

# ÜS 1 - Grundlagen 2

Das Term symbol  $^{2S+1}L_J$  bündelt alle Besetzungsinformationen. Hat man die Elektronenkonfiguration bestimmt, lässt es sich wie folgt herleiten

L	Gesamtbahndrehimpulsvektor $\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$	Summe aller $m_l$ -Quantenzahlen $2p \begin{array}{ c c c } \hline \uparrow & \downarrow & \uparrow \\ \hline 1 & 0 & -1 \\ \hline \end{array} \Rightarrow L = 2 \cdot 1 + 0 + (-1) = 1 = P$  L   0   1   2   3   4   5   S   P   D   F   G   H
S	Gesamtelektronenspin-drehimpulsvektor $\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$	Alle Elektronenspins zusammen (Spinmultiplizität = $2S + 1$ ) $2p \begin{array}{ c c } \hline \uparrow & \uparrow \\ \hline \end{array} \Rightarrow S = 3 \cdot \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 1$  S   2S + 1   Zustand 0   1   Singulett-Zustand 1/2   2   Dublett-Zustand 1   3   Triplett-Zustand 3/2   4   Quartett-Zustand
J	Gesamtdrehimpulsvektor $\vec{J} = \sum_i \vec{j}_i$	$J = \begin{cases} L + S & \text{für mehr als halb gefüllte Schalen} \\  L - S  & \text{für weniger als halb gefüllte Schalen} \end{cases}$ $2p \begin{array}{ c c } \hline \uparrow & \uparrow \\ \hline \end{array} \Rightarrow S = 1 \quad L = 1 \Rightarrow J = L + S = 2$
Term symbol $^{2S+1}L_J$		$2p \begin{array}{ c c } \hline \uparrow & \uparrow \\ \hline \end{array} \Rightarrow \begin{cases} S = 1 \\ L = 1 \\ J = 2 \end{cases} \Rightarrow O: [^3P_2]$

• **Example 1.1 — Grundzustandsterm von Kohlenstoff.** Kohlenstoff hat die Elektronenkonfiguration  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Die beiden 2p-Elektronen bestimmen den Grundzustandsterm.

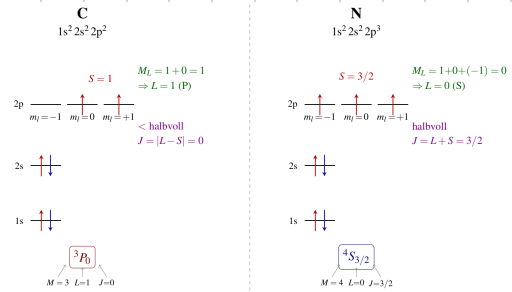
- Maximiere S. Die beiden Elektronen besetzen verschiedene 2p-Orbitale mit parallelen Spins:  $S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$ , also  $2S + 1 = 3$  (Triplett).
- Maximiere L. Mögliche Verteilung mit  $m_l = +1$  und  $m_l = 0$ :  $M_L = 1 + 0 = 1$ , also  $L = 1$  (P-Term).
- Bestimme J. Die Unterschale ist weniger als halbgefüllt (2 von 6 Elektronen), daher  $J = |L - S| = |1 - 1| = 0$ .

Der Grundzustandsterm von Kohlenstoff ist somit  $^3P_0$ .

• **Example 1.2 — Grundzustandsterm von Stickstoff.** Stickstoff hat die Elektronenkonfiguration  $1s^2 2s^2 2p^3$ . Die drei 2p-Elektronen bestimmen den Grundzustandsterm.

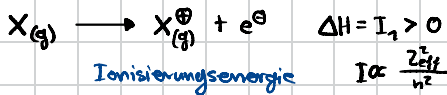
- Maximiere S. Die drei Elektronen besetzen jeweils ein verschiedenes 2p-Orbital mit parallelen Spins:  $S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$ , also  $2S + 1 = 4$  (Quartett).
- Maximiere L. Bei maximaler Spinmultiplizität muss jedes Elektron ein anderes  $m_l$ -Orbital besetzen:  $m_l = +1, 0, -1$ . Damit  $M_L = 1 + 0 + (-1) = 0$ , also  $L = 0$  (S-Term).
- Bestimme J. Die Unterschale ist genau halbgefüllt (3 von 6 Elektronen), daher  $J = L + S = 0 + \frac{3}{2} = \frac{3}{2}$ .

Der Grundzustandsterm von Stickstoff ist somit  $^4S_{3/2}$ .

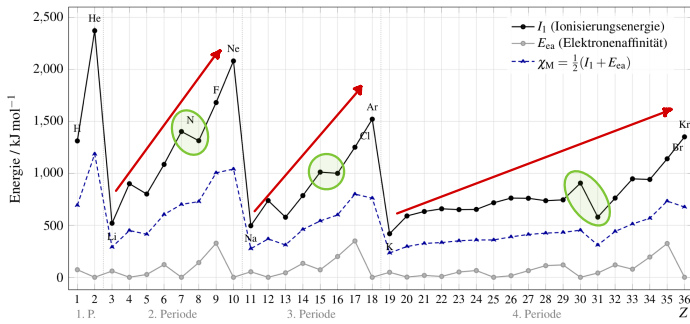


## Ionisierungsenergie und Elektronenaffinität

In den letzten Vorlesungen ACI(PC) habt ihr euch bereits mit Ionisierungsenergie und Elektronenaffinität beschäftigt, wobei die Ionisierungsenergie die Reaktionswärme einer atomaren Elektronenabgabe und die Elektronenaffinität die Reaktionswärme einer atomaren Elektronenaufnahme ist. Nach IUPAC sind beide Größen positiv definiert.



- Die sukzessiven Ionisierungsenergien nehmen zu, da mehr effektive Kernladung die verbleibenden Elektronen anzieht ( $Mg: I_1 = 738 \frac{kJ}{mol} < I_2 = 1451 \frac{kJ}{mol} < I_3 = 773 \frac{kJ}{mol}$ )
- I und A nehmen innerhalb einer Periode zu, da  $Z_{\text{eff}}$  steigt.
- I und A nehmen innerhalb einer Gruppe ab, da die  $e^-$  weiter weg vom Kern sind.



Anstieg in der Periode

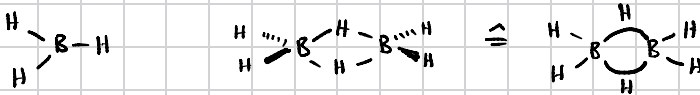
Knicke durch vollgefüllte Schalen

IE <sub>1</sub> (kJ mol <sup>-1</sup> )																		EA (kJ mol <sup>-1</sup> )			
H 1312 73																	He 2372 0				
Li 520 60	Be 900 0															B 801 27	C 1086 122	N 1402 0	O 1314 141	F 1681 328	Ne 2081 0
Na 496 53	Mg 738 0															Al 578 42	Si 787 134	P 1012 72	S 1000 200	Cl 1251 349	Ar 1521 0
K 419 48	Ca 590 4	Sc 631 18	Ti 658 8	V 650 51	Cr 653 64	Mn 717 0	Fe 759 15	Co 758 64	Ni 737 112	Cu 746 119	Zn 906 0	Ga 579 40	Ge 762 119	As 944 79	Se 941 195	Br 1140 325	Kr 1351 0				
Rb 403 47	Sr 550 5	Y 616 30	Zr 660 86	Nb 664 86	Mo 685 72	Tc 702 53	Ru 711 101	Rh 720 110	Pd 805 54	Ag 731 126	Cd 868 0	In 558 39	Sn 709 107	Sb 832 190	Te 869 190	I 1008 295	Xe 1171 0				
Cs 376 46	Ba 503 14	*	Hf 654 0	Ta 761 31	W 770 79	Re 760 14	Os 840 104	Ir 890 151	Pt 870 205	Au 890 223	Hg 1007 0	Tl 589 36	Pb 716 35	Bi 703 91	Po 812 183	At 899 270	Rn 1037 0				
Fr 393	Ra 509	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og				

* La 538 45	Ce 534 50	Pr 535 50	Nd 533 50	Pm 536 50	Sm 545 50	Eu 547 50	Gd 593 50	Tb 566 50	Dy 573 50	Ho 581 50	Er 589 50	Tm 597 50	Yb 603 50	Lu 524 50
** Ac 490	Th 590	Pa 570	U 598	Np 605	Pu 580	Am 576	Cm 578	Bk 601	Cf 608	Es 619	Fm 627	Md 635	No 642	Lr

## Zwei Zentren Drei Elektronen Bindungen

In bestimmten Verbindungen können auch drei Atome gleichzeitig Orbitale für eine Bindung spenden. Dies beobachtet man häufig für Borane, da Bor drei Valenzelektronen hat und  $BH_3$  folglich nur ein Elektronensertelt, welches energetisch nicht so günstig ist. Das Dimer hingegen bildet ZZZE-Bindungen, wodurch beide Bor-Atome besser "abgesättigt" werden.



# HSAB - Konzept

Das HSAB-Konzept (Hard and Soft Acids and Bases) ist eine Erweiterung des Säure-Base-Konzepts nach Lewis, also der Interaktion von Elektronenpaardonoren (Lewis-Basen) und Elektronenpaarakzeptoren (Lewis-Säuren). Es wurde 1978 von Schwarzenbach (ETH) und Pearson entwickelt und unterteilt Lewis-Säuren/Basen (und für uns auch Elektrophile (LA) und Nucleophile (LB)) in hart, weich und Grenz-bereich. Man tut das, da die eine Base per se nicht besser oder schlechter ist als die andere; es hängt auch von der Säure ab, mit dem es reagiert.

Base:  $:NH_3$  (hart) vs.  $:PH_3$  (weich)  $\Rightarrow$  mit  $H^+$  als Säure ist  $NH_3$  das bessere Nucleophil, da mit  $Me-Hg^{\oplus}$  als Säure ist  $PH_3$  das bessere Nucleophil.

Beim HSAB-Konzept wird deswegen postuliert: **Harte Säuren reagieren bevorzugt mit harten Basen und weiche Säuren mit weichen Basen.**

HSAB - Prinzip: Einteilung der wichtigsten Elektrophile (Lewis - Säuren).

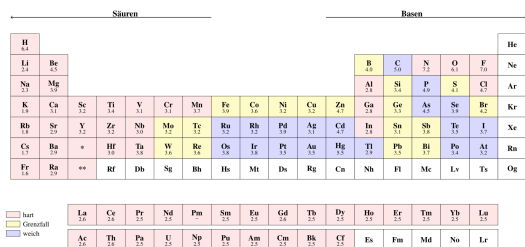
Hart	Grenzgebiet	Weich
$H^+$		
$Li^+, Na^+, K^+$	$NO^+$	$Cu^+, Ag^+, Tl^+, R-Hg^+$
$Be^{2+}, Ca^{2+}, Mn^{2+}$	$Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Sn^{2+}$	$Hg^{2+}, Pd^{2+}, Cd^{2+}, Pt^{2+}$
$Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}$		
$Ti^{4+}, Sn^{4+}$	$BR_3$	$BH_3, GaCl_3, TlR_3$
$BF_3, BCl_3, BBr_3, B(OR)_3, AlR_3, AlCl_3$	$SO_2$	$I_2, Br_2, IClN$
$SO_3, CO_2$		Chinone, Carbene
$HCl, HF, HBr$	$C_6H_5^+, R_3C^+$	$R-S^+, I^-, Br^-, OH^+$
$R-CO^+, NO_2^+$		Radikale, Metalle

HSAB - Prinzip: Einteilung der wichtigsten Nucleophile (Lewis - Basen).

Hart	Grenzgebiet	Weich
$OH^-$		$H^-$
$F^-, AcO^-, Cl^-, NO_3^-, ClO_4^-$	$N_3^-, Br^-, NO_2^-$	$I^-, SCN^-, CN^-, HS^-$
$SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, PO_4^{3-}$	$SO_3^{2-}$	$S_2O_3^{2-}$
$H_2O, NH_3, N_2H_4$	$N_2$	$R_3P, (RO)_3P, CO$
$R-OH, R-NH_2, R-O-R$	Anilin, Pyridin	$R-S-R, Olefine, Benzol$
$R-O^-$		$R-S^-, R^-$

Die Härte von Nucleophilen bzw. Elektrophilen korreliert auch noch mit anderen Eigenschaften wie Ionenradius, Ladungsverteilung und Polarisierbarkeit deswegen man anhand dieser Eigenschaften klassifizieren kann.

Hart	Weich
Kleiner Radius, hohe Ladungsdichte, schlecht polarisierbar <i>Typische harte Säuren:</i> Hochgeladene, kleine Kationen wie $H^+$ , $Mg^{2+}$ , $Al^{3+}$ oder Oxo-Metallkationen wie $Ti^{4+}$	Grosser Radius, kleine Ladungsdichte, leicht polarisierbar <i>Typische weiche Säuren:</i> Späte Übergangsmetallkationen in niedrigen Oxidationsstufen wie $Ag^+$ , $Hg^{2+}$ , $Pd^{2+}$ , $Pt^{2+}$ , $Cu^+$
<i>Typische harte Basen:</i> Kleine, stark basische Anionen oder Donoratome mit hoher Elektronegativität wie $F^-$ , $OH^-$ , $O^{2-}$ , $NH_3$ , $H_2O$	<i>Typische weiche Basen:</i> Leicht polarisierbare Donoratome mit hohem $p$ - oder $d$ -Charakter wie $I^-$ , $S^{2-}$ , Thiole, Phosphine, $\pi$ -Donoren
<i>Bindungscharakter:</i> Überwiegend elektrostatisch/ionisch; hohe Bindungsenergien und grosse Stabilität	<i>Bindungscharakter:</i> Ausgeprägt kovalent; starke Orbitalüberlappung und gegenseitige Polarisierung



Bsp: Die Quecksilberhalogenide zeigen verschiedene Löslichkeitsprodukte in  $H_2O$

$HgCl_2 \Rightarrow K_{sp} = 2.0 \times 10^{-16}$

$HgBr_2 \Rightarrow K_{sp} = 6.2 \times 10^{-20}$

$HgI_2 \Rightarrow K_{sp} = 2.9 \times 10^{-29}$

$Hg^{2+} \Rightarrow$  weich  $H_2O \Rightarrow$  hart

Härte:  $Cl^- > Br^- > I^-$

$HgI_2 \Rightarrow$  stärkste Bindung  $\Rightarrow$  schlechteste Löslichkeit