

# Übungsstunde 4

## 1.0 Prüfungsaufgabe

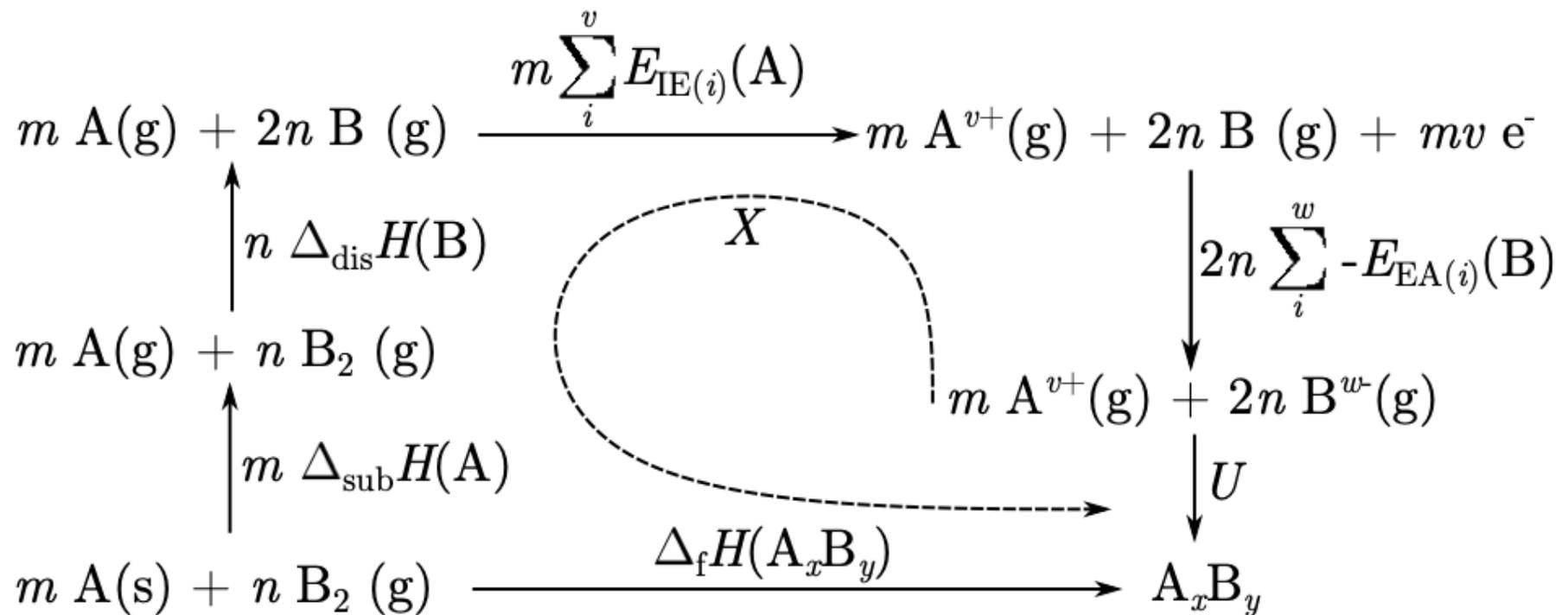
- 10 min

Ver- bindung	Valenz am Zentralatom	Ox.-zahl des Zentralatoms	Molekülstruktur (VSEPR)
$\text{BF}_4^-$			
$\text{PF}_4^-$			
$\text{SF}_4$			



# 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

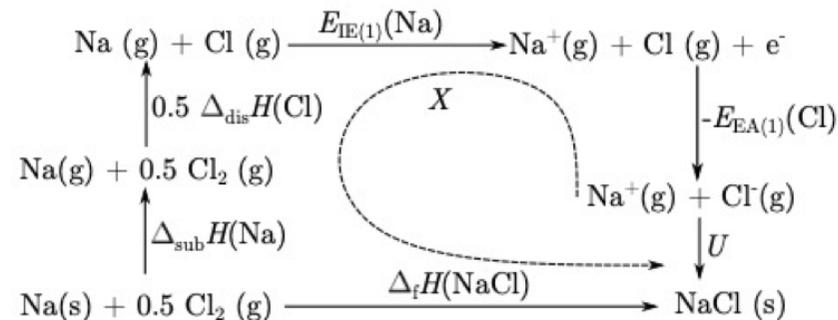
- Bestimme die Gitterenergie für ein Mol NaCl, via Born-Haber-Kreisprozess, welche Energien sind wichtig?

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 Å
1. Ionisierungsenergie Na	$E_{\text{IE}(1),\text{Na}}$	=	5.139 08 eV
2. Ionisierungsenergie Na	$E_{\text{IE}(2),\text{Na}}$	=	47.2864 eV
1. Ionisierungsenergie Cl	$E_{\text{IE}(1),\text{Cl}}$	=	12.967 64 eV
2. Ionisierungsenergie Cl	$E_{\text{IE}(1),\text{Cl}}$	=	23.814 eV
Elektronenaffinität Na	$E_{\text{EA},\text{Na}}$	=	0.547 926 eV
Elektronenaffinität Cl	$E_{\text{EA},\text{Cl}}$	=	3.612 72 eV
Dissoziationsenthalpie Cl <sub>2</sub>	$\Delta_{\text{dis}}H(\text{Cl}_2)$	=	242 kJ mol <sup>-1</sup>
Sublimationsenthalpie Na	$\Delta_{\text{sub}}H(\text{Na})$	=	109 kJ mol <sup>-1</sup>
Standardbildungsenthalpie NaCl	$\Delta_{\text{f}}H(\text{NaCl})$	=	-410.9 kJ mol <sup>-1</sup>

# 2.2 Lösung

Kreisprozess:



**Abbildung 2:** Born-Haber-Kreisprozess für NaCl

$$U = X = E_{EA,Cl} - E_{IE(1),Na} - \frac{1}{2} \Delta_{dis}H(Cl_2) - \Delta_{sub}H(Na) + \Delta_f H(NaCl) = -788\,170.7 \text{ J mol}^{-1}$$

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

## Lösung

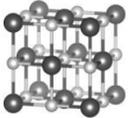
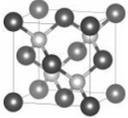
Werte die wir tatsächlich brauchen:

1. Ionisierungsenergie Na	$E_{IE(1),Na}$	=	495 843.7 J mol <sup>-1</sup>
Elektronenaffinität Cl	$E_{EA,Cl}$	=	348 573 J mol <sup>-1</sup>
Dissoziationsenthalpie Cl <sub>2</sub>	$\Delta_{dis}H(Cl_2)$	=	242 000 J mol <sup>-1</sup>
Sublimationsenthalpie Na	$\Delta_{sub}H(Na)$	=	109 000 J mol <sup>-1</sup>
Standardbildungsenthalpie NaCl	$\Delta_f H(NaCl)$	=	-410 900 J mol <sup>-1</sup>

# 3.0 Nachbesprechung

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

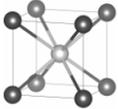
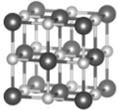
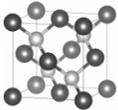
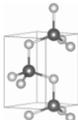
# 3.1 Gittertypen bestimmen

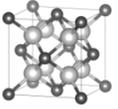
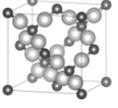
Name	Elementarzelle	Koordination	$\frac{r_{\text{Kation}}}{r_{\text{Anion}}}$
<b>Kubische AB-Strukturen</b>			
CsCl-Gitter		Anion ● K.Z. 8 [8cb] Kation ○ K.Z. 8 [8cb]	>0.73
		eher ionisch	$r(K)/r(A) > 0.73$
NaCl-Gitter		Anion ● K.Z. 6 [6o] Kation ○ K.Z. 6 [6o]	0.73-0.41
		ionisch	$r(K)/r(A) < 0.73$
ZnS-Gitter Zinkblende Sphalerit		Anion ● K.Z. 4 [4t] Kation ○ K.Z. 4 [4t]	0.41-0.23
		eher kovalent	$\Delta EN \ll 1.7$ 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
<b>Kubische AB-Strukturen</b>				
CsCl-Gitter		Anion ● K.Z. 8 [8cb] Kation ● K.Z. 8 [8cb]	>0.73	Kombination zweier kubisch-primitiver Gitter
<i>eher ionisch</i>				
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>eher kovalent</i>				
<b>Verzerrte AB-Strukturen</b>				
ZnS-Gitter Wurzit		Anion ● K.Z. 4 [4t] Kation ● K.Z. 4 [4t]	0.41-0.23	hexagonale Verzerrung der ZnS-Struktur.
<i>eher kovalent</i>				

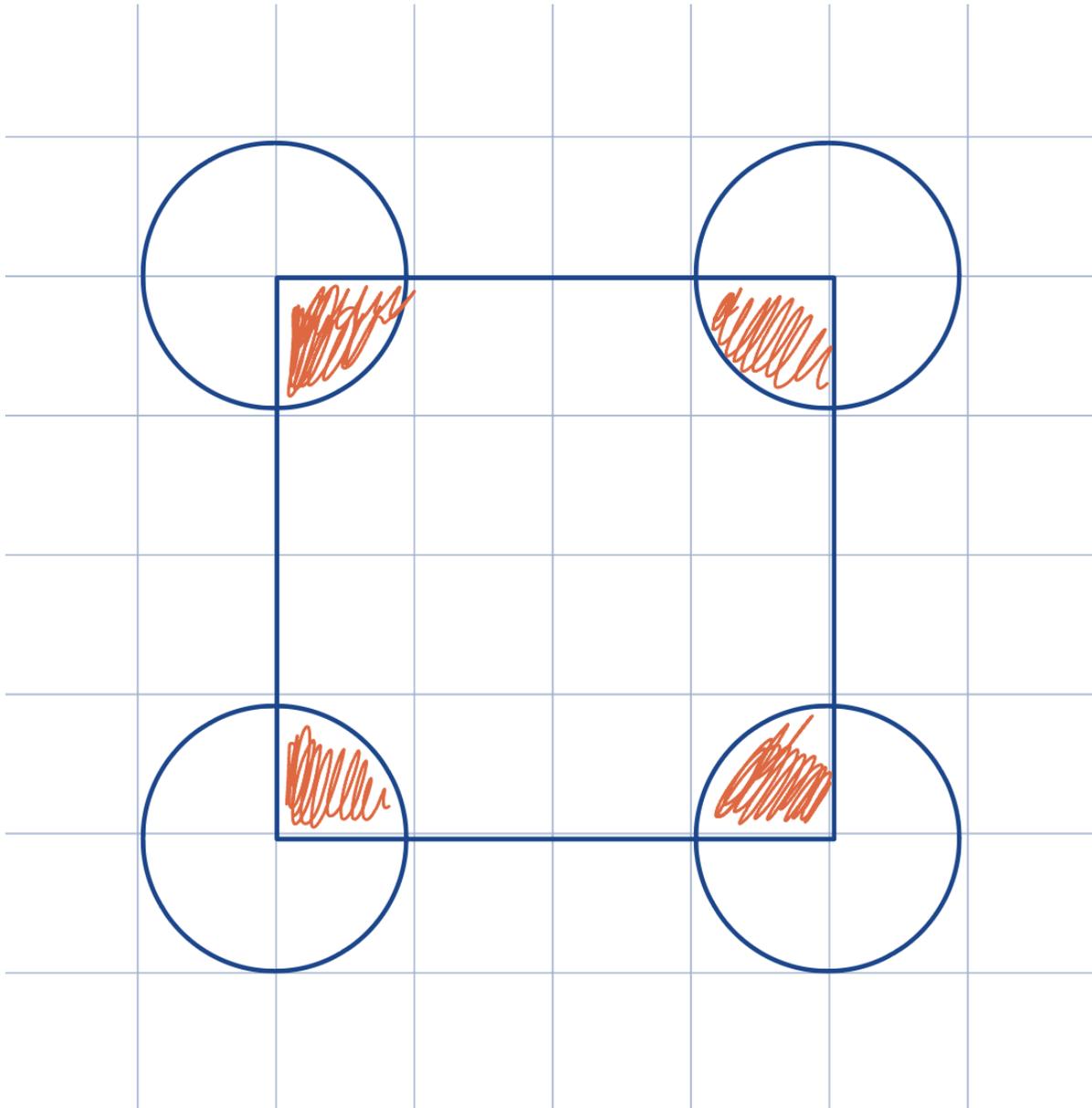
		<b>AB<sub>2</sub>-Strukturen</b>		
CaF <sub>2</sub> -Gitter Fluorit		Anion ● K.Z. 4 [4t] Kation ● K.Z. 8 [8cb]	>0.73	Kubisch-flächenzentriertes Gitter aus Kationen, in dem alle der Tetraederlücken besetzt sind. Die umgekehrte A <sub>2</sub> B-Struktur heisst Antifluorit.
<i>sehr ionisch</i>				
TiO <sub>2</sub> -Gitter Rutil		Anion ● K.Z. 3 [3p] Kation ● K.Z. 6 [6o]	0.73-0.41	Verzerrtes raumzentriertes Gitter der Kationen, in dem die Anionen in trigonal-planarer Koordination eingebunden sind.
SiO <sub>2</sub> -Gitter Christobalit		Anion ● K.Z. 2 [2l] Kation ● K.Z. 4 [4t]		Kubisch-flächenzentriertes Gitter aus Kationen, in dem die Hälfte der Tetraederlücken mit Kationen besetzt sind. Auf allen Verbindungen liegen Anionen, die linear koordiniert sind.
<i>eher kovalent</i>				

Es gibt nicht viel zu verstehen, einfach auswendig lernen.

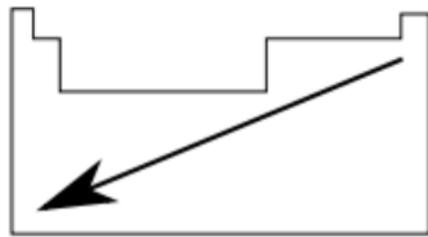
Klassifizierung hilft allerdings

Aufgabe 4/6: Die KZ des Kations muss in ZrO<sub>2</sub> doppelt so hoch sein wie diese des Anions, da es doppelt so viele Anionen wie Kationen gibt → umgekehrt proportional

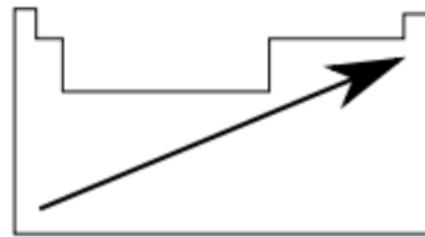
# 5.0 Gitterinhalt bestimmen



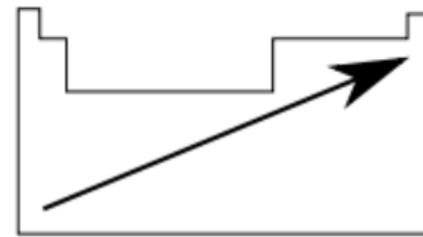
# 6.0 Trends im Periodensystem



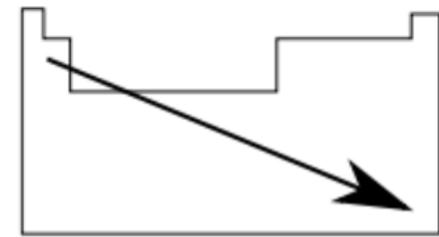
(a) Atomradius



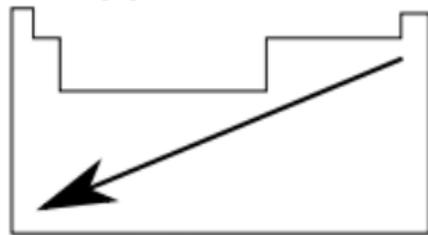
(b) Elektronegativität



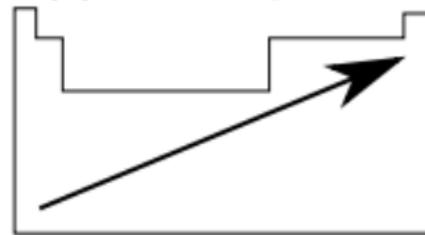
(c) 1. Ionisierungsenergie



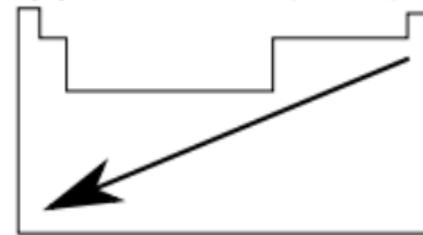
(d) Säurestärke HX



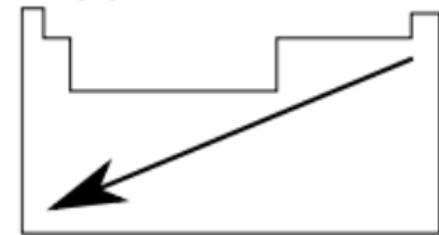
(e) Hydridcharakter HX



(f) Säurestärke  $\text{HXO}_n$



(g) Metallcharakter



(h) Basizität des Oxids

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

- e: je grösser  $\Delta EN$ , desto stärker negative Ladung auf H lokalisiert (Hydrid = H<sup>-</sup>)
- f: H ist hier immer an O gebunden → je stärker elektronegativer X desto stabiler die konjugierte Base
- g: Gegenteil von b
- h: Gegenteil 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: Säure-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  $\text{H}_2$  aus Wasser
- häufiges Anion mit Wasserstoff:  $-\text{OH}$  (Hydroxid) meist mit kleinen Metallen wie Na
- Sonstige häufige Wasserstoff Verbindungen:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ , ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{B}_2\text{H}_6$ ,  $\text{H}_3\text{NO}$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{HN}_3$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$ )

