

rasjkurs i KEM120
1. november 2015

ELEKTRONEGATIVITET:

$> 1.5 - 1.8 \Rightarrow$ Ionisk (tømmettingregel)

Lewisstrukturer:

- Minst EN i sentor av strukturen
- H alltid ytterst.

Størrelse: Metallisk eller kovalent radius: Omvendt av elektronegativitet

Kationer er mindre i radius

Anioner er større i radius

Høyere ladning \Rightarrow større forskjell

Større ladning \Rightarrow større ion for anioner
 \Rightarrow mindre ion for kationer

- Koordinasjonstall: Tall ligander

Jo høyere i periodesystemet, jo hardere syrer og baser.

(høyere = lavere periode). Syrer: Alle metaller, H, Ge og Sb.

Rusten baser.

- Myke syrer og baser:

- Lav ladningstetthet

- Lavt eller nøytralt oksidasjonstall (-1, 0, +1)

- Stor størrelse (høy polariserbarhet av valenselektron)

- Harde syrer og baser

- Høy ladningstetthet

- Høye oksidasjonstall (-5, -4, (-3), +3, +4, +5)

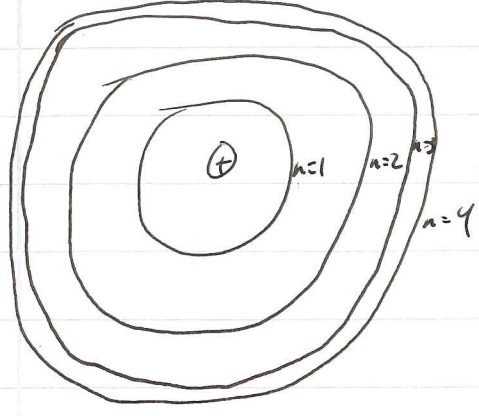
- Liten radius (lite polariserbare)

HSAB: Trender for Lewis' "basisitet" gr 15-17.

Gruppe	Stabilitet med harde syrer	Stabilitet med myke syrer
15	$N \gg P > As > Sb > Bi$	$N \ll P > As > Sb > Bi$
16	$O \gg S > Se > Te$	$O \ll S \sim Se \sim Te$
17	$F \gg Cl > Br > I$	$F \ll Cl < Br \ll I$

Hvordan skildres man et elektron?

- Bohr-modellen: Gir ioniseringsenergi
- Atomorbitalteori: Gir fullstendig matematisk forklaring



Må kunne s- og p-orbitalene.
Bør kunne d og f.

Kvantetall: n hoved, l orbital, m_l magnetisk, m_s spinn

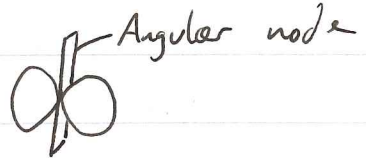
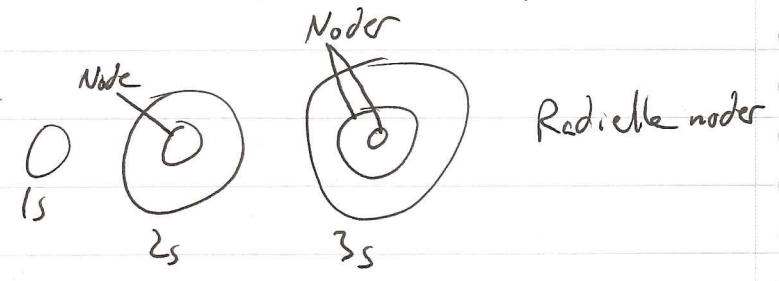
$n \in 0, 1, 2, \dots$
 $l = 0, 1, 2, 3$ (s, p, d, f)
 $m_l = -l, \dots, 0, \dots, l$

- Fase

- Node

- Radial: Antall radiale noder = $n - (l + 1) = n - l - 1$

- Angular



Ioniseringsenergi og MO:

1. ioniseringsenergi følger gruppe- og periodetrender
- "Alltid" mindre nedover en gruppe
 - "Alltid" høyere bortover en periode, unntatt ved bytte av underkall (s → p) og ved spinparing.

VSEPR-teorien

Metode

- 1) Finn sentralatomet og ant. valenselektroner
- 2) Legg til evt. ladning
- 3) Trekk fra bindinger til sentralatomet
- 4) Del resterende elektroner på 2 → gir ledige elektronpar
- 5) Legg sammen bindinger og elektronpar
- 6) Utled strukturen.

Strukturen til faste stoffer (kap 6)

Protonstruktur	Kat:anion-koordinasjon	Tettpakking	Hull okkupert
NaCl (MX)	6:6	Kubisk av anion	Alle oktaedriske
NiAs (MX)	6:6	Heksagonalt av anion	Alle oktaedriske
Fluoritt (aF ₂ (MX ₂))	8:4	Kubisk av kation	Alle tetraedriske
Antifluoritt (M ₂ X)	4:8	Kubisk av anion	Alle tetraedriske
Sinkblende ZnS	4:4	Kubisk av anion	1/2 tetraedriske
Wurtzite ZnS	4:4	Heksagonalt av anion	1/2 tetraedriske
CsCl	8:8	Nei, enkelt kubisk av anion	Alle

Mer avansert:

Rutil TiO ₂	6:3	Metall koordinerer 6 oktaedriske. Strukturen kan bygges opp av bygger av oktaedre som er vridd i forhold til hverandre
CdI ₂	6:3	"Tettpakket" heksagonal kulepakking av anioner med alle oktaedriske hull fylt i annenhet leg. CdI ₂ har kubisk tettpakking.
Perovskitt (CaTiO ₃) (ABO ₃)	A: 12, B: 6 O: 2+4	A i sentrum av kube som består av B, O ligger på midten av alle kantene.

Gitterenergi:

$$\Delta U(OK) = - \frac{LA|z_+||z_-|e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{LA}{r^n} = - \frac{LA|z_+||z_-|e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

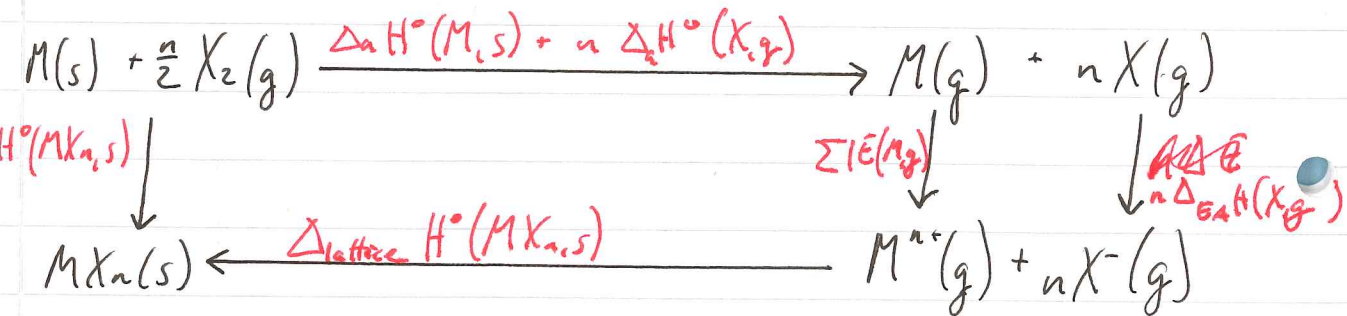
(Born-Landé-ligningen)

Som over, men $\frac{1}{n}$ blir til $\frac{1}{n_0}$ ved å ta i bruk kantenkarakteristiske beregninger.

Hess' lov: Entalpiendringen i en rxn kan skrives som entalpiendringen i en serie rxn med samme start- og slutt punkt.
 ⇒ Tilstandsfunksjon

Born-Haber-syklus: Ofte er dannelseentalpi uløst og vanskelig å måle.

- 1) Få alle atomer i gassfase og ioniser dem (IE for kationer, elektronaffinitet for anioner)
- 2) Finn gitterenergi (enten oppgitt eller i form av Born-Landé (Mayer))
- 3) Gang med -1.



Huskeregler:

- ~~Atomiseringsenergi~~ Atomiseringsenergi, alltid endoterm (bryter bindinger)
- Ioniseringsenergi — " — (tar et elektron ut i vakuum)
- Elektronaffinitet alltid eksoterm for første atom
- Gitterenergi alltid eksoterm

Hvordan blir ting løst

- Fra entalpistated:
- Energi i gitteret vs. energi av hydratisering
- OBS: Entropi har mye å si spesielt for større og høyt ladde ioner.

Red-oks: Mye uorganisk kjemi er redoks
 Hva betyr det?

- F.eks. kan de edleste metallene (Cu, Ag, Au) er stabile mot fortyndede syrer's angrep.
- Sterke oksidasjonsmidler: Cr^{3+} , S_2O_4 , F_2 (Ekstremt)

Red-oks og Gibbs' energi

$$\Delta G = -zFE_{cell}$$

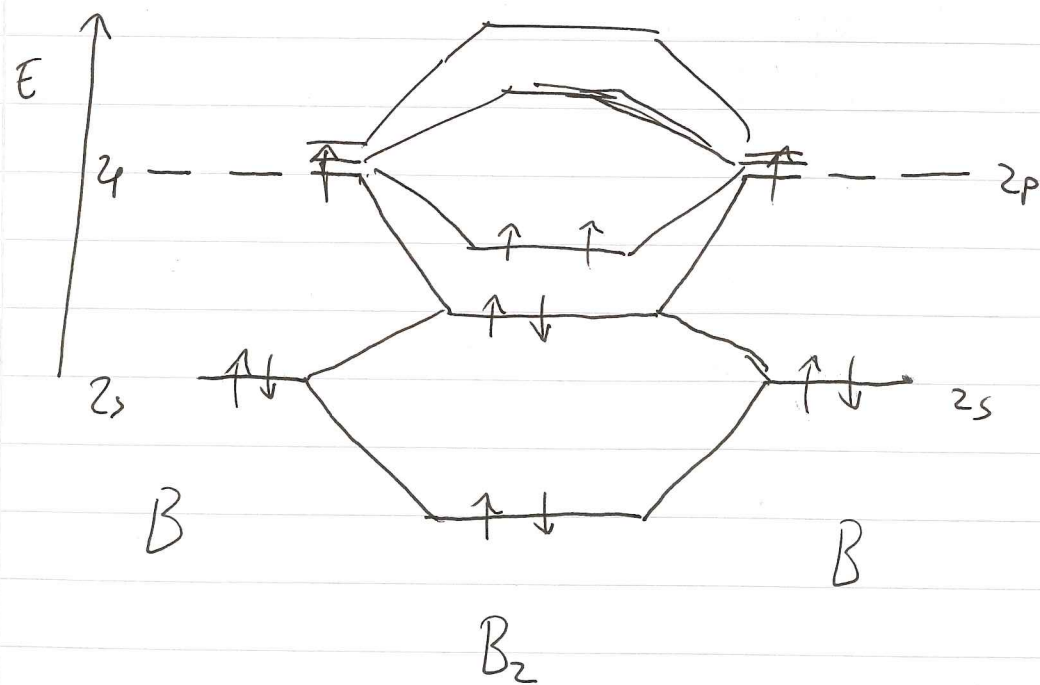
Ikke-oppgitte redokspotensialer: $E_{cell} = - \frac{\sum \Delta G}{z'F}$

Dersom det kun er 1 elektronprosess, trenger du kun å ta snittet av E-verdiene

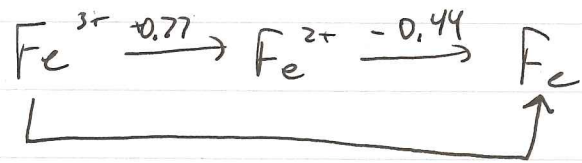
Kaloritet
 Kvalitet: 693231

Orbitaldiagram:

$$\text{Bindingsorden} = \frac{\bar{e}_{bindende} - \bar{e}_{antibindende}}{2}$$



$$\Delta G = -2FE$$



$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}}^{\circ}$ IKKE summør, det blir feil

$$\begin{aligned}\Delta G_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}} &= \Delta G_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + \Delta G_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} \\ &= -F \cdot 0,77 + 2 \cdot F \cdot 0,44 \\ &= -74,3 \text{ kJ/mol} + 84,9 \text{ kJ/mol} \\ &= 10,6 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

$$E = -0,04$$

Trender i gruppe 1 og 2

De minst rare grupper

Li er ekstremt reaktivt (reduserende)

Oppfører seg som tilnærmet som perfekte kuler:



CsF kan oppføre seg som fluoriddonor

Termisk stabilitet øker nedover gruppen for oksalater (karbonater, nitrater)

Spesielt:

Danner sterke bånd med sykliske polyeter.

- For å finne det mest stabile, må man se på str. av eter og metallionet

Beryllium er ulikt:

- Kovalente halider

- Hydroksidet er antotært (som Al) (danner $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$; løsl)

- Hydrent Be kan oppføre seg som Brønsted-syrer.

- Hard nok til å deprotonere vann.

Gr. 13

- (Ikke les om bor kluster)

- Viktige strukturer og forbindelser inkl

- B_2H_6 , $3c-2e$

- Ga_2H_6

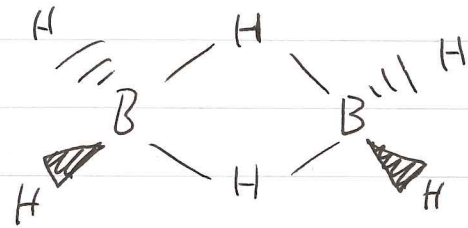
- $[\text{EH}_4]^-$, $E = \text{B}, \text{Al}$ hydrid-donor

- Al_2O_3 , svært eksoterm dannelsesentalpi

- BF_3 , stabilt halid, de andre ~~ikke~~ ingår i utbytelsesreaksjoner

- Husk at oksidasjonstall 1 er viktig for Tl

MO til B_2H_6



Halider til gr. 13

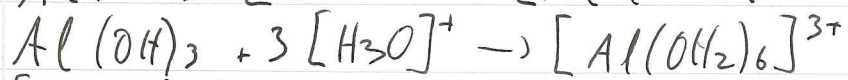
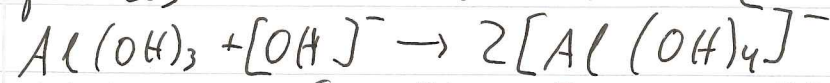
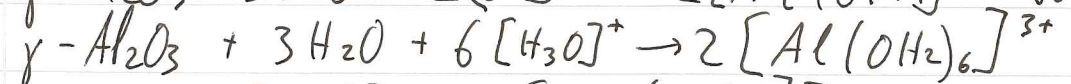
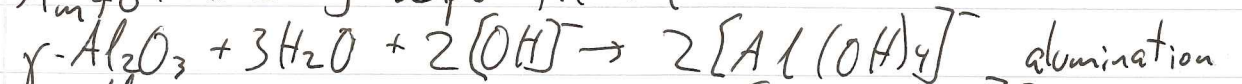
- Kun BF_3 danner lett addukt (er en Lewis-syre) for BX_3 av de andre halidene er substitusjon vanligst.

- Alle halider hydrolyser lett.

- Fluorid til Al, Ga, In er faste stoffer

- De andre halidene danner addukt med nøytrale Lewis-baser.

Amfotære egenskaper til Al.



- $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ er en Brønsted-syre

- Disse rxn gjelder også for Ga, mens for In og Tl er de samme polymorfene basiske.

Gruppe 14

- C er ulikt de andre
 - Kjedeformelse viktig, mindre viktig nedover
- Mest org. kjemi
 - Vær obs på variasjon i bindingsentalpen med oksygen og halogen (husk p-p-interaksjoner)
 - Bindinger til C er ofte kinetisk stabilisert grunnet sterisk hindring av angrep

Halider av Ge og Sn

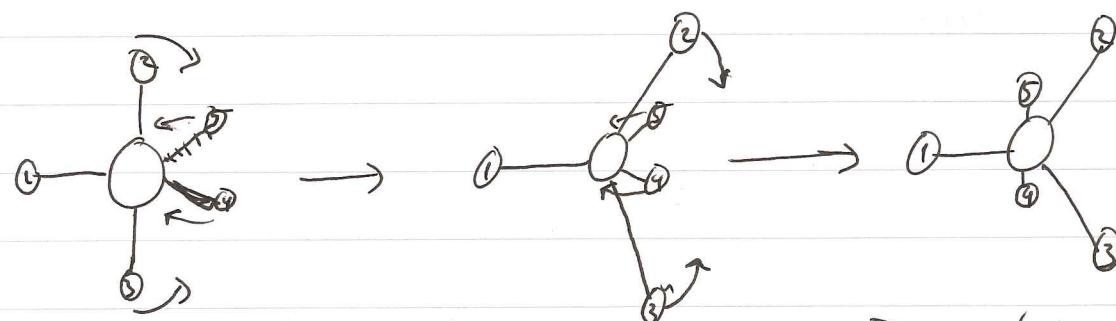
- Ge- og Sn-halider oppfører seg som Lewis-syrer
 - GeX_2 , $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ er halidakseptor
 - GeCl_4 kan danne $[\text{GeCl}_6]^{2-}$
 - SnX_4 er Lewis-syrer der SnF_4 er den sterkeste.

Gr. 15

- Bindinger kan ikke lenger ses på som ioniske
 - -3 i oksidtilstand er ekstremt høyt.
- Det meste kan eksplodere eller drepe deg
- Viktig: Gen. trend i bindingsstyrke med O, F og Cl mellom N og P grunnet ledige elektronpar.

Berry pseudorotasjon

- Vanligvis er aksiale og ekvatoriale bindinger i trigonalt bipyramidale strukturer ikke like lange i krystaller, men med spektroskopi vil man ikke se forskjell.



Trigonalt bipyramidalt
(2 og 3 aksiale)

Pyramide med kvadratisk
bunn

Trigonalt bipyramidalt
(4 og 5 aksiale)

Halider:

- AsF_3 reagerer med silica, så kan ikke bruke glass
- AsF_5 sterk fluoridakseptor
- SbF_3 brukt som fluoreringsmiddel (byter ut Cl med F)
- SbF_5 er kanskje den sterkeste fluoridakseptoren, ~~bedst~~

Gr. 16

Et veldig varient kap

Reaktive forbindelser inkluderer O_2F_2 som fluorinerer det meste og SF_4 som er mye brukt i org. kjemi som selektiv fluoriseringsagent.

SF_6 er kin. ekstremt stabilt (til en viss grad for SeF_6 og TeF_6 også, men kanskje høyere koordinasjon). Svoveldioksider og -syrer for spesielt interessante.

Gr. 17

Oppsummering:

- Interhalogener
- Oksider og oksidfluorider
- Charge-transfer

Oksider	Interhalogener:
X_2O	Linear: $[ClF_2]^-$, $[IF_2]^-$, $[Cl_2]^-$, $[Br_2]^-$
X_2O_2	Bøyd: $[ClF_2]^+$, ...
X_2O_3	T-form: ClF_3 , BrF_3 , IF_3 , ICl_3
X_2O_4	Planartriangel: $[ClF_4]^-$, $[BrF_4]^-$, ...
X_2O_5	"Humpedisc": $[ClF_4]^+$, ...
X_2O_6	Pentagonal planar: $[F_5]^{2-}$
X_2O_7	Oktædrisk: $[ClF_6]^+$, $[BrF_6]^+$, $[IF_6]^+$
	Pentagonal bipyramidal: IF_7
	Kvadrat antiprismatisk: $[F_8]^-$

Oksosyrer:

- Kun perborsyre ($HClO_4$) er stabil
- Klorationet er svakt koordinerende (uskyldig), men perbromater er eksplosive.

- På tross av høyt redoks-potensiale, er den vanskelig å redusere.

Oksider: Oksygenfluorider: OF_2 , O_2F_2 , O_4F_2

Kloroksider: Cl_2O , Cl_2O_2 , ClO_2 , Cl_2O_4 , Cl_2O_6 , Cl_2O_7

Bromoksider: Br_2O , Br_2O_3 , Br_2O_4 ?, Br_2O_5

Gr. 18 Jodoksider: I_2O_4 , I_2O_5 , I_2O_6

- Et ord: Xenonfluorider

- Så usannsynlige at førstemann som fant dem vant Nobelprisen

Hvordan gå fram på synteseoppgaver?

- Du har kun et visst tall rxn og velge mellom:

- Red-oks
- Syre-base
- Ligandsubstitusjon
- Se etter "kjente" reaktanter
- Halidakseptorer (Lewis-syrer):
 - AsF_5 , $SbCl_5$, SbF_5 , BF_3 , GeX_2
- ~~Haliddonorer~~
 - Interhalogen (obs: opptrer som ~~red~~akseptorer med store kationer)
 - Borhalider (-F)
 - Svært stabile forbindelser:
 - SF_4 , SiO_2 , Al_2O_3 , $LiCl$, $Be(OH)_2$
 - Svært reaktive forbindelser:
 - AsF_3 , $AsCl_3$

Oppsummering

Lær VSEPR

Husk de store trendene

Bli trygg på alle MO-diagram

- CO₂, CO, B₂H₆

Husk standardreaktantene

Husk hva red-oksrxn, disproportionering, hydrolyse og kondensasjon er.

