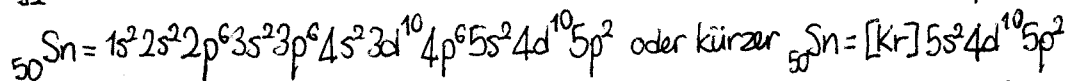
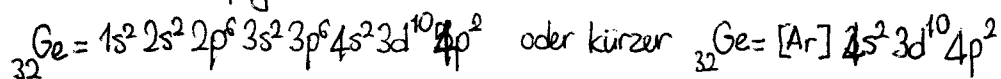


MUSTERLÖSUNG 4 - Hund'sche Regeln, Ionenbindung

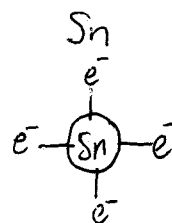
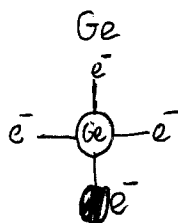
Aufgabe 1:

a) Zunächst soll man hier die Elektronenkonfiguration von ${}_{32}\text{Ge}$ und ${}_{50}\text{Sn}$ aufschreiben und dadurch begründen, warum diese Stoffe bei reinem Zustand, d.h. wenn nur Ge oder nur Sn vorkommt, kovalent gebunden sind. Ge und Sn sind Elemente der Gruppe IV des Periodensystems und sind außerdem Halbleiter. Die Elektronenkonfigurationen dieser Elemente lauten:

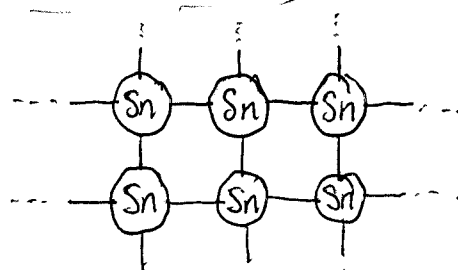
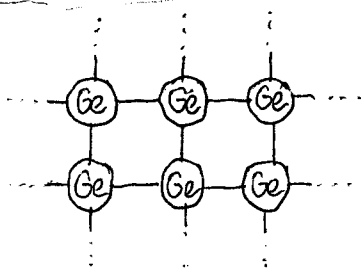


Entweder aus der Tatsache, dass die beiden Elemente in der selben Gruppe des Periodensystems sind oder aus der ähnlichen Elektronenkonfiguration der beiden Elemente, kann man schlussfolgern, dass Ge und Sn ähnliche chemische Eigenschaften besitzen. Die ähnlichen Elektronenkonfig. führen auch dazu, dass die beiden Elemente jeweils 4 weitere Elektronen brauchen, um in der äußersten Schale 8 Elektronen zu haben und damit die stabile Edelgaskonfiguration, $4s^2 4p^6$ (bei Ge) bzw. $5s^2 5p^6$ (bei Sn) zu erreichen. Bei reinem Ge bzw. Sn schaffen die Atome diese Edelgaskonfiguration durch die sogenannte sp^3 -Hybridisierung. Während der sp^3 -Hybridisierung wird ein Elektron im 4s (bei Ge) bzw. 5s (bei Sn) Orbital in das 4p bzw. 5p Orbital angehoben. Obwohl dieser Prozess Energie benötigt, wird diese Energiemenge durch die vier möglichen (statt 2) kovalenten Bindungen bei $4s 4p^3$ bzw. $5s 5p^3$ Anordnungen weit überkompensiert. Danach gehen alle Ge-Atome mit jeweils 4 Nachbar-Ge-Atome bzw. alle Sn-Atome mit jeweils 4 Nachbar-Sn-Atome in jeweils eine kovalente Bindung ein. Insgesamt gehen alle Atome in 4 kovalenten Bindungen ein und bekommen die vier Elektronen, die sie brauchen, um die stabile Edelgaskonfiguration zu erreichen. Dieser Prozess passiert aufgrund der Wechselwirkungen der Atome mit ihren Nachbaratomen, die dazu führen, dass aus jeweilig ein s, drei p Zuständen ($4s 4p$ bei Ge und $5s, 5p$ bei Sn) jeweils vier gleichwertige sp^3 Zustände gebildet werden (aus s und p wird sp^3 gebildet, daher wird das Hybridisierung genannt). Deshalb müssen alle vier Bindungen, d.h. die räumliche Anordnung des Atoms zu allen vier Nachbaratomen auch gleichwertig sein, was zu einer Tetraeder-Anordnung führt. Aus diesen Symmetriegründen bei reinem Ge bzw. Sn sind nur kovalente Bindungen möglich (bei reinem Ge oder Sn ist kein Elektronenaustausch möglich, was zu einer Ionenbindung führen würde).

Schematisch:
nach sp^3 -Hybr.



nach Bindungsprozess
(und Kristallisation)



Anmerkung: Die Tetraederanordnungen kristallisieren sich in dem Fall reiner Elemente in sogenannten Diamantgitter.

Anmerkung: Die oben erklärten sp^3 -Hybridisierung-Prozesse gelten auch für andere Elemente in Gruppe IV des Periodensystems, also auch für C und Si.

Um zu entscheiden welche Bindung im GaAs-Molekül vorhanden ist, bzw. zu beurteilen warum KF ionisch gebunden ist, kann man die sogenannte Pauling-Skala nutzen, da vor allem die Elektronegativitäten E_K , E_F , E_{Ga} und E_{As} der vier Elemente gegeben sind. Die Elektronegativität, die ^{eine} von Linus Pauling (U.S.-amerikanischer Chemiker) im Jahr 1932 eingeführte Maßzahl ist, gibt an, wie stark ein Atom Bindungselektronen zu sich zieht. Laut der Pauling-Skala, wenn die Differenz der Elektronegativitäten ~~der~~ der Bindungspartnern ΔE größer als 1,7 ist, dann wird zwischen den Atomen ionische Bindungen, sonst kovalente Bindungen gebildet. Diese Aussage ist nicht immer gültig, aber trotzdem meistens zutreffend und deshalb auch gebräuchlich.

Bei KF (Kaliumfluorid) gilt:

$$\left. \begin{array}{l} E_K = 0,82 \\ E_F = 3,98 \end{array} \right\} \text{(Angabe)} \Rightarrow \Delta E = E_F - E_K = 3,98 - 0,82 = 3,16 > 1,7 \Rightarrow \text{KF ist ionisch gebunden. (KF ist ein Salz)}$$

Bei GaAs (Galiumarsenid) gilt:

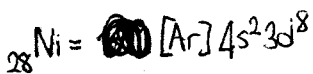
$$\left. \begin{array}{l} E_{Ga} = 1,81 \\ E_{As} = 2,18 \end{array} \right\} \text{(Angabe)} \Rightarrow \Delta E = E_{As} - E_{Ga} = 2,18 - 1,81 = 0,37 \Rightarrow \text{GaAs ist kovalent gebunden. (GaAs ist ein III-V Verbindungshalbleiter.)}$$

b) In dieser Teilaufgabe sollen für drei Metalle (Ni, Ti, Cu) der Gesamtspin S , der Gesamtbahn Drehimpuls L und der Gesamtdrehimpuls J berechnet werden. Diese drei Größen sind wie folgt definiert:

- S ist Summe der Einzelspins ^{s_i} der Elektronen: $S = \sum_i s_i$.
- L ist Summe der magnetischen Quantenzahlen m_i der Elektronen: $L = \sum_i m_i$.
- Für J gilt: $J = \begin{cases} |L| - |S| & \text{Orbital ist weniger als halbvoll} \\ |L| + |S| & \text{Orbital ist mehr als halbvoll} \end{cases}$

Zu diesen Größen tragen lediglich die Elektronen in nicht vollständig besetzten Orbitalen bei, da bei vollbesetzten Orbitalen immer $S=L=J=0$ gilt. Um diese Größen zu bestimmen soll man also die Elektronenkonfiguration des ~~Orbitals~~ betrachteten (nicht vollbesetzten) Orbitals gemäß der Hund'schen Regeln aufschreiben, und dann einfach diese Größen ablesen (S, L) bzw. berechnen (J). (Für die Definition der Hund'schen Regeln siehe Zusammenfassung 4). Man kann die Hund'schen Regeln ganz einfach berücksichtigen, indem man den Trick in der Zusammenfassung 4 nutzt, ohne lang über Hund'sche Regeln zu denken. Nämlich man fange beim Auffüllen des Orbitals von links ($m < 0$) mit positivem Spin an, laufe so weiter (mit $s > 0$) bis zum rechten Rand und dann kehre mit negativem Spin zurück, je nachdem wie viele Elektronen sich in dem Orbital befinden. (Die andere Variante aus der Zus. 4 ist auch gültig und würde zu gleichen Ergebnissen für S, L, J führen)

1. Um die Elektronenkonfig. von Ni aufzuschreiben, soll man zunächst seine Ordnungszahl aus dem Periodensystem ablesen. Nickel hat 28 Protonen und damit auch 28 Elektronen. Die Elektronenkonfig. lautet:



Da $3d$ -Orbital das einzige nicht vollgefüllte Orbital ist, soll nur es betrachtet werden. Ein d -Orbital kann bis auf 10 Elektronen aufnehmen, und sieht wie folgt aus:

$$m = \begin{array}{|c|c|c|c|c|} \hline -2 & -1 & 0 & 1 & 2 \\ \hline \end{array}$$

$$s = \begin{array}{|c|c|c|c|c|} \hline & & & & \\ \hline \end{array}$$

Nun soll man 8 Elektronen (für Ni) in dieses unterbringen. Mit dem Trick von oben gilt:

$$m = \begin{array}{|c|c|c|c|c|} \hline -2 & -1 & 0 & 1 & 2 \\ \hline \end{array}$$

$$s = \begin{array}{|c|c|c|c|c|} \hline \uparrow & \uparrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow \\ \hline \end{array}$$

Damit folgt für S: $S = 5 \cdot \frac{+1}{2} - \frac{1}{2} \cdot 3 = 2 \cdot \frac{1}{2} = +1$

Für L und J gelten: $L = -2 \cdot 1 - 1 \cdot 1 + 0 \cdot 2 + 1 \cdot 2 + 2 \cdot 2 = +3$ } $\Rightarrow J = 3 + 1 = +4$

\downarrow
 $m_i N$ → Anzahl der Elektronen mit $m = m_i$

\downarrow
 Das Orbital ist mehr als halbvoll.

2. Die Anzahl der Elektronen bei einem Titanium-Atom ist 22. Damit gilt für die Elektronenkonfig.:

${}_{22}\text{Ti} = [\text{Ar}] 4s^2 3d^2 \Rightarrow$ Man soll nur 3d-Orbital betrachten.

Es gilt nach dem Trick (Hundschen Regeln):

m =	-2	-1	0	1	2
s =	↑	↑			

$\Rightarrow S = 2 \cdot \frac{+1}{2} = +1$

$L = -2 \cdot 1 - 1 \cdot 1 + 0 \cdot 0 + 1 \cdot 0 + 2 \cdot 0 = -3$

$\Rightarrow J = ||L| - |S|| = ||-3| - |1|| = |3 - 1| = |2| = +2$

Orbital ist weniger als halbvoll.

3. Aus dem Periodensystem kann man ablesen, dass ein Kupferatom 29 Elektronen besitzt. Man muss bei Cu beachten, dass seine Elektronenkonfig. einen Ausnahmefall darstellt (siehe Zusammenfassung 3 und Teilaufgabe c). Es gilt nämlich:

${}_{29}\text{Cu} = [\text{Ar}] 4s^1 3d^{10}$

Obwohl 3d-Orbital das äußerst liegende und energetisch höchste Orbital ist, ist es hier vollbesetzt, wobei für das 4s-Orbital das nicht gilt. Bei Cu soll man also das 4s-Orbital betrachten:

m =	0
s =	↑

$\Rightarrow S = +\frac{1}{2}$

$L = 0$

$\Rightarrow J = |S| = |+\frac{1}{2}| = \frac{1}{2}$

Schale ist halbvoll $\Rightarrow L = 0$
 \Rightarrow Man kann beide Formeln nutzen, es gilt $J = |S|$

c) Wie bekannt sind die Elektronenverteilungen von ${}_{24}\text{Cr}$ und ${}_{29}\text{Cu}$ Ausnahmefälle und lauten:

${}_{24}\text{Cr} = [\text{Ar}] 4s^1 3d^5$, ${}_{29}\text{Cu} = [\text{Ar}] 4s^1 3d^{10}$

Der Grund für diese merkwürdige Elektronenkonfigurationen ist wieder, dass diese energetisch günstiger als erwartete Konfigurationen sind. Obwohl der Prozess, in dem ein 4s-Elektron zu 3d-Orbital angehoben wird, Energie benötigt, wird diese Energie bei Cr durch das halbvolle 3d-Orbital und bei Cu durch das vollbesetzte 3d-Orbital kompensiert. Deshalb ist bei Cr die Maximierung des Gesamtspins im 3d-Orbital und bei Cu die Spinabsättigung des 3d-Orbitals energetisch günstiger als die Spinabsättigung des 4s-Orbitals.

d) NaCl-Moleküle sind ionisch gebunden. Deshalb soll man drei Teilprozesse betrachten, durch die das NaCl-Molekül gebildet wird. Diese sind Ionisierung des Kations, Ionisierung des Anions und Molekülbildung. Die Bindungsenergie des NaCl-Moleküls, also des Produkts dieser Prozesse ergibt sich aus der gesamten Energiebilanz der drei Teilprozesse. Die gesamte Energiebilanz berechnet man, indem man die einzelnen Reaktionsenergien der Teilprozesse zusammenzählt, wobei die aufgenommene Energien negativ und abgegebene Energien positiv gezählt werden. Es ist bei chemischen Reaktionen immer wichtig im Hinterkopf zu haben, dass während einer Abspaltung Energie (vom System) aufgenommen und während einer Bindung Energie (vom System) abgegeben wird. Deshalb wird bei der Ionisierung des Kations, wobei ein Elektron von einem Atom abgespalten wird, Energie aufgenommen und ist die Ionisierungsenergie des entsprechenden Atoms negativ zu zählen. Dagegen wird bei der Ionisierung des Anions ein Elektron an ein Atom gebunden

und dabei Energie abgegeben. Deshalb soll die Ionisierungsenergie des entsprechenden Atoms positiv gezählt werden. Während der Molekülbildung werden zwei (in diesem Fall) Ionen aneinander gebunden, was wieder unter Energieabgabe geschieht. Die Energie dieses Prozesses ergibt sich aus der Coulombanziehung und ist auch positiv zu zählen.

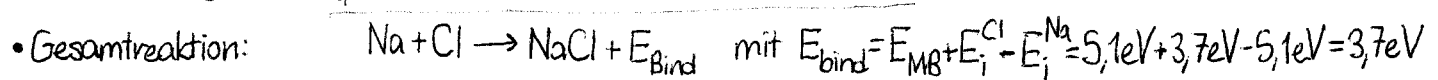
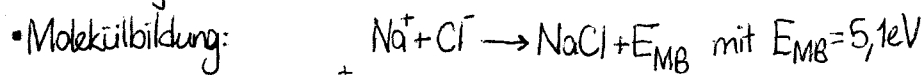
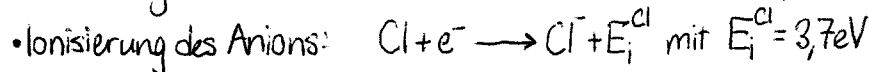
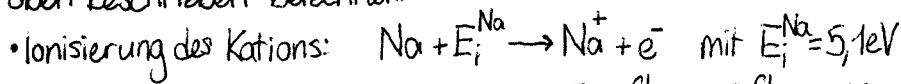
Konkret betrachtet wird während der Molekülbildung das Kation (hier Na^+ -Ion) vom Unendlichen in dem Kraftfeld der Coulombschen Anziehung an das Anion Cl^- herangeführt, wobei ~~am Ende~~ am Ende die Elektronenschalen der beiden Ionen sich berühren, d.h. der Abstand der Ionenmittelpunkte gleich zu dem Summe der Radien beider Ionen ist. (~~am Ende~~ $r_0 = R(\text{Na}^+) + R(\text{Cl}^-)$). Die dabei frei werdende Energie berechnet man, indem man über die Coulomb-Kraft weg integriert.

$$E_{\text{MB}} = \int_{\infty}^{r_0} \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} dr = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0} \int_{\infty}^{r_0} \frac{1}{r^2} dr = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{-1}{r} \right]_{\infty}^{r_0} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{1}{r} \right]_{\infty}^{r_0} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} - 0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} = \frac{(1,6 \cdot 10^{-19} \text{As})^2}{4\pi \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \frac{\text{As}}{\text{Vm}} \cdot 281 \cdot 10^{-12} \text{m}}$$

$$r_0 = R(\text{Na}^+) + R(\text{Cl}^-) = 99 \text{pm} + 182 \text{pm} = 281 \text{pm} = 281 \cdot 10^{-12} \text{m}$$

$$\approx 8,19 \cdot 10^{-19} \text{VAs} = 8,19 \cdot 10^{-19} \text{J} \approx 5,1 \text{eV}$$

Nun kann man alle drei Teilprozesse aufschreiben und daraus die Bindungsenergie eines NaCl-Moleküls wie oben beschrieben berechnen.



⇒ Die Bindungsenergie eines NaCl-Moleküls ist 3,7 eV.