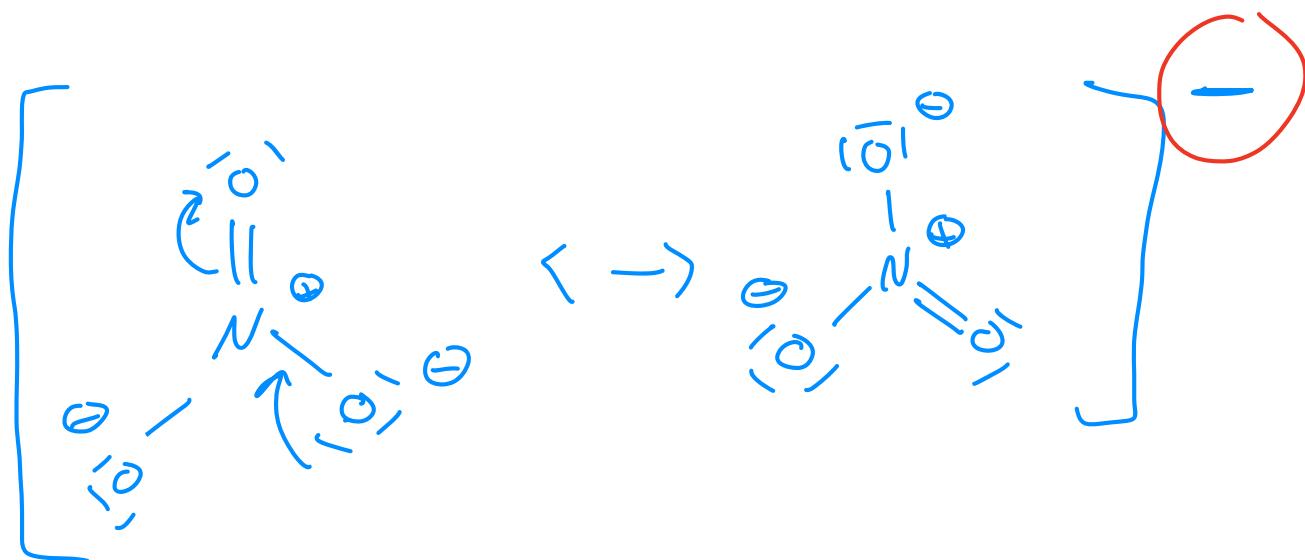
Drehspiegelung (S_n)



2.4 Komplexladung und Resonanz am Nitrat-Ion



- Wie mache ich es richtig?



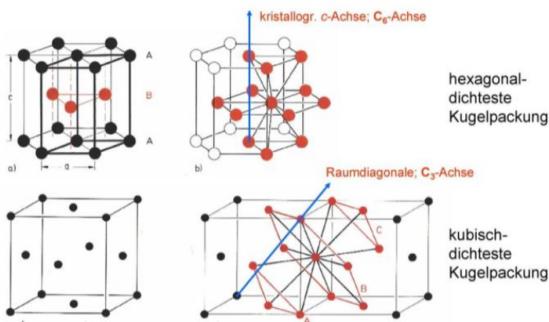
3.0 Kugelpackungen

3.1 Eine Einführung

- Ihr müsste die Gitter beim Namen kennen, dafür empfehle ich das Anki auf meiner Homepage
- Meist bekommt ihr ein Bild des Gitters und müsst dazu die KZ eines Elements im Gitter angeben
- Ausserdem: Inhalt berechnen, Oktaeder/Tetraederlücken bestimmen, Packungsdichte berechnen
- Koordinationszahl: Anzahl Atome mit dem gleichen kleinsten Abstand zum Zentralatom

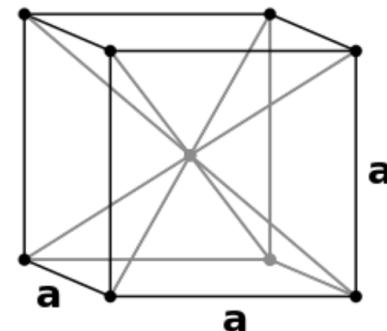
3.1.1

Kubisch Flächenzentriert,
hexagonal dichteste Packung &
kubisch dichteste Packung



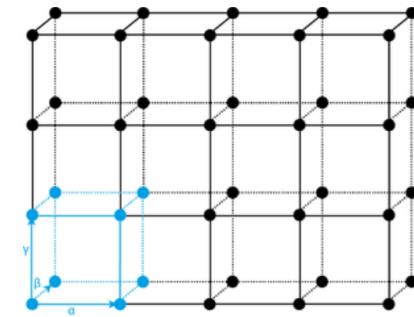
Koordinationszahl = 12

Kubisch Innenzentriert &
Kubisch raumzentriert



Koordinationszahl = 8
8+6 ist auch ok

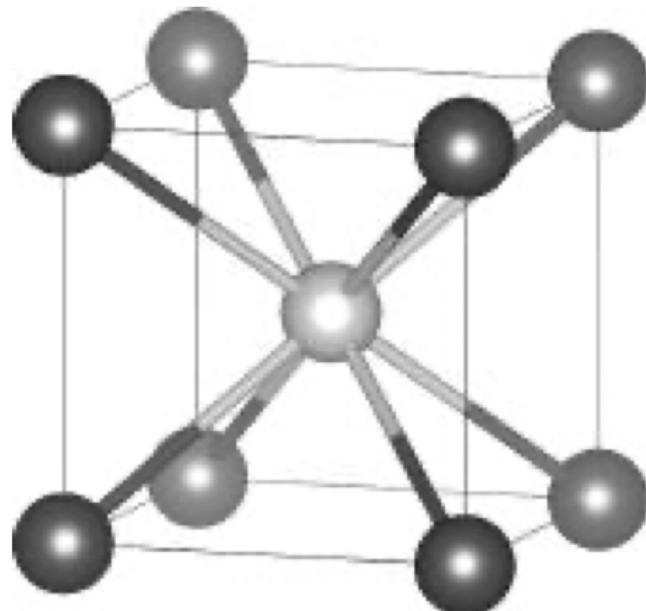
Kubisch primitiv



Koordinationszahl = 6
Fehler in Zsf. Markus Böcker!

3.2 Elementarzelle

- Ist die kleinste sich wiederholende Einheit, aus der man das Gitter erzeugen kann.
- Bezieht sich nur auf Atome in der Zelle



3.2 Vorhersagen der Packung

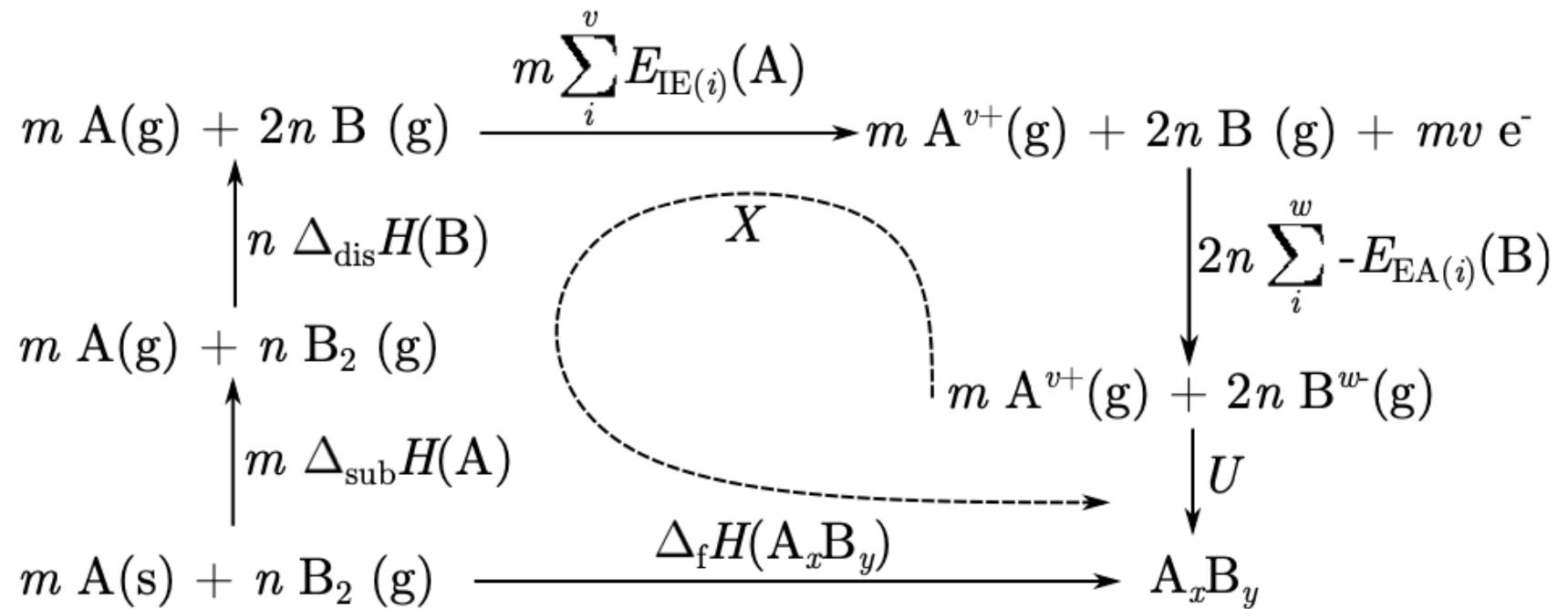
- $\frac{r_{Kation}}{r_{anion}}$ Abhängig von diesem Verhältnis sind bestimmte Gitter energetisch besser für die Struktur
- CsCl / CaF₂ > 0.73
- NaCl / TiO₂: 0.73-0.41
- ZnS (Zinkblende & Wurzit): 0.41-0.23
- SiO₂: hat kein Radianen Verhältnis

3.3 Kräfte im Gitter

- Coulomb Energie $E_C = AN_A \frac{Z^+ Z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 d_0}$
 - A: Madelung Konstante, N_A Avogadro Konstante, Z^+, Z^- Ladungen der Ionen
 - e Elementarladung, d_0 Abstand zwei entgegengesetzt geladener Ionen
- London'sche Dispersionsenergie E_D : Energie aus anziehenden Van-der-Waals-Kräften
- Repulsive Wechselwirkung $E_R = \frac{B}{d_0^n}$
 - Stoffspezifische Konstante B und Born-Exponent n müssen gegeben sein
- Nullpunktsenergie E_0 : Die aus dem quantenmechanischen Harmonischen Oszillator abgeleitete Nullpunktsenergie ist bei ionischen Verbindungen vernachlässigbar.
- Gitterenergie $U = E_C + E_D + E_R + E_0 \approx E_C + E_R$

3.4 Haber-Born-Kreisprozess

$$U = X = 2n \sum_i^w E_{EA(i)}(B) - m \sum_i^v E_{IE(i)}(A) - n\Delta_{\text{dis}}H(B) - m\Delta_{\text{sub}}H(A) + \Delta_f H(A_x B_y)$$



3.4.1 Bsp

- Bestimme die Gitterenergie für ein Mol NaCl, via Born-Haber-Kreisprozess

Nützliche Werte und Konstanten [2, 8]:

Avogadro-Konstante	N_A	$= 6.022\ 14 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Madelung-Konstante	A	$= 1.748$
Elektrische Feldkonstante	ϵ_0	$= 8.854\ 18 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{N}^{-1} \text{m}^{-2}$
Elementarladung	e	$= 1.602\ 17 \times 10^{-19} \text{ C}$
Gleichgewichtsabstand	d_0	$= 2.8201 \text{ \AA}$
1. Ionisierungsenergie Na	$E_{\text{IE}(1),\text{Na}}$	$= 5.139\ 08 \text{ eV}$
2. Ionisierungsenergie Na	$E_{\text{IE}(2),\text{Na}}$	$= 47.2864 \text{ eV}$
1. Ionisierungsenergie Cl	$E_{\text{IE}(1),\text{Cl}}$	$= 12.967\ 64 \text{ eV}$
2. Ionisierungsenergie Cl	$E_{\text{IE}(2),\text{Cl}}$	$= 23.814 \text{ eV}$
Elektronenaffinität Na	$E_{\text{EA},\text{Na}}$	$= 0.547\ 926 \text{ eV}$
Elektronenaffinität Cl	$E_{\text{EA},\text{Cl}}$	$= 3.612\ 72 \text{ eV}$
Dissoziationsenthalpie Cl_2	$\Delta_{\text{dis}}H(\text{Cl}_2)$	$= 242 \text{ kJ mol}^{-1}$
Sublimationsenthalpie Na	$\Delta_{\text{sub}}H(\text{Na})$	$= 109 \text{ kJ mol}^{-1}$
Standardbildungsenthalpie NaCl	$\Delta_fH(\text{NaCl})$	$= -410.9 \text{ kJ mol}^{-1}$

- b) Bestimmen Sie die Gitterenergie für ein Mol NaCl via Born-Haber-Kreisprozess

Lösung

Werte die wir tatsächlich brauchen:

1. Ionisierungsenergie Na	$E_{IE(1),Na} = 495\ 843.7\ J\ mol^{-1}$
Elektronenaffinität Cl	$E_{EA,Cl} = 348\ 573\ J\ mol^{-1}$
Dissoziationsenthalpie Cl_2	$\Delta_{dis}H(\text{Cl}_2) = 242\ 000\ J\ mol^{-1}$
Sublimationsenthalpie Na	$\Delta_{sub}H(\text{Na}) = 109\ 000\ J\ mol^{-1}$
Standardbildungsenthalpie NaCl	$\Delta_fH(\text{NaCl}) = -410\ 900\ J\ mol^{-1}$

Kreisprozess:

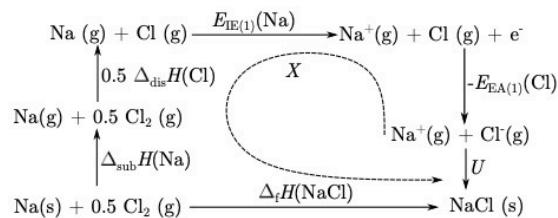


Abbildung 2: Born-Haber-Kreisprozess für NaCl

$$U = X = E_{EA,Cl} - E_{IE(1),Na} - \frac{1}{2}\Delta_{dis}H(\text{Cl}_2) - \Delta_{sub}H(\text{Na}) + \Delta_fH(\text{NaCl}) = -788\ 170.7\ J\ mol^{-1}$$

- c) Erklären Sie die Differenz

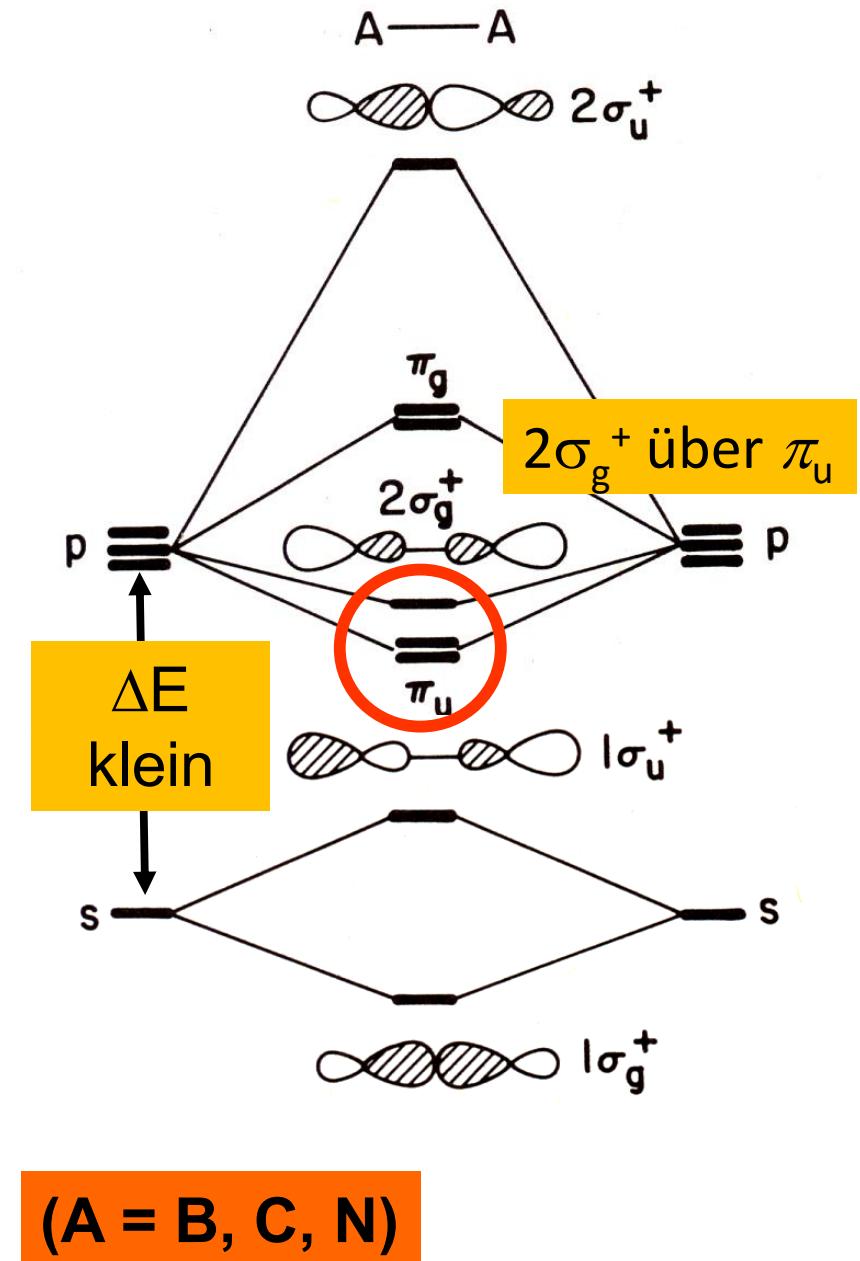
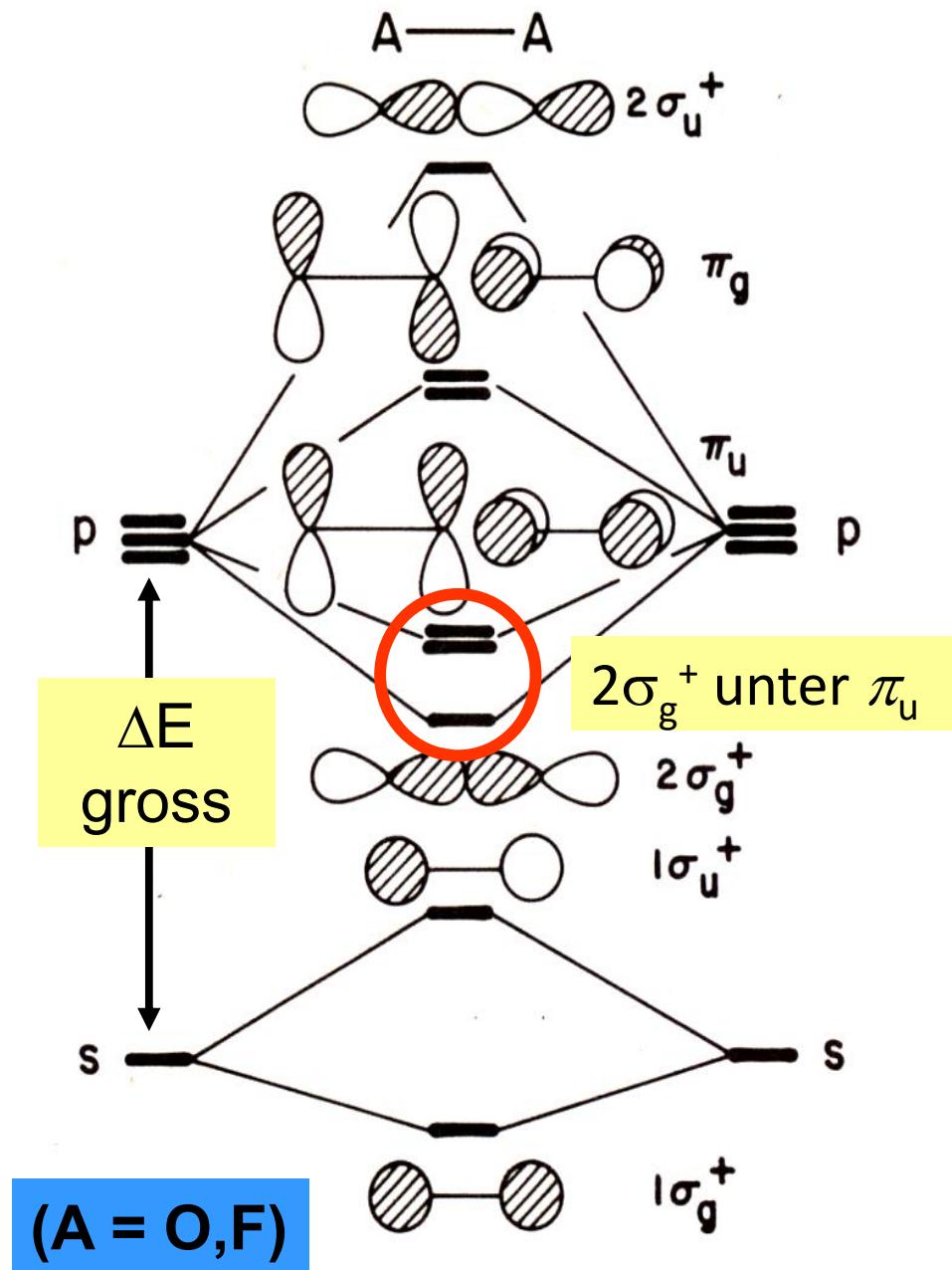
Lösung:

Der berechnete Wert für die Coulomb Energie E_C ist energetisch günstiger als der berechnete Wert für die Gitterenergie U im Gesamten. Diese Differenz entsteht, da U sich aus mehreren Größen zusammensetzt, von denen die Repulsive Wechselwirkung E_R wichtig ist. Diese stammt aus der Abstossung der Elektronenhüllen, die die Struktur energetisch ungünstiger macht, und verringert E_R deshalb den Betrag der Gitterenergie.

4.0 Molekülorbitale Rückblick

- Diamagnetisch: keine ungepaarten Elektronen
- Paramagnetisch: mindest 1 ungepaartes Elektronen
- Bindungsordnung: Je höher die BO, desto kürzer die Bindung
 - $((\#e \text{ Bindend}) - (\#e \text{ nicht-Bindend}))/2 = BO$
- Gesamtspin $S = \frac{1}{2} \cdot \text{Anzahl Elektronen}$
- Spinnmultiplizität = $2S + 1$
- Bezeichnung 1 = singulett, 2 = dublett, 3 = tripllett, 4 = quartett usw.

Zweiatomige Moleküle: MO Diagramme im Vergleich



5.0 Tipps Serie 5

- Wiederum Zusammenfassung von Markus Böcker verwenden
- Born-Haber-Kreisprozess