

Chemie II PVK Skript

Teil Anorganische Chemie, Atombau und Bindung

Alexander Schoch, schochal@student.ethz.ch

Asbjoern Rasmussen, rasmussa@student.ethz.ch

Version: May 22, 2020

Contents

1 Trends im Periodensystem	1
1.1 Aufgaben	2
2 Atombau	3
2.1 Quantenzahlen	3
2.2 Pauli Prinzip und Hund'sche Regel	3
2.3 Elektronenkonfiguration	4
2.4 Aufgaben	4
3 Bindungen	5
3.1 Bindungsarten	5
4 Darstellung von Molekülen	6
4.1 Lewis-Strukturmodell	6
5 VSEPR/VSEPD	6
5.1 Aufgaben	7
6 Komplexe	8
6.1 Licht	8
6.2 Atome	9
6.3 Komplexe	9

Disclaimer: Dieses Skript und alle weiteren Unterlagen von diesem Prüfungs Vorbereitungs Kurs sind keine offiziellen Unterlagen und haben keinen Anspruch auf Richtigkeit oder Vollständigkeit.

1 Trends im Periodensystem

In vielen alten Prüfungen und in den Übungen 3,4,5 kommen Fragen zu verschiedenen Verhalten von Atomen oder spezifischen Molekülen. Hier ist es besonders nützlich die Trends im Periodensystem auswendig zu lernen oder herleiten zu können.

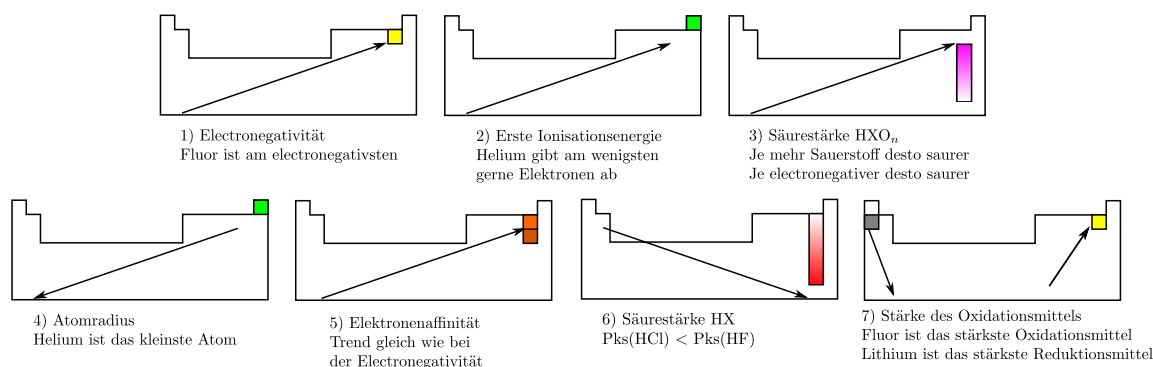
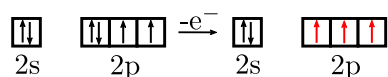


Figure 1: Trends in Periodensystem mit Merkhilfen

Electronegativität Beschreibt wie sehr ein Atom Elektronen zu sich zieht. Sauerstoff und Fluor sind sehr electronegativ, wobei Fluor das stärkste ist. Der **Metallcharakter** und die **Basizität des Oxids** verhalten sich entgegen der Electronegativität.

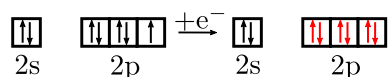
Erste Isonisationsenergie Beschreibt die Energie, welche nötig ist um dem Atom im ungeladenen Grundzustand ein Elektron zu entreissen. $A \xrightarrow{I_v} A^+ + e^-$.



Säurestärke HXO_n Zwei Faktoren beeinflussen die Säurestärken der Oxosäuren. Der erste Faktor ist die Anzahl Sauerstoffe, welche an das Zentralatom gebunden sind (Grund: Resonanz und zusätzlicher Elektronenzug). Der zweite Faktor ist wie electronegativ das Zentralatom ist (Grund: zusätzlicher Elektronenzug).

Atomradius Helium ist das kleinste Atom, da es am wenigsten belegte Orbitale hat und die Orbitale sind möglichst voll belegt.

Elektronenaffinität Beschreibt die Energie, welche freigesetzt wird, wenn das Atom im neutralen Grundzustand ein Elektron aufnimmt $A + e^- \longrightarrow A^-$.



Säurestärke HX Die Säurestärke in der gleichen Gruppe nimmt zu mit steigender Zentralatomgröße, da die H-X Bindung durch den steigenden Abstand zwischen den beiden Atomen schwächer wird. HF ist eine schwache Säure (Pks= 3.1), HCl ist eine starke Säure (Pks= -6.0). Die Säurestärke nimmt in der gleichen Perioden zu mit steigender Electronegativität: Pks(H_2O)= 14, Pks(HF)= 3.1.

Stärke des Oxidationsmittels Lithium ist das stärkste Reduktionsmittel/das schwächste Oxidationsmittel. Fluor ist das stärkste Oxidationsmittel/das schwächste Reduktionsmittel. Der Trend ist weniger robust als z.B. die Elektronegativität. Wichtig ist dass man versteht, dass durch Aufnahme (zum Beispiel bei Fluor) oder Abgabe (zum Beispiel bei Lithium) von Elektronen eine Edelgaskonfiguration erreicht werden kann und dies sehr Vorteilhaft ist.

Ionenradien Ionenradien nehmen stark zu bei steigender negativer Ladung, während die Atomradien auch einen kleinen(!) Einfluss haben. Zum Beispiel ist Ca^{2+} gleich gross wie Na^+ ($100 \times 10^{-12} \text{ m}$ vs. $102 \times 10^{-12} \text{ m}$) obwohl Calcium eine Periode tiefer liegt und im Grundzustand fast doppelt so viele Elektronen hat.

1.1 Aufgaben

überprüfen Sie mit Hilfe des Periodensystems die folgenden Aussagen. Klassifizieren Sie diese Aussagen als richtig oder falsch.

Nr.	Aussage	Richtig / Falsch
1	Natrium ist ein starkes Oxidationsmittel.	
2	Die Atomradien nehmen in der Reihenfolge $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{He}$ ab.	
3	Die Pks Werte nehmen in der Reihenfolge $\text{CH}_4 < \text{NH}_3 < \text{H}_2\text{O}$ zu	
4	Die Ionenradien nehmen in der Reihenfolge: $\text{Li}^+ < \text{B}^- < \text{O}^{2-}$ zu	
5	Die erste Ionisationsenergie nimmt wie folgt ab: $\text{Rn} > \text{Kr} > \text{Ne}$	
6	Die Stärke der Säuren nehmen in der Reihenfolge $\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{H}_3\text{PO}_4 > \text{H}_4\text{SiO}_4$ zu	
7	Die Elektronenaffinitäten nehmen folgendermassen ab: $\text{Cl} > \text{Te} > \text{Y}$	
8	In OF_2 hat Sauerstoff die Oxidationszahl -II	
9	He^+ kann von jedem anderen neutralen Atom ein Elektron aufnehmen	
10	F_2 reagiert mit Chlorid zu Fluorid und Chlorgas ($\text{F}_2 + 2 \text{Cl}^- \longrightarrow 2 \text{F}^- + \text{Cl}_2$)	
11	Die Stärke der Säure nimmt in folgender Reihe zu: $\text{HF} < \text{HBr} < \text{HI}$	
12	Die Elektronegativität nimmt in folgender Reihe ab: $\text{P} > \text{Ge} > \text{Rb}$	
13	Der Atomradius sinkt in der Reihenfolge: $\text{P} > \text{Zn} > \text{Rb}$	
14	Die Säurestärken nehmen in der Reihenfolge $\text{HClO}_4 > \text{HClO}_3 > \text{HClO}$ ab	
15	Die erste Ionisierungsenergie sinkt in der Reihe $\text{Li} > \text{Na} > \text{Ca}$	
16	Der saure Charakter steigt in der Reihenfolge: $\text{P}_4\text{O}_6 > \text{As}_4\text{O}_6 > \text{Sb}_4\text{O}_6$	
17	Sie haben sich eine Pause verdient	

Lösungen: 1n,2y,3y,4n,5n,6y,7y,8n,9y,10y,11y,12y,13n,14n, 15n, 16y

2 Atombau

2.1 Quantenzahlen

Es gibt 4 wichtige Quantenzahlen, welche die Orbitale beschreiben:

- Die Hauptquantenzahl n entspricht der Periode
- Die Nebenquantenzahl l beschreibt die Form/Art der Orbitale
 $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$, wobei $0 = s$, $1 = p$, $2 = d$, $3 = f$, ...
- Magnetische Drehimpulszahl m beschreibt die Orientierung der Orbitale
 $m = -l, -l + 1, \dots, l - 1, l$. Es gibt also eine s-Orbital Orientierung, drei p-Orbital Orientierungen (p_x, p_y, p_z), fünf d-Orbital Orientierungen, sieben f-Orbital Orientierungen, etc.
- Spinquantenzahl s . Für das Elektron ist $s = \pm 0.5$

Die energetische Reihenfolge der Orbitale ist wie folgt:

1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, etc.

Aber man muss das nicht auswendig lernen, wenn man sein eigenes Periodensystem mitbringen darf [1]. Falls man doch die Orbital Reihenfolge selber können muss, ist die Schachbrett Merkhilfe (Figure 2) sehr nützlich.

	5 f		6d		7p		8s
4 f		5d		6p		7s	
	4d		5p		6s		
3d		4p		5s			
	3p		4s				
2p		3s					
	2s						
1s							

Figure 2: Aufbau on a Chessboard [2], die Elektronen werden von unten nach oben in die Orbitale eingefüllt.

2.2 Pauli Prinzip und Hund'sche Regel

Elektronen werden immer zuerst in die energetisch tieferen Orbitale eingefüllt.

Gibt es mehrere Orbitale mit gleicher Energie, werden die Elektronen zuerst **einzel**n in die Orbitale eingesetzt, falls Elektronen übrig sind, füllt man die Elektronen mit entgegengesetztem Spin in die halbvollen Orbitale.

Dies wird wiederholt, bis keine Elektronen übrig sind. Falls ungepaarte Elektronen vorkommen, so ist diese Elektronenkonfiguration **paramagnetisch**. Falls nur gepaarte Elektronen vorkommen, so ist die Elektronenkonfiguration **diamagnetisch**.

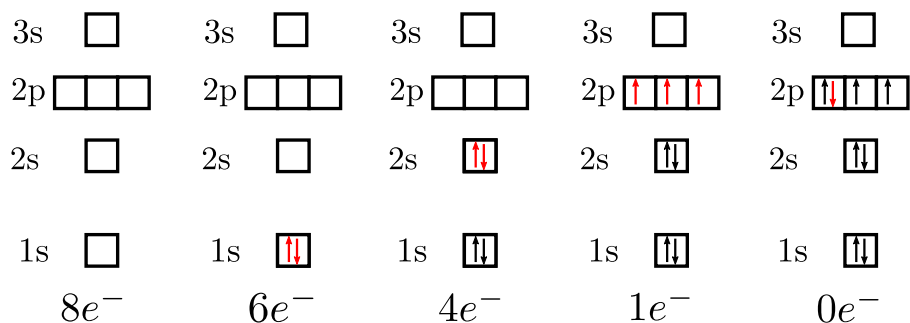


Figure 3: Das Pauli Prinzip und die Hund'sche Regel auf neutralen Sauerstoff angewendet. Die Anzahl Elektronen unter den Orbitalen ist die Anzahl Elektronen welche noch übrig sind, nachdem die roten Elektronen eingefügt wurden.

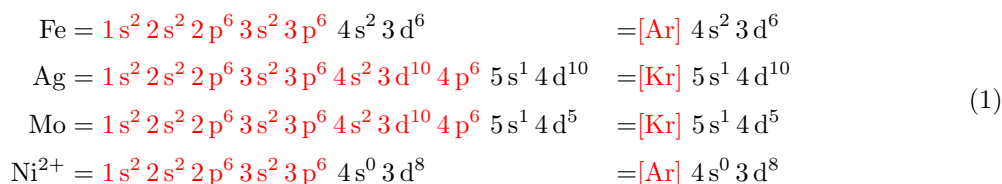
2.3 Elektronenkonfiguration

Das bestimmen der Elektronenkonfiguration verläuft immer nach gleichem Schema:

1. Element im Periodensystem finden
2. Horizontal so viele Felder laufen wie die Ladungszahl, für negative Ladungen nach rechts, für positive Ladungen nach links, ohne Ladung keine Felder laufen.
3. Ist das Atom ungeladen und kann eine d^5 oder d^{10} Konfiguration erreicht werden?
 - (a) Ja: Ein Elektron aus dem Valenz s-Orbital in das d-Orbital einfügen. Grund dafür ist im Paragraph "Erste Ionisationsenergie" erklärt.
 - (b) Nein: weiter
4. Ist das Atom positiv geladen und hat ein ungefülltes d-Orbital als höchstes Orbital?
 - (a) Ja: Alle Elektronen der s-Schale in die d-Orbitale setzten.
 - (b) Nein: Die Konfiguration hinschreiben nach dem Chessboard/aus dem PSE ablesen.

Man kann sich sehr viel Zeit sparen, wenn man die Rumpfelektronen/ nicht Valenzelektronen als die Elektronenkonfiguration des Edelgases, welches eine Periode höher ist, in eckige Klammern schreibt.

Beispiele:



2.4 Aufgaben

Geben Sie die Elektronenkonfiguration der Folgenden Atomen und Ionen an: (Zusatz: welche sind paramagnetisch?)

Nr.	Atom/Ion	Nr.	Atom/Ion
1	Be	9	Fe^{3+}
2	Ti	10	Mo
3	Sb	11	Ru^+

Nr.	Atom/Ion	Nr.	Atom/Ion
4	Br	12	Ti ⁴⁺
5	Zn ²⁺	13	Si
6	In ⁺	14	Eu
7	Sr ²⁺	15	O ²⁻
8	Os	16	Cr

Welches Element hat die folgende Elektronenkonfiguration?

Nr.	Element	Nr.	Element
1	[Ne] 3s ² 3p ⁶	5	[Ar] 4s ²
2	[Ar] 4s ² 3d ¹⁰ 4p ³	6	[Ne] 3s ² 3p ¹
3	[Ar] 4s ² 3d ¹⁰	7	[Kr] 5s ² 4d ²
4	[Kr] 5s ² 4d ¹⁰	8	1s ²

Geben Sie die Quantenzahlen der Valenzelektronen von Calcium im Grundzustand an.

Wie viele Elektronen können sich maximal in den: 5f, 6s, 2p und 5d Orbitalen aufhalten?

Wie viele Elektronen können maximal die Hauptquantenzahl $n = 3$ haben? (Zusatz $n = 4$)

3 Bindungen

3.1 Bindungsarten

Es gibt drei Arten von Bindungen: Ionische, Kovalente, Koordinierte.

Ionische Bindungen entstehen wenn die zwei Bindungspartner eine **Elektronegativitätsdifferenz von mindestens 1.7** aufweisen. Dies ist genug um Elektronen des einen Atoms/Moleküls auf das andere zu übertragen. Verbindungen, welche ionische Bindung enthalten, sind Salze. Das klassische Beispiel ist NaCl, wobei Natrium das Kation (Na⁺) ist und Chlorid das Anion (Cl⁻) ist. Beide Ionen ordnen sich zusammen in einem Salzgitter an. Ionische Bindungen sind dem Kapitalismus am nächsten, da ein Atom/Molekül viele Elektronen besitzt und sie nicht mit dem elektronenarmen Bindungspartner teilt.

Kovalente Bindungen entstehen wenn zwei Bindungspartner mit weniger als 1.7 Elektronegativitätsunterschied binden. Dabei teilen sich die Bindungspartner ein Teil ihrer Elektronen in gemeinsamen

Orbitalen. Verbindungen, welche kovalente Bindung enthalten, sind Moleküle. Diese Art von Bindung ist dem Kommunismus am nächsten.

Koordinierte Bindungen entstehen, wenn ein Nichtmetall/Molekül mit einem freien Elektronenpaar dieses freie Elektronenpaar einem Übergangsmetall "spendet". Die Elektronegativitätsdifferenz sollte auch unter 1.7 sein. Dabei entsteht ein Komplex, welcher in vielen Fällen deutlich andere Eigenschaften hat als das Metall selbst. Diese Form der Bindung ist dem Sozialismus am nächsten.

4 Darstellung von Molekülen

Wichtige Begriffe:

- **Valenz:** Gibt an wie viele Bindungen ein Atom eingehen kann
 $\text{Valenz} = \text{Anzahl Valenzelektronen im Atom} - \text{Anzahl nicht-bindende Elektronen}$
 Atome der zweiten Periode folgen immer der Oktett-/Edelgasregel.
- **Hypervalenz:** Gilt für Atome ab der dritten Periode (möglich weil sie sehr gross sind und d-Orbitale verwenden können).
 Hypervalente Atome haben mehr als acht Valenzelektronen.
 Nicht-bindende Elektronenpaare zählen auch zur Valenz.
- **Isoelektronisch:** Zwei oder mehr Moleküle sind isoelektronisch, wenn sie:
 1) die gleiche Struktur haben, 2) die gleiche Anzahl Valenzelektronen haben.
 $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ und $\text{O}=\text{N}^+=\text{O}$ sind isoelektronisch.
 $\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{CH}_3$ und $\text{H}_3\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{CH}_3$ sind nicht isoelektronisch (gleiche Anzahl Ve^- , aber andere Struktur).
 Moleküle mit ungleicher Zahl Ve^- sind oftmals leicht zu erkennen, da auch ihre Struktur oft unterschiedlich ist.

4.1 Lewis-Strukturmodell

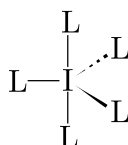
5 VSEPR/VSEPD

Während die Lewis-Struktur aufzeigen kann, welche Atome wie miteinander binden, ist das VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion) Modell dazu da, um zu zeigen, wie die Atome räumlich mit einander stehen. VSEPR wird immer nach dem gleichen Schema angewandt.

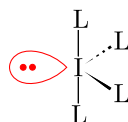
Hier wird dies am Beispiel von IF_4^+ gezeigt.

1. Zentralatom bestimmen: **I**
2. Valenzelektronen des ungeladenen Zentralatoms aufschreiben: **$\text{I} = 7 \text{e}^-$**
3. Ladungen dazurechnen.
 - (a) Bei positiver Ladung subtrahiert man e^-
 - (b) Bei negativer Ladung addiert man e^- .
 - (c) Falls negative Ladung und Sauerstoff vorhanden: negative Ladung nicht addieren sondern O^- bilden.
$$7 \text{e}^- - 1 \text{e}^- = 6 \text{e}^-$$
4. Anzahl Bindungen bestimmen.
 - (a) Falls H und O vorkommen: OH machen
 - (b) F = Einfachbindung
 - (c) OH oder O^- = Einfachbindung

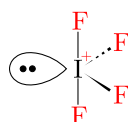
- (d) O = Doppelbindung
 $4 \cdot F = 4 \cdot EB$
5. Anzahl Bindungen abziehen.
 (a) Einfachbindung = $1 e^-$
 (b) Doppelbindung = $2 e^-$
 $6 e^- - 4 e^- = 2 e^-$
6. Übrige e^- durch 2 teilen. Dies ist die Anzahl Lonepairs.
 (a) Falls $X.5$ Lonepairs: X Lonepairs + 1 Radikalorbital
 $2 e^- / 2 = 1 \text{ Lonepair}$
7. Koordinationszahl und Grundstruktur (Figure: 4) bestimmen:
 (a) jeder Bindungspartner = 1
 (b) jedes Lonepair = 1
 (c) jedes Radikalorbital = 1



8. Grosse Domänen (Doppelbindungen, Lonepairs) in grosse Domänen Spots einzeichnen.
 (a) Pentagonal bipyramidal: equatorial ($\alpha_{eq} = 120^\circ > \alpha_{ax} = 90^\circ$)
 (b) Heptagonal bipyramidal: axial ($\alpha_{eq} = 72^\circ < \alpha_{ax} = 90^\circ$)
 (c) Mehrere grosse Domänen haben die grösstmögliche Distanz.



9. Restliche Domänen einzeichnen und Ladung am Zentralatom einzeichnen.



Grosse Domänen nehmen mehr Platz ein und drücken kleinere Domänen näher zusammen. Beispiel: Bindungswinkel im idealen Tetraeder = 109.5° . Winkel H-O-H ist 104.45°

5.1 Aufgaben

Zeichnen Sie die räumliche Struktur der folgenden Moleküle:

Nr.	Molekül	Nr.	Molekül
1	SO ₂	9	ClO ₂
2	XeF ₂	10	NH ₃
3	IF ₇	11	IF ₆ ⁻
4	ClF ₄ ⁺	12	SO ₃ ³⁻

Nr.	Molekül	Nr.	Molekül
5	H ₂ O	13	BF ₃
6	SiF ₄	14	NO ₃ ⁻
7	PH ₃	15	CO ₃ ²⁻
8	SO ₃	16	PO ₄ ³⁻

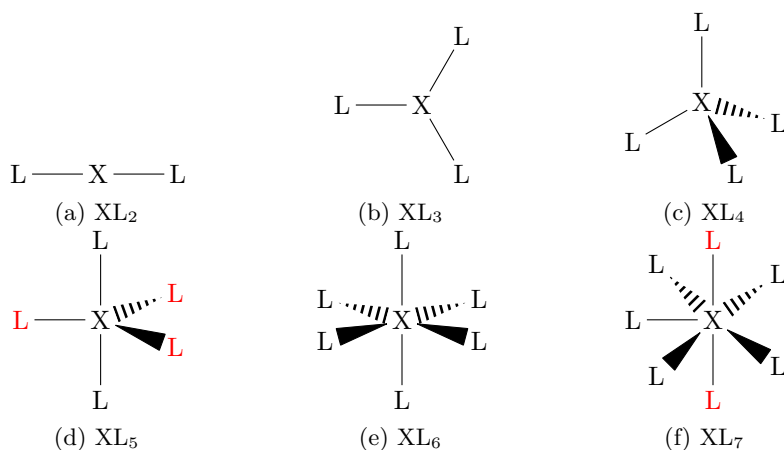


Figure 4: Die verschiedenen Konfigurationen. Rote **L** zeigen, wo die grossen Domänen eingeführt werden. Punktsymmetrische Geometrien (Linear, Trigonal, Tetraedrisch, Oktaedrisch, Quadratisch Planar) besitzen keine Präferenz.

6 Komplexe

6.1 Licht

Für die Beschreibung von elektro-magnetischer Strahlung sind einige Zahlen wichtig:

- Die Lichtgeschwindigkeit $c = 299\,792\,458 \text{ m s}^{-1}$
- Die Plank'sche Konstante $h = 6.626\,070\,15 \times 10^{-34} \text{ J s}^{-1}$
- Die Frequenz ν [s^{-1}] beschreibt, wie oft die Welle sich pro Sekunde wiederholt
- Die Wellenlänge λ [m] beschreibt, welche Distanz zurückgelegt wird, bis sich die Welle wiederholt
- Die Energie E [J] beschreibt die Energie, welche die Welle trägt

Es gibt viele Arten Wellenlänge, Frequenz und Energie in Abhängigkeit von einander darzustellen. Hier sind einige die Möglichkeiten:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (2)$$

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{h}{E} \quad (3)$$

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{hc}{E} \quad (4)$$

6.2 Atome

Alles kann als Welle dargestellt werden, man verwendet dabei die de-Broglie-Wellenlänge:

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (5)$$

wobei h die Plank'sche Konstante ist, m ist die Masse des Objektes in [kg] und v ist die Geschwindigkeit in [m s^{-1}].

Für das Wasserstoff Atom gibt es eine klar berechenbare Formel zur Berechnung der spektralen Linien, sprich der Wellenlänge, welche man braucht um das Elektron in eine höhere Schale n anzuregen.

$$\frac{1}{\lambda} = R_h \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (6)$$

Wobei R_h die Rydbergkonstante für das Wasserstoffatom ist (Zahlenwert müsst Ihr nicht kennen) und $n_1 = 1, 2, 3, \dots$ die tiefere Schale und $n_2 = 1, 2, 3, \dots$ die höhere Schale ist.

ähnlich lässt sich die Energiedifferenz im Bohren'schen Atommodell berechnen:

$$\Delta E[\text{J}] = -2.18 \times 10^{-18} \text{ J} * \left(\frac{1}{n_e^2} - \frac{1}{n_a^2} \right) \quad (7)$$

Wobei n_e die Endschale und n_a die Anfangsschale ist. Merken Sie sich hier das Konzept, dass die Energiedifferenz zwischen hohen Schalen z.B. $n_e = 10$ und $n_a = 11$ deutlich kleiner ist als die von tieferen Schalen $n_e = 1$ und $n_a = 2$.

6.3 Komplexe

Bei Komplexen ist die Aufspaltung der Orbitale entscheidend dafür, welche Wellenlängen aufgenommen werden. Die Energie, welche aufgenommen wird entspricht dabei der Aufspaltung. Für grosse Aufspaltungen, wird hoch energetisches Licht bzw. Licht mit kurzer Wellenlänge absorbiert. Für kleine Aufspaltungen wird Licht mit langer Wellenlänge bzw. kleiner Energie aufgenommen. Wichtig bei Komplexen ist, dass es einen Angeregten Zustand gibt, so sind d^0 farblos (z.B. $[\text{Ti}(\text{Cl})_4]$), da es keine Elektronen gibt, welche angeregt werden können. d^{10} Komplexe (z.B. $[\text{Zn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$) sind auch farblos, da es keine Möglichkeit gibt Elektronen in eine höhers nicht vollbesetztes Orbital zu bewegen.

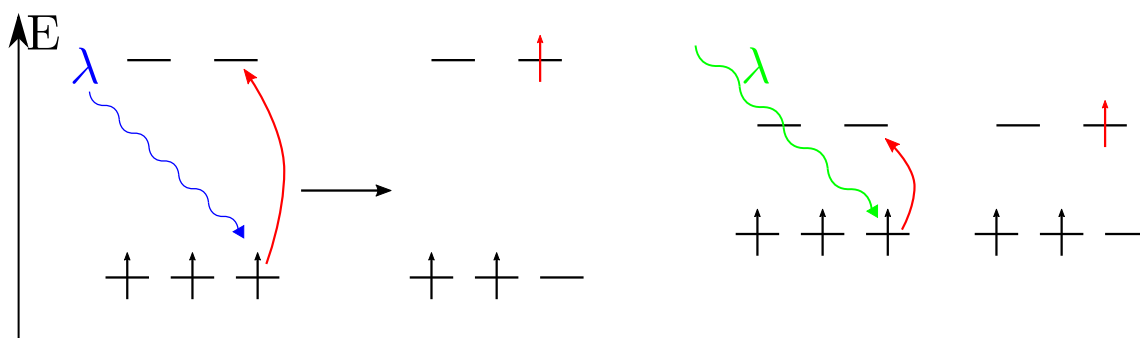


Figure 5: Aufnahme von Licht von zwei verschieden stark aufgespaltenen Oktaedrischen Komplexen.

Bei Komplexen sieht man die Komplementärfarbe (Figure 6) von der Farbe des Lichts, welches für die Anregung absorbiert wurde. Man kann daraus ablesen, welche Komplexe eine grosse Aufspaltung und welche eine kleine Aufspaltung haben. So sind zum Beispiel gelbgrüne, gelbe und orange Komplexe stark aufgespalten, da sie violettes, blaues und grünblaues Licht absorbieren.

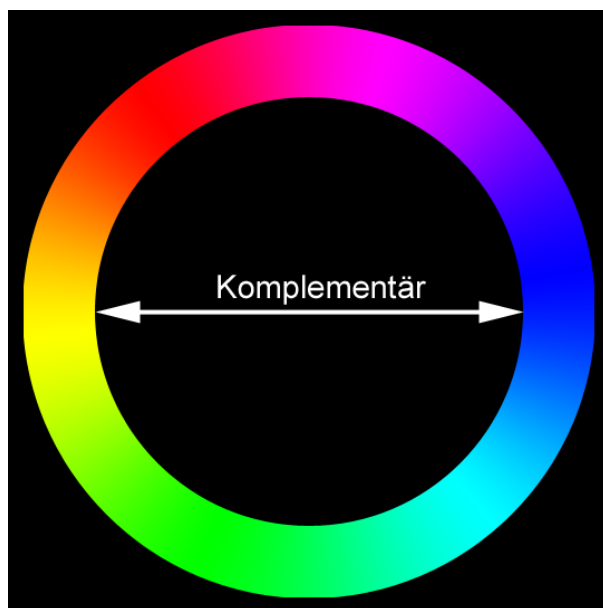


Figure 6: Das Farbrad[?] mit einem Beispiel für zwei Komplementärfarben.

References

- [1] Nist periodensystems. <https://www.nist.gov/pml/periodic-table-elements>. 07.05.2020.
- [2] Allan K. Hovland. Aufbau on a chessboard. *Journal of Chemical Education*, 63(7):607, 1986.