

Übungsstunde 4

1.0 Prüfungsaufgabe

- 10 min

Verbindung	Valenz am Zentralatom	Ox.-zahl des Zentralatoms	Molekülstruktur (VSEPR)
BF_4^-			
PF_4^-			
SF_4			

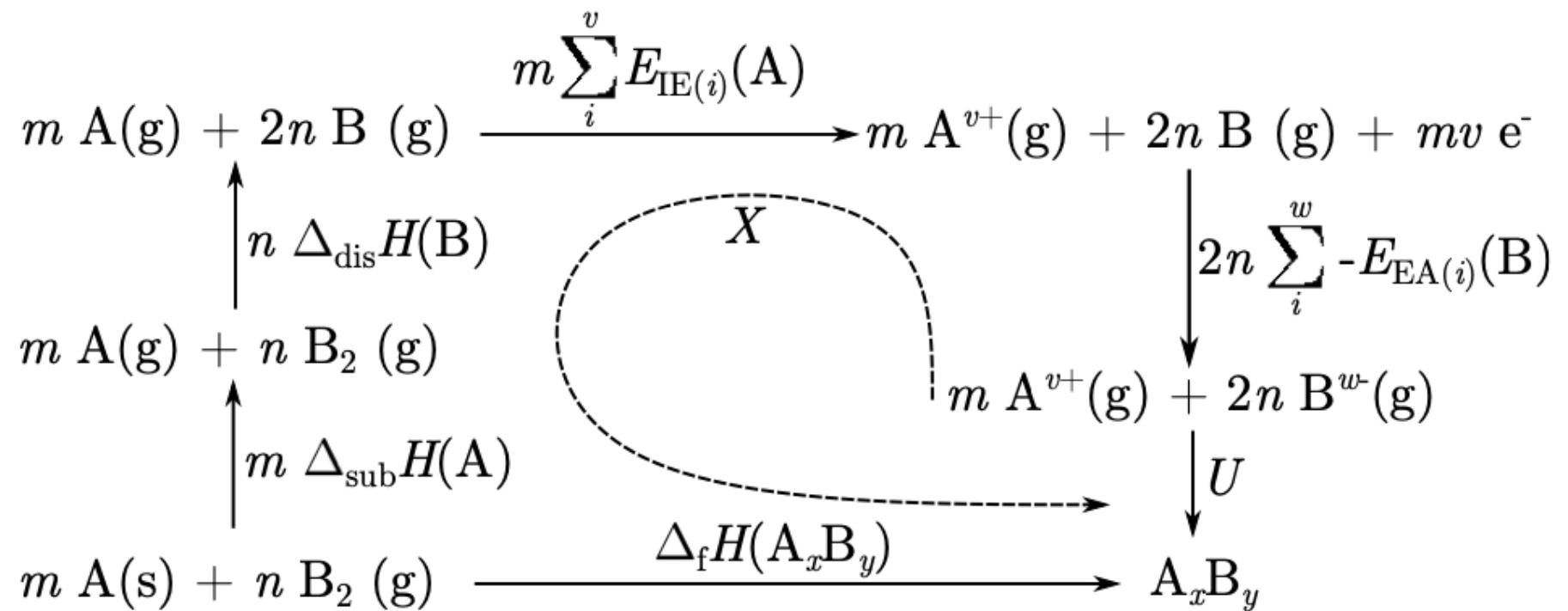
XeF₄

H₃PO₂

H₃PO₃

2.0 Haber-Born-Kreisprozess

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



2.1 Bsp

- Bestimme die Gitterenergie für ein Mol NaCl, via Born-Haber-Kreisprozess, welche Energien sind wichtig?

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	$\epsilon_0 = 8.854\ 18 \times 10^{-12} \text{ C}^2\text{N}^{-1}\text{m}^{-2}$
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	$\Delta_fH(\text{NaCl}) = -410.9 \text{ kJ mol}^{-1}$

2.2 Lösung

Kreisprozess:

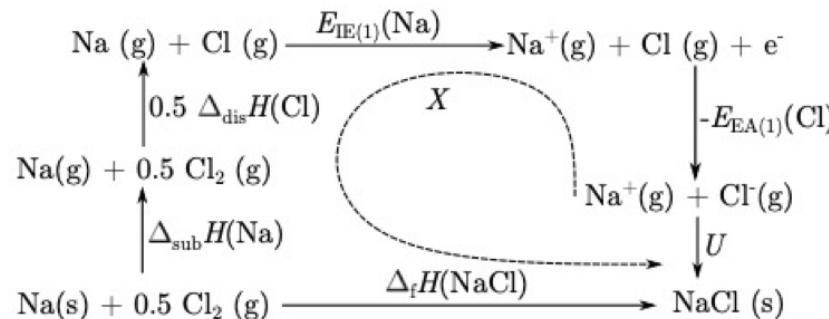


Abbildung 2: Born-Haber-Kreisprozess für NaCl

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

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

Lösung

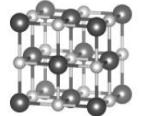
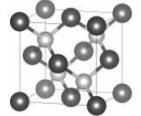
Werte die wir tatsächlich brauchen:

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

3.0 Nachbesprechung

- Alle die abgegeben haben, haben es super gelöst. Leider habe ich nur wenige Abgaben bekommen :(

3.1 Gittertypen bestimmen

Name	Elementarzelle	Koordination	$\frac{r_{\text{Kation}}}{r_{\text{Anion}}}$
Kubische AB-Strukturen			
CsCl-Gitter		Anion ● K.Z. 8 [8cb] Kation ○ K.Z. 8 [8cb]	>0.73 <i>ehler ionisch</i>
NaCl-Gitter		Anion ● K.Z. 6 [6o] Kation ○ K.Z. 6 [6o]	0.73-0.41 <i>ionisch</i>
ZnS-Gitter Zinkblende Sphalerit		Anion ● K.Z. 4 [4t] Kation ○ K.Z. 4 [4t]	0.41-0.23 <i>ehler kovalent</i>

$$r(\text{K})/r(\text{A}) > 0.73$$

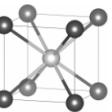
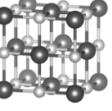
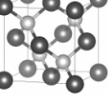
$$r(\text{K})/r(\text{A}) < 0.73$$

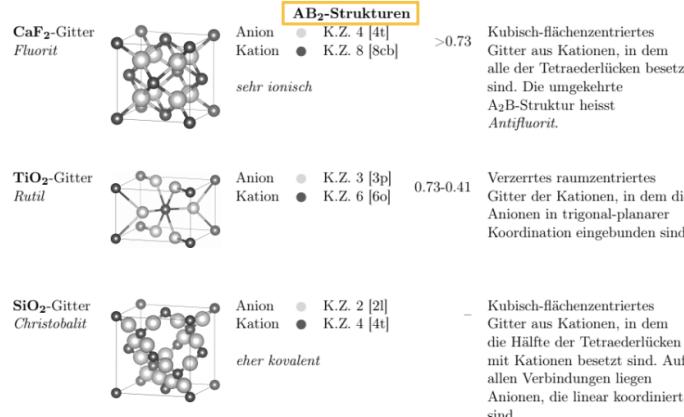
$\Delta EN \ll 1.7$ oder sehr
kleines Verhältnis

«Echte» Ionenverbindungen sind
abhängig vom Radius entweder NaCl
oder CsCl
ZnS bei eher kovalenten Bindungen

- Der Ionenradius von Ag⁺ wurde absichtlich nicht gegeben, da $\Delta EN = 0.73 \ll 1.7$
- Gleiches gilt auch bei $\Delta EN(SiC) = 0.65$

4.0 Strukturtypen komplett

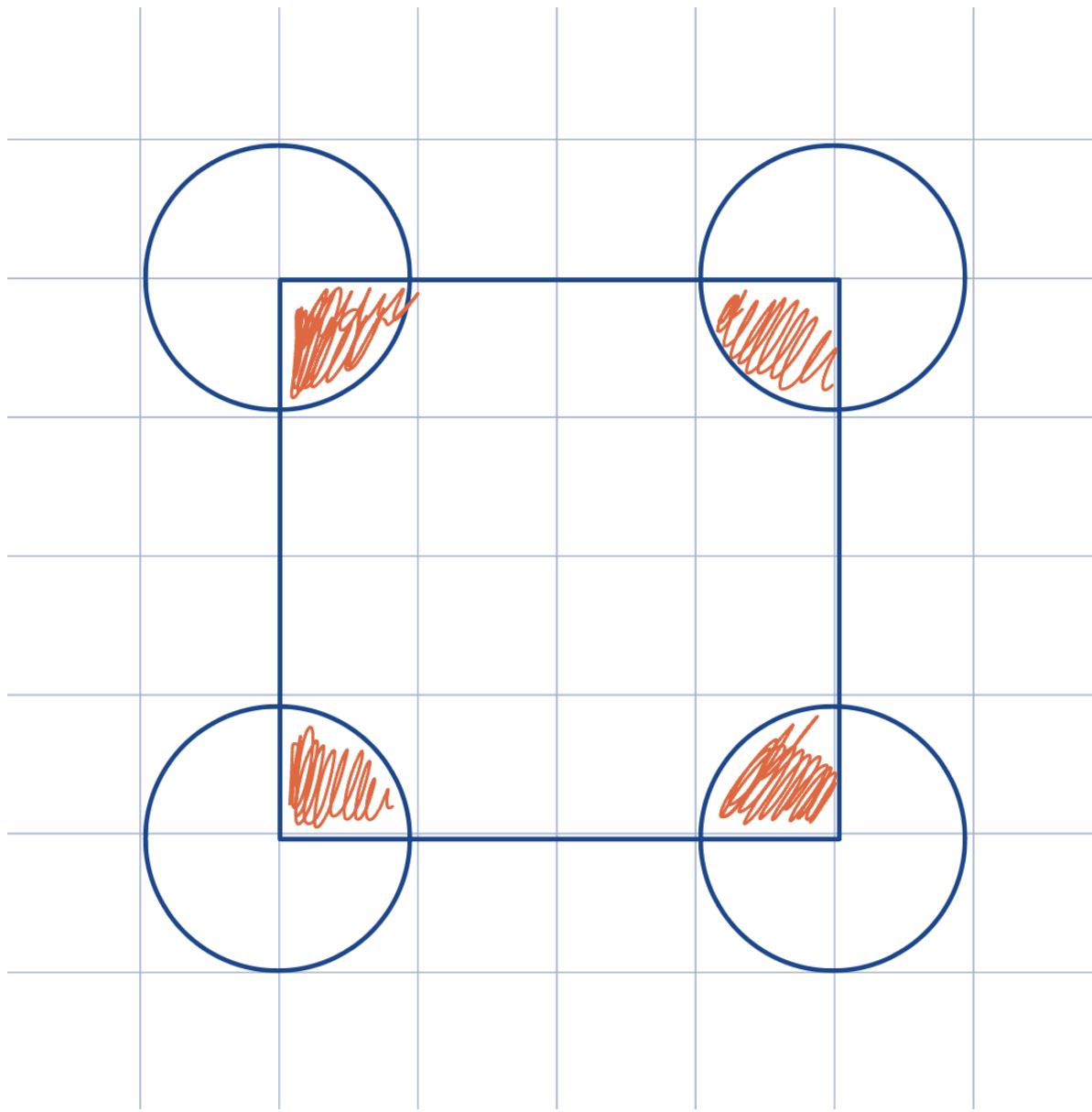
Name	Elementarzelle	Koordination	$\frac{r_{\text{Kation}}}{r_{\text{Anion}}}$	Beschreibung
Kubische AB-Strukturen				
CsCl-Gitter		Anion ● K.Z. 8 [8cb] Kation ○ K.Z. 8 [8cb]	>0.73	Kombination zweier kubisch-primitiver Gitter <i>erher ionisch</i>
Verzerrte AB-Strukturen				
NaCl-Gitter		Anion ● K.Z. 6 [6o] Kation ○ K.Z. 6 [6o]	0.73-0.41	Kristallgitter aus zwei kubisch-flächenzentrierten Gittern, die jeweils alle Oktaederlücken des anderen Gitters füllen. <i>ionisch</i>
ZnS-Gitter Zinkblende Sphalerit		Anion ● K.Z. 4 [4t] Kation ○ K.Z. 4 [4t]	0.41-0.23	Kubisch-flächenzentriertes Gitter, in dem die Hälfte der Tetraederlücken besetzt sind. <i>erher kovalent</i>
ZnS-Gitter Wurzit		Anion ● K.Z. 4 [4t] Kation ○ K.Z. 4 [4t]	0.41-0.23	hexagonale Verzerrung der ZnS-Struktur. <i>erher kovalent</i>



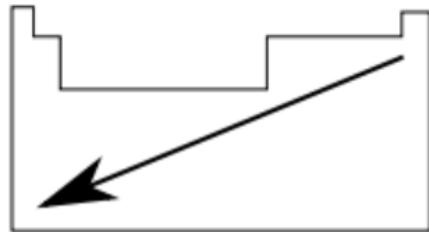
Es gibt nicht viel zu verstehen,
einfach auswendig lernen.
Klassifizierung hilft allerdings

Aufgabe 4/6: Die KZ des Kations muss in ZrO₂ doppelt so hoch sein wie diese des Anions, da es doppelt so viele Anionen wie Kationen gibt → umgekehrt proportional

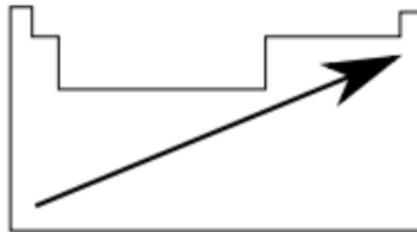
5.0 Gitterinhalt bestimmen



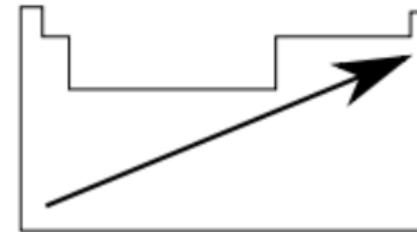
6.0 Trends im Periodensystem



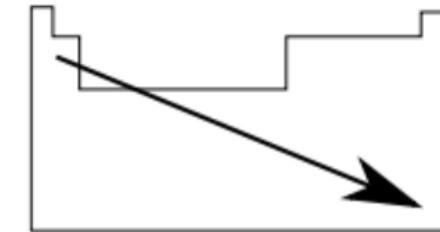
(a) Atomradius



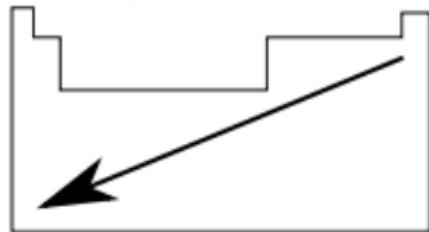
(b) Elektronegativität



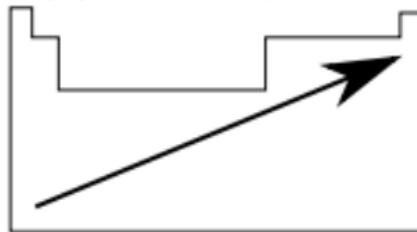
(c) 1. Ionisierungsenergie



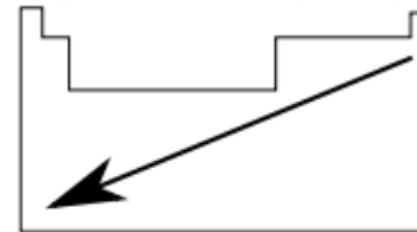
(d) Säurestärke HX



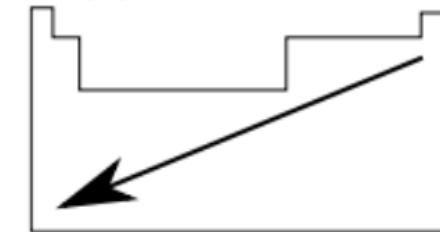
(e) Hydridcharakter HX



(f) Säurestärke HXO_n



(g) Metallcharakter



(h) Basizität des Oxids

- a: mehr Schalen pro Periode \rightarrow grösser. mehr Protonen pro Gruppe \rightarrow kleiner
- d: HSAB-Prinzip: H^+ ist hart, grossen Anionen sind weich \rightarrow schwache Bindung, gleiches mit gleichem

- e: je grösser ΔEN , desto stärker negative Ladung auf H lokalisiert (Hybrid = H-)
- f: H ist hier immer an O gebunden → je stärker elektronegativ X desto stabiler die konjugierte Base
- g: Gegenteil von b
- h: Gegeteil f → je stabiler die konjugierte Säure desto basischer das Oxid

7.0 Tipps Übung 6

- Hydride: Wasserstoff hat grösser Elektronegativität als Bindungspartner
- Reaktionen des Wasserstoffs: Saäre-Base → Bildung der schwächeren Säure
- häufige Säuren: $\text{HClO}_4 > \text{HI} > \text{HCl} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HNO}_3 > \text{H}_3\text{PO}_4 > \text{H}_2\text{CO}_3$
- Reaktionen des Wasserstoffs: Redox → Bildung von H₂ aus Wasser
- häufiges Anion mit Wasserstoff: -OH (Hydroxid) meist mit kleinen Metallen wie Na
- Sonstige häufige Wasserstoff Verbindungen: H₂O, NH₃, CH₄, (H₂O₂, C₂H₂, B₂H₆, H₃NO, PH₃, SiH₄, HN₃, N₂H₄)

