



Forelesning tirsdag 11.01.22 uke 2

Forelesere: Mari-Ann og Sverre

Uorganisk kjemi: beskrivende form fremfor matematiske formuleringer, god hukommelse

Bok: Inorganic Chemistry, 7th edition + Laboratoriehefte på blackboard.

7 av 13 øvinger godkjent → Starter uke 3

↳ fritt fredag kl 16.00

Laboratoriekurs: Start - uke 8 (uke 8, 9, 11, 12, 13, 14)

tirsdag, onsdag eller torsdag kl 14-18

Semesterprøver: 1 mars + 22 mars

Eksamen: Mai, inspera, skole/hjemme

- HMS og Kontrollspørsmål FOR Lab

UKE 8: Oppgave 1 og 2!

- FORHÅNDSRAPPORT I LABJOURNAL

- Se opptak fra tirsdags labforelesning

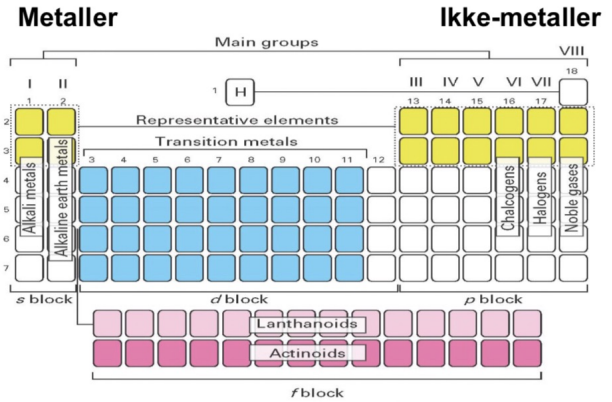
ATOMETS OPPBYGGING

Forklare atomets oppbygging basert på kvantemekanikk og forklare periodiske egenskaper for atomene*

Elektronstruktur er utgangspunkt for bindinger, som er utgangspunkt for kjemi.

- metalliske
- kovalente
- ioniske
- van der Waals

Det periodiske system

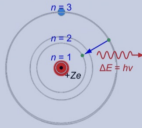


Bohrs modell (1913):

Bohrs modell (1913):

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

ν = frekvens
 λ = bølglengde
 h = Plancks konstant



Niels Bohr
(Nobelpris fysikk 1922)

Bohrs modell forklart observasjon av emittert lys fra eksiterte H-atomer. I Bohrs modell er kun diskrete energier tillatt for H (= kvantifisering)

Schrödingerligningen (1926):

Schrödingerligningen (1926):

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

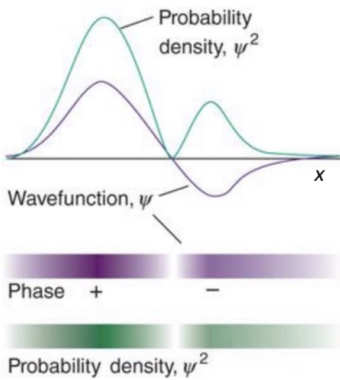
E = Elektronets energi
 \hat{H} = Hamiltonoperator (derivasjon ++)



Erwin Schrödinger
(Nobelpris fysikk 1933)

Beskriver elektroner som bølge

Bølgefunksjonen til elektronet



Elektroner med bestemte energier har større sannsynlighet for å finne seg i bestemte områder

Elektronet kan beskrives som både bølge (ψ) og partikkel.

Summerer alle sannsynlige områder \rightarrow elektronets 'posisjon'

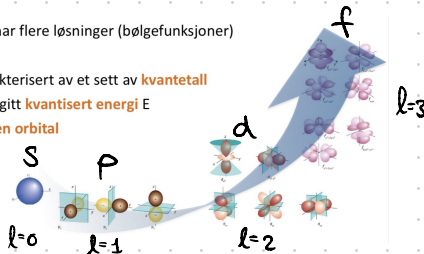
$$\int \psi^2 dx = 1 \quad (\psi - \text{psi})$$

100% sannsynlighet for å finne elektronet i området

ORBITALER OG KVANTETALL

Schrödinger-ligningen har flere løsninger (bølgefunksjoner)

- Hver løsning er karakterisert av et sett av **kvantetall**
- Hver løsning har en gitt **kvantisert energi E**
- Hver løsning kalles **en orbital**



Hovedkvantetall: $n = 1, 2, 3, \dots$

- angir kvantisert energi (definerer hver periode)

Orbitalvinkelmomentkvantetall: $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$

- angir kvantisert banespinn \rightarrow fasongen til orbitalen

Magnetisk kvantetall $m_l = -l, \dots, 0, \dots, l$

- angir den kvantiserte orienteringen av vinkelmoment \rightarrow retningen i rommet

Magnetisk spinnkvantetall («spinn»): $m_s = \pm 1/2$

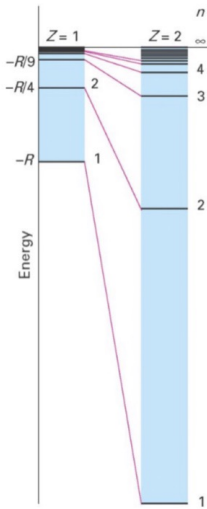
- angir spinn opp/ned for elektronet

Hvert orbital har tre ulike kvantetall: n, l, m_l

To elektroner i samme orbital har ulike m_s

Hvert elektron har fire ulike kvantetall: n, l, m_l, m_s

KVANTIFISERTE ENERGINIVÅER FOR H OG He⁺



Rydberg-formelen:

$$E_n = -hcR_\infty \frac{Z^2}{n^2}$$

$Z = \text{atomnummer}$
 $n = 1, 2, 3, \dots$

$$R_\infty = \frac{m_e e^4}{8h^3 c \epsilon_0^2}$$

Rydbergs konstant

$$hcR_\infty = 13,6 \text{ eV}$$

Laveste energi for H
→ 1 Rydberg (Ry)

För H-atomet har orbitalerna med samma hovedkvantetall n samme energi

Degenererte orbitaler = lik energi

- Definerer skall (n)
- Kvantetall l definerer underskall i hvert skall.

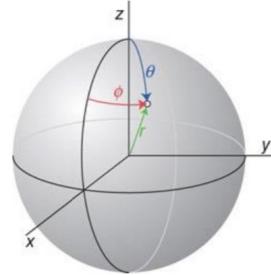
ATOMORBITALENES FORM

Bølgefunksjonen beskrives med polar koordinater:

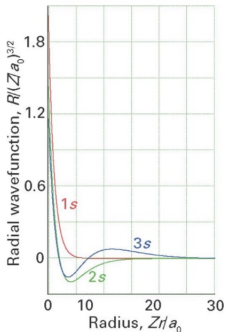
$$\Psi_{nlm_l} = R_{nl}(r) Y_{lm_l}(\theta, \phi)$$

↑
Radiell funksjon
(avstand fra kjernen)

←
Angular funksjon
(retning i rommet)



S-ORBITALEN (l=0, m_l=0)

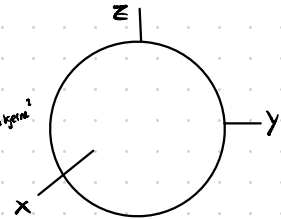
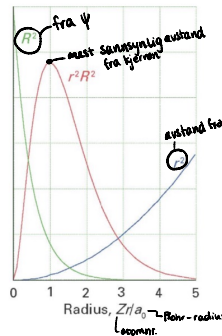


Radiell bølgefunksjon R (ingen variasjon med retning for l=0) → kule

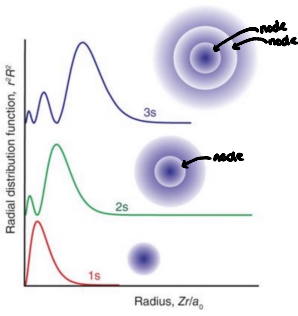
Node: $\psi = 0$

→ null sannsynlighet for at elektronet befinner seg i denne avstanden fra kjernen.

n-1 noder (gjelder kun for s-orbital)



90% sannsynlighet for at elektronet er inni kula (orbitalen)



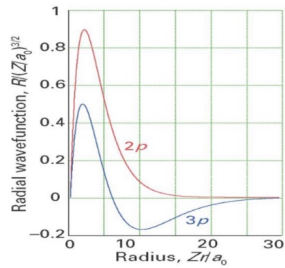
$n-1$ noder for s-ORBITALER ($l=0$)

- 0 node for 1s
- 1 node for 2s
- 2 node for 3s

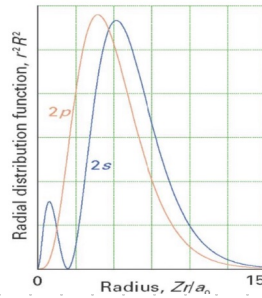
Node (hvitt område)

P-ORBITALENE ($l=1, m_l = -1, 0, +1$)

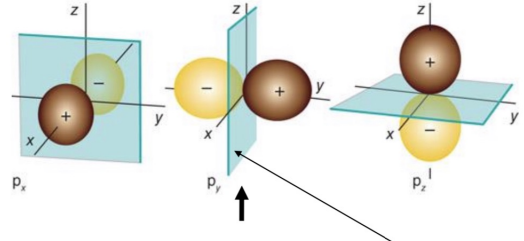
Radiell bølgefunksjon, R :



Null i atom kjernen



$n-l-1$ noder



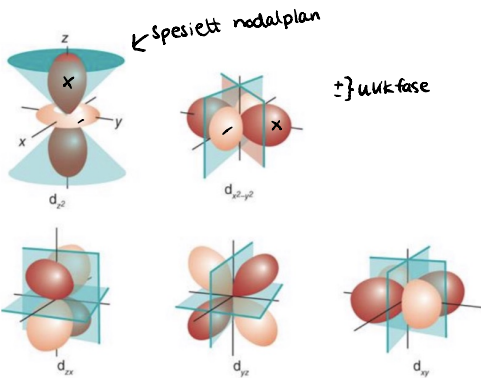
Ulik avhengighet av retning!

$+$ \Rightarrow ulik fase

Nodalplan xz

- xz for y-retningen (p_x)
- yz for x-retningen (p_x)
- xy for z retning (p_z)

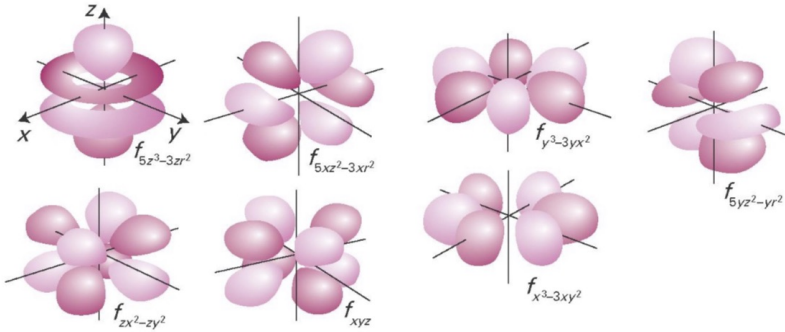
d-orbitalene ($l=2$ og $m_l = -2, -1, 0, +1, +2$)



Legg merke til
retninger og
nodalplan!

HUSK d-ORBITALENE

f-orbitalene ($m_l = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$)



trenger ikke huske

Kvantetall oppsummert

Hovedkvantetall: $n = 1, 2, 3, 4, \dots$

(Angir energi og størrelse)

Orbitalvinkelmomentkvantetall: $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$

(Angir fasongen)

Magnetisk kvantetall: $m_l = -l, \dots, +l$

(Angir retningen i rommet)

Magnetisk spinnkvantetall: $m_s = \pm \frac{1}{2}$

(Angir spinnretning for elektronet)

Orbital kvantetall

Elektron kvantetall



s-, p-, d, og f-orbitaler!

Repetisjon

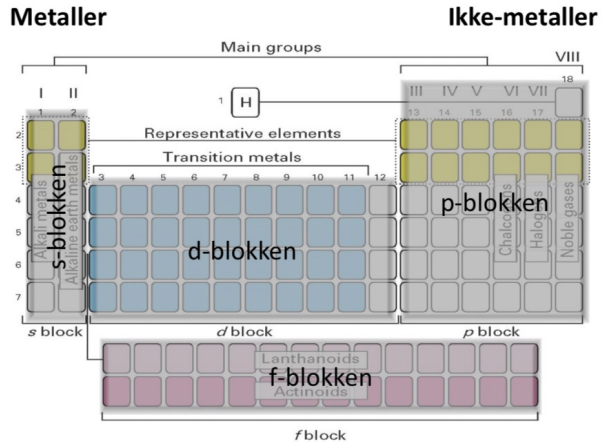
- Atomet består av en kjerne (protoner og nøytroner) og elektroner i atom orbitaler
- Hvert atomorbital har et sett av kvantetall n, l, m
- Atomorbitalene betegnes s, p, d, f
- Hvert orbital har plass til to elektroner med ulikt spinn, $m_s = \pm 1/2$

Videre - OPPBYGGING AV DET PERIODISKE SYSTEM

Elektronkonfigurasjon for grunnbilstand til elementene finnes ved å benytte følgende prinsipper:

- Aufbau/building-up-prinsippet
- Paulis utelukkelsesprinsippet
- Hundas regel
- Stjermering og effektiv kjerne lading

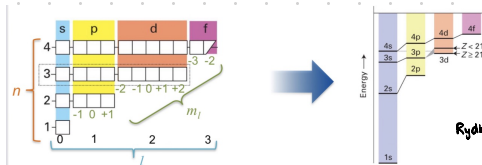
Det periodiske system



AUFBAU (« OPPBYGNINGS ») - PRINSIPP

Viktig:

- H-atomet: Degenerte orbitaler (samme energi) for hver verdi av n
- Atomer med flere e^- : Ikke lenger samme energi for orbitaler innen samme skall!



For elementer med $Z < 21$

Rydbergformelen
 $E_n = \frac{1}{n^2}$

"Elektronene fyller opp laveste energinivå først for høyere energinivåer fylles opp."

- 1s
 - 2s, 2p
 - 3s, 3p, 3d
 - 4s, 4p, 4d, 4f
 - 5s, 5p, 5d, 5f...
 - 6s, 6p, 6d, 6f...
- fungerer til $Z=40$

PAULIS UTELUKKELESERPRINSIPP

"I et atom kan ikke to elektroner ha samme kvantetilstand."

Orbitalene har ulike kvantetall n, l, m

→ De to elektronene i samme orbital m_s ha ulikt kvantetall $m_s = \pm 1/2$ (magnetisk spinn)

HUNDS REGEL

"Elektronkonfigurasjon med laveste energi for et atom er den som gir maksimalt antall uparede elektroner i et gitt sett av degenerte orbitaler"

2p_x 2p_y 2p_z

↑ ↑ ↑

Eksitert tilstand

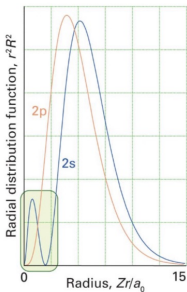
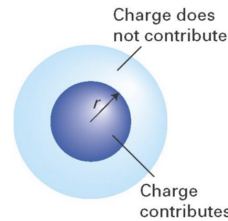
↑ ↑ ↑

Grunntilstand

- sosial distansering for e⁻

SKJERMING OG EFFEKTIV KJERNELADNING

- Kjerne-ladningen (Z_{eff}) et elektron "ser" er differensen mellom den reelle kjerne-ladningen og effekten av skjerming fra andre elektroner
- Kjerne-elektroner (elektroner med lavere n) reduserer Z til Z_{eff} = effektiv kjerne-ladning
- Denne effekten kalles skjerming (σ)



Skjerming avhenger av størrelsen (n) og formen (l) til orbitalene

2p elektroner "ser" en lavere kjerne-ladning (skjermes) pga. at 2s-elektronene skjermes for kjerne-ladningen.

$$Z_{\text{eff}} = Z - \sigma$$

GRAD AV SKJERMING
 $s > p > d > f$

HVOR GODT e-SKJERMES:
 $s < p < d < f$

SLATERS REGEL

Hvordan finner vi skjerming?

$$Z_{\text{eff}} = Z - \sigma$$


Fremgangsmåte:

1. Skriv konfigurasjonen
2. Sorter etter n -verdi
3. Grupper s - og p -orbitaler sammen
4. Bruk Slaters regel.

SLATERS REGEL

Dersom ytterste elektron er i s eller p :

- Hvert av elektronene i en (n s np) gruppe bidrar med 0,35
- Hvert elektron i $n-1$ skall bidrar med 0,85
- Alle elektroner i lavere skall bidrar med 1,0

Dersom ytterste elektron er i d eller f :

- Hvert av de andre elektronene i (nd)/(nf) orbitalen bidrar med 0,35
- Alle elektroner i lavere skall bidrar med 1,0

(1s)(2s2p)(3s3p)(3d)(4s4p)(4d)(4f)...

TABLE 1.2 Effective nuclear charge, Z_{eff}

	H	He						
Z	1	2						
1s	1.00	1.69						
	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Z	3	4	5	6	7	8	9	10
1s	2.69	3.68	4.68	5.67	6.66	7.66	8.65	9.64
2s	1.28	1.91	2.58	3.22	3.85	4.49	5.13	5.76
2p			2.42	3.14	3.83	4.45	5.10	5.76
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
Z	11	12	13	14	15	16	17	18
1s	10.63	11.61	12.59	13.57	14.56	15.54	16.52	17.51
2s	6.57	7.39	8.21	9.02	9.82	10.63	11.43	12.23
2p	6.80	7.83	8.96	9.94	10.96	11.98	12.99	14.01
3s	2.51	3.31	4.12	4.90	5.64	6.37	7.07	7.76
3p			4.07	4.29	4.89	5.48	6.12	6.76

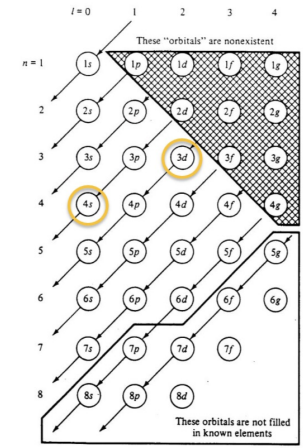
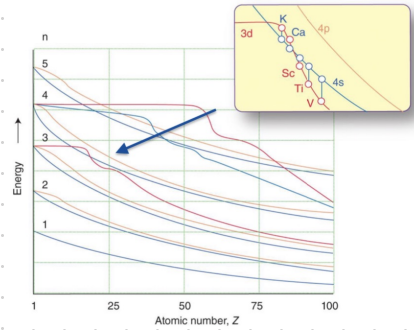
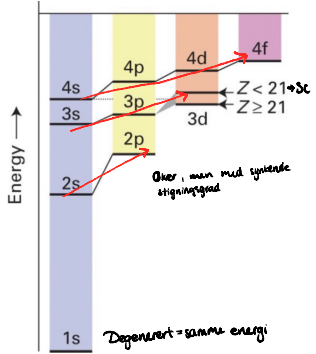
Øker

Øker
 ↳ legger til ett proton for hvert element

Øker
 ↳ legger til flere skall med elektroner
 n øker med 1 for hver periode

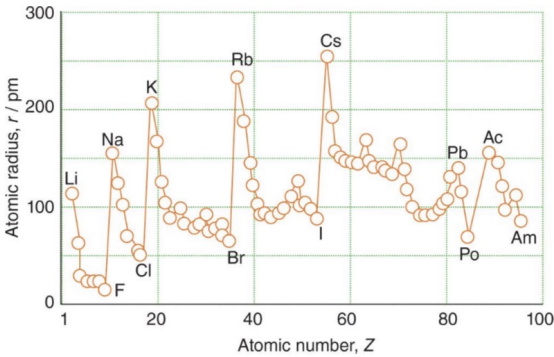
Øker

ENERGINIVÅ

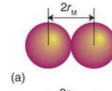


ATOMENES EGENSKAPER

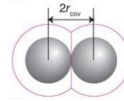
ATOMRADIUS



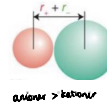
Metallisk atomradius



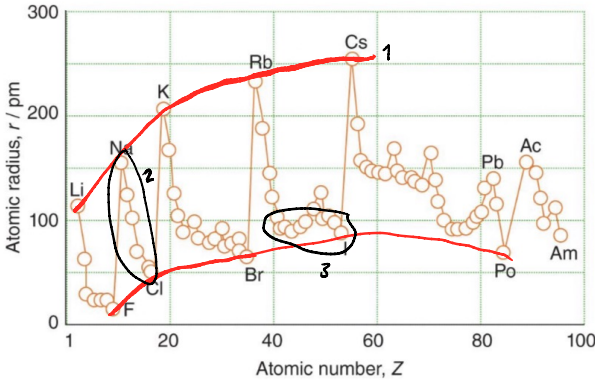
Kovalent atomradius



Ioneradius



Atomradius, trender:



1. Atomradius øker nedover hver gruppe \rightarrow flere skall
2. 1 s- og p-blekk økter atomradius fra venstre mot høyre
3. Lantanoidekontraksjon
(2 og 3: rekke overgangsmetaller har tilnærmet samme radius)

TABLE 1.3 Atomic radii, r /pm

$3d < 4d < 5d$

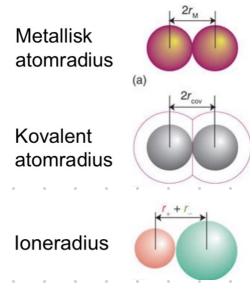
Li	Be	Lantanoidekontraksjon										B	C	N	O	F
157	112	Al	Si	P	S	Cl	88	77	74	73	71					
Na	Mg	125	118	110	104	99										
191	160															
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
235	197	164	147	135	129	137	126	125	125	128	137	140	122	122	117	114
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
250	215	182	160	147	140	135	134	134	137	144	152	150	140	141	135	133
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi		
272	224	188	159	147	141	137	135	136	139	144	155	155	154	152		

These data are taken from A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford, 1984. The values refer to coordination number 12 metallic radii for metals and covalent radii for other elements.

Ioneradius

Anionradius er større med økende ladning
Kationradius avtar med økende ladning

Alle anioner er større enn de nøytrale atomene, mens kationer er mindre → kationer ofte mindre enn anioner!



Isoelektriske

Na⁺, Mg²⁺, Al³⁺

Like mange e⁻, men ulik ioneradius

Na⁺ > Mg²⁺ > Al³⁺ → koordinasjonstall er viktig

TABLE 1.4 Ionic radii, r/pm*

Li ⁺	Be ²⁺	B ³⁺	N ³⁻	O ²⁻	F ⁻
59(4)	27(4)	11(4)	146	135(2)	128(2)
76(6)				138(4)	131(4)
				140(6)	133(6)
				142(8)	
Na ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	P ³⁻	S ²⁻	Cl ⁻
99(4)	49(4)	39(4)	212	184(6)	181(6)
102(6)	72(6)	53(6)			
132(8)	103(8)				
K ⁺	Ca ²⁺	Ga ³⁺	As ³⁻	Se ²⁻	Br ⁻
138(6)	100(6)	62(6)	222	198(6)	196(6)
151(8)	112(8)				
159(10)	123(10)				
160(12)	134(12)				
Rb ⁺	Sr ²⁺	In ³⁺	Sn ³⁻	Sn ⁴⁻	Te ²⁻
148(6)	118(6)	80(6)	83(6)	69(6)	221(6)
160(8)	126(8)	92(8)	93(8)		
173(12)	144(12)				
Cs ⁺	Ba ²⁺	Tl ³⁺			
167(6)	135(6)	89(6)			
174(8)	142(8)	Tl ⁺			
188(12)	175(12)	150(6)			

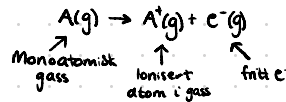
* Numbers in parentheses are the coordination number of the ion. For more values, see Resource section 7.

IONISERINGSENERGI

Ioniseringsenergi (I):

Den energien man trenger for å fjerne ett elektron fra et atom i gass fase.

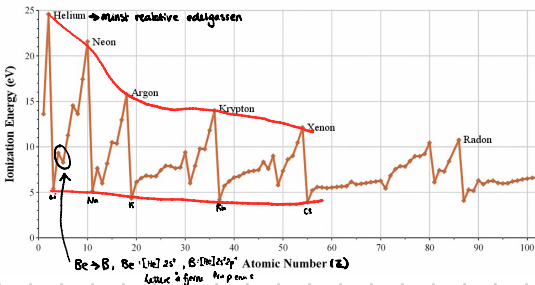
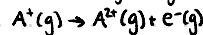
Første ioniseringsenergi:



$$I = \text{kJ/mol eller eV}$$

$$\text{eV} = 1,602 \times 10^{-19} \text{J}$$

Andre ioniseringsenergi:



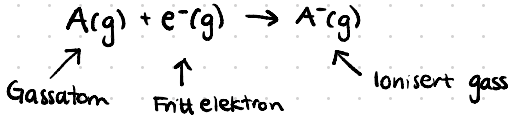
Nyttig tilnærming:

$$I \propto \frac{Z_{\text{eff}}^2}{n^2}$$

ELEKTRONAFFINITET

Elektronaffinitet (E_a):

Forskjellen i energi mellom et atom i gassfase og ionet i gassfase ved $T=0K$



$$E_a = -\Delta H^\circ = E(A, g) - E(A^-, g)$$

- Øker fra venstre mot høyre i det periodiske system
- Avtar som regel nedover i hver gruppe
- NB! Kan ha positiv og negativ verdi
- Positiv verdi betyr at A^- er mer stabil enn A

TABLE 1.6 Electron affinities of the main-group elements, E_a° (kJ mol⁻¹)*

H							He
72							-48
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
60	≤0	27	122	-8	141	328	-116
							-780
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
53	≤0	43	134	72	200	349	-96
							-492
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
48	2	29	116	78	195	325	-96
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
47	5	29	116	103	190	295	-77

* The first values refer to the formation of the ion X^- from the neutral atom; the second value to the formation of X^{2-} from X^- .

ELEKTRONEGATIVITET

Elektronegativitet (χ):

Et atoms evne til å trekke seg elektroner når det er en del av en forbindelse

SKALAE:

Pauling χ_p

Mulliken χ_m $\chi = \frac{1}{2}(I + E_a)$

Allred-Rochow χ_{AR}

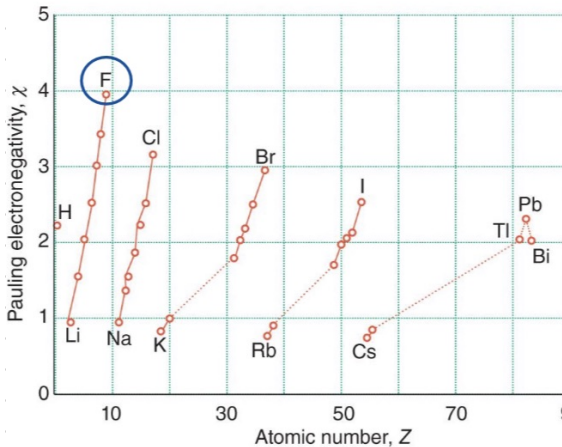
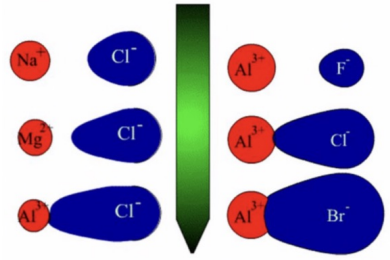


TABLE 1.7 Pauling χ_p , Mulliken, χ_m , and Allred-Rochow, χ_{AR} electronegativities

H							He
2.20							
3.06							3.5
2.20							5.5
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
0.98	1.57	2.04	2.55	3.04	3.44	3.98	
1.28	1.99	1.83	2.67	3.08	3.22	4.43	4.60
0.97	1.47	2.01	2.50	3.07	3.50	4.10	5.10
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
0.93	1.31	1.61	1.90	2.19	2.58	3.16	
1.21	1.63	1.37	2.03	2.39	2.65	3.54	3.36
1.01	1.23	1.47	1.74	2.06	2.44	2.83	3.30
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
0.82	1.00	1.81	2.01	2.18	2.55	2.96	3.0
1.03	1.30	1.34	1.95	2.26	2.51	3.24	2.98
0.91	1.04	1.82	2.02	2.20	2.48	2.74	3.10
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
0.82	0.95	1.78	1.96	2.05	2.10	2.66	2.6
0.99	1.21	1.30	1.83	2.06	2.34	2.88	2.59
0.89	0.99	1.49	1.72	1.82	2.01	2.21	2.40
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi			
0.79	0.89	2.04	2.33	2.02			
0.70	0.90	1.80	1.90	1.90			
0.86	0.97	1.44	1.55	1.67			

POLARISERBARHET

- Polariserbarhet er et atoms evne til δ bli forskjøvet (pertubert) i et elektrisk felt
- Store tunge atomer og anioner er lett polariserbare
- Små kationer med høy ladning er lite polariserbare, men har stor polariserende effekt
- Kationer uten edelgasskonfigurasjon er lett polariserbare

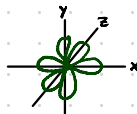
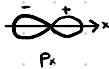


Kapittel 2 og 3 - Molekylers struktur

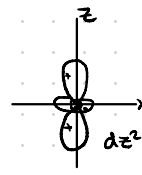
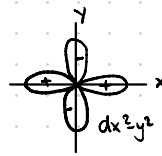
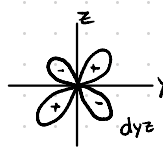
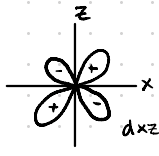
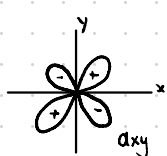
- Lewis struktur
- VSEPR (Valence-shell electron pair repulsion)
- Valesbandteorien
- Molekylorbitalteorien

Repetisjon:

ORBITALER:

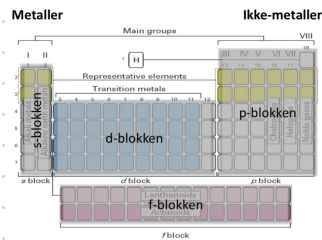


p-orbitalene $l=1$ $m_l = -1, 0, 1$



d-orbitalene $l=2$ $m_l = -2, -1, 0, 1, 2$

Det periodiske system



Kjemiske bindinger

↳ Skjyldes krefter som binder atomer sammen til molekyler, ioner, væsker eller faste stoffer.

STERKE BINDINGER: kovalente og ioniske bindinger

SVAKE BINDINGER: H-bindinger, dipol-dipol og London dispersjonskrefter (Van der Waals)

KOVALENTE BINDINGER

- felles elektronpar deles mellom to atomer
 - lokalisert i området mellom de to atomene
- Overlapp mellom atomorbitaler
- Sterk, relativt korttrekkende og rettet binding
- Ingen god og enkel modell for prediksjon av bindingsenergi
- Liten forskjell i elektronegativitet mellom to atomer som danner binding.
- Fullstendig deling av ett elektronpar

IONISKE BINDINGER

- elektrostatiske tiltrekning mellom ladede partikler
- Sterke, langtrekkende og urettet binding
- Stor forskjell i elektronegativitet mellom to atomer som danner binding.
- Fullstendig ladningsoverføring

POLAR KOVALENT

- Delvis ladningsoverføring dvs. dipol

LEWIS-STRUKTUR

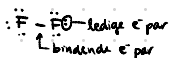
Predikerer struktur av kovalente og polarkovalente molekyler.

Finner struktur ut fra arrau bindende (deler mellom atomer) og frie elektronpar knyttet til et atom.

Oktettregelen: atomer deler på e^- slik at det blir maks $8e^-$ rundt hvert atom.

Årsak: $(s+p): 8e^-$ maks

eks. F_2 $F: 1s^2 2s^2 2p^5$



Avvik fra oktettregelen:

1. H, Be, B kan ha færre enn $8e^-$ rundt seg
2. Elementene fra periode 3 og nedover kan ha flere enn $8e^-$ (hypervalens)

HVORDAN BESTEMME LEWIS-STRUKTUR?

1. Finn det totale antallet valens-elektroner i molekylet

s-blokk: 1 eller 2 (ns)

p-blokk: $ns + np$

d-blokk: $ns + (n-1)d$

n = høyeste hovedkvantetall

2. Tegn molekylet slik at atomene er bundet sammen

eks. NH_3



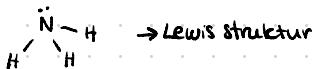
\neq Valens e^-

N: $5e^-$

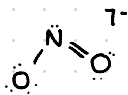
3H: $1e^- \times 3$

Σ $8e^-$

3. Konstruer bindinger og fordel resten av elektronene slik at oktettregelen er oppfylt



Eks: NO_2^-



\neq Valens e^-

N: $5e^-$

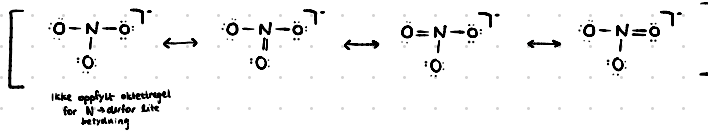
2O: $6e^- \times 2$

ladn: 1

Σ $18e^-$

RESONANS-STRUKTUR

- Vi kaller det resonans-struktur dersom flere Lewis-strukturer for samme molekyl er mulig
- Eks: NO_2^-



- Resonans-strukturene gjør flere bindinger i molekylet like
- Energien til resonans-strukturene er lavere enn for hver bidragslyter
- Resonans-strukturene gir et mer realistisk bilde av molekylet

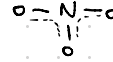
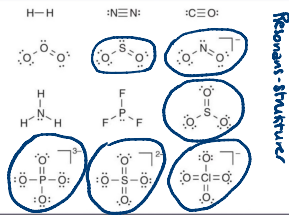


TABLE 2.1 Lewis structures of some simple molecules*



* Only representative resonance structures are given. Shapes are indicated only for diatomic and triatomic molecules.

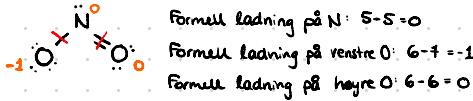
HVORDAN BESTEMME HVLKEN RESONANSSTRUKTUR SOM TELLER MEST?

Formell Ladning:

↳ Formell ladning er antall valens- e^- atomet bidrar med minus antall e^- rundt et atom

- Resonans strukturer med små formelle ladninger på atomene har lavest energi
- Negativ ladning på elektronegative elementer er gunstige

NO_2^- :



$$\sum \text{formell ladning} = -1 \quad (\text{ladning på ionet})$$

- Regler:
- Lavest mulig absoluttverdi av formell ladning på hvert atom gir lavest energi på resonansstruktur.
 - Negativ formell ladning på elektronegative atom er gunstig og lavest energi til resonansstruktur



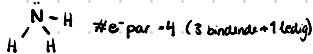
VSEPR - Valse shell electron pair repulsion

PRINSIPP:

Den mest stabile struktur (geometri) rundt et sentralatom i et molekyl er bestemt ved å minimalisere repulsjon (frøstøtende krefter) mellom områder med høy elektron tetthet (bindende elektronpar, frie elektronpar, elektroner i multiple bindinger) som omgir sentralatomet.

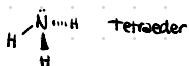
REGLER:

- Bestem Lewis struktur for molekyl. For resonansstruktur: benytt gjennomsnitt.
- Finn antall elektronpar rundt sentralatomet. Dobbel- og trippel-bindinger teller som ett elektronpar.

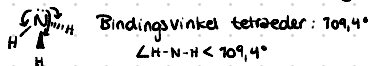


- Finn arrangement rundt sentralatomet slik at repulsjon blir minimalisert

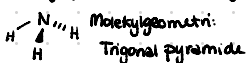
4 e-par \rightarrow tetraeder



- Frie elektronpar (og dobbelt og trippelbindinger) krever større plass enn bindende elektronpar. Frøstøtning mellom frie og bindende elektronpar gir forskyvninger og avvik fra ideell symmetri \rightarrow perturbasjoner (avvik)

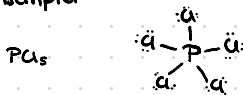


- Navngi geometri ut fra posisjonen til atomene (ikke frie elektronpar)

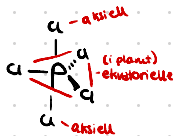


#e-par	Arrangement
2	Lineært
3	Trigonal plan
4	Tetraeder
5	Trigonal bipyramide
6	Okttaeder

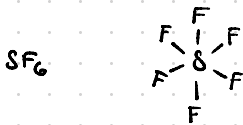
Eksempler:



Se-par rundt P
 \rightarrow trigonal bipyramide



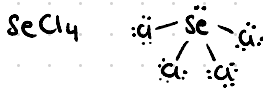
Ingen frie e-par rundt P
 \rightarrow molekylgeometri:
trigonal bipyramide



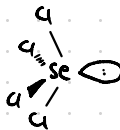
S: 6e⁻ F: 7e⁻ valens e⁻
6e-par rundt S \rightarrow okttaeder



Ingen frie e-par rundt S
 \rightarrow molekylgeometri:
okttaeder



Se: 6 valens e⁻
Cl: 7 valens e⁻
Se-par rundt Se
 \rightarrow trigonal bipyramide



$\angle \text{Cl}_e - \text{Se} - \text{Cl}_e < 120^\circ$
 $\angle \text{Cl}_a - \text{Se} - \text{Cl}_a < 180^\circ$

Et ledig elektronpar
Må være i ekvatorieell
posisjon: 90° til to bindinger og
120° grader til to
(aksiale posisjon: 90° til 3 og 180°
til 1)

Molekylgeometri:
Vippehuske



FORELESNING TORSDAG 20.01.22 UKE 3

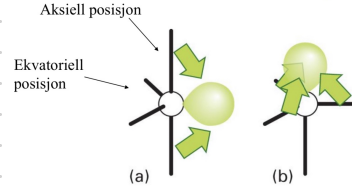
Oppsummering fra sist:

- **Lewis-struktur**
 - Antall bindende og frie e-par
 - Oktettregelen
- **Resonans:** Et gjennomsnitt av Lewis-strukturer
 - Lavere energi og mer realistisk
- **Fornell lading**
- **VSEPR-modellen:** minimalisering av repulsjon
 - Fordeling av områder med høy elektrontetthet
 - Hva trenger mest plass
 - Angir relative bindingsvinkler til molekylet.

TABLE 2.3 The description of molecular shapes

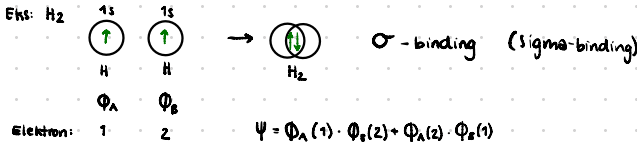
Shape	Examples
Linear	HCN, CO ₂
Angular (bent)	H ₂ O, O ₃ , NO ₂
Trigonal planar	BF ₃ , SO ₂ , NO ₂ ⁻ , CO ₃ ²⁻
Trigonal pyramidal	NH ₃ , SO ₃ ²⁻
Tetrahedral	CH ₄ , SO ₄ ²⁻
Square planar	XeF ₄
Square pyramidal	Sb(Ph) ₅
Trigonal bipyramidal	PCl ₅ (g), SO ₂ ⁺
Octahedral	SF ₆ , PCl ₆ ⁻ , IO(OH) ₅ ⁺

*Approximate shape.



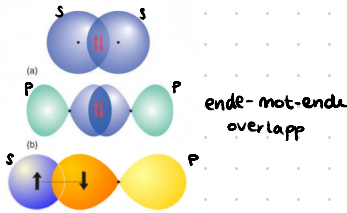
VALENSBINDINGSTEORIEN s. 38 i læreboka

- Danner bindinger ved overlapp mellom orbitaler → uparede elektroner danner bindende elektronpar



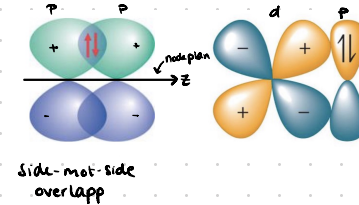
σ -binding:

- sylindriske symmetri rundt bindingsaksen (z-aksen)
- bindende elektroner ligger langs bindingsaksen
- dannes av s-, p- og d-orbitaler

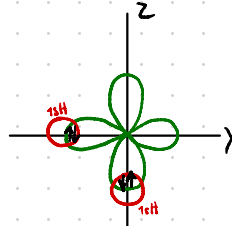
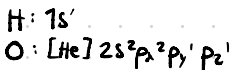


π -binding:

- bindende elektroner ligger parallelt med bindingsaksen (over/under)
- dannes av p- eller d-orbitaler
- Endrer fortegn ved rotasjon av bindingsaksen.



Eksempel: H₂O




$\angle \text{H-O-H} = 90^\circ$ ☹️

skal være ~104°
modellen gir ikke korrekt molekylgeometri.

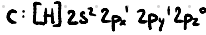
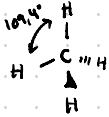
HYBRIDISERING

Hybrid = sammensatt

Fordel: - hybridorbitaler har korrekt retning i rommet

- Rettede orbitaler  rettet
- ↳ danner bedre overlapp

Eksempel CH₄ metan

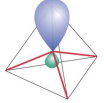


↓ "blander" Linearkombinasjoner

4 hybridorbitaler

AO = atomorbitaler

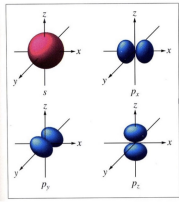
Linearkombinasjoner av AO:
 $h_1 = 1/2 [(s) + (p_x) + (p_y) + (p_z)]$
 $h_2 = 1/2 [(s) - (p_x) - (p_y) + (p_z)]$
 $h_3 = 1/2 [(s) - (p_x) + (p_y) - (p_z)]$
 $h_4 = 1/2 [(s) + (p_x) - (p_y) - (p_z)]$



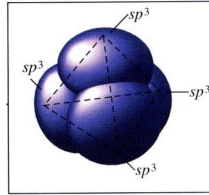
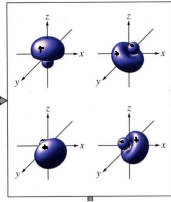
Preklausen % kommer fra $f^{\frac{1}{2}} \Delta V = 1$

sp³ hybridisering gir tetraedisk anordning av orbitalene

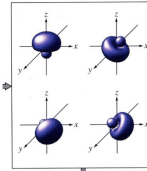
4 orbitaler → 4 hybridorbitaler



Hybridization



tetraeder



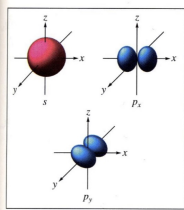
SP³ - hybridorbital

promotion: C: [He] 2s¹ 2p_x¹ 2p_y¹ 2p_z¹

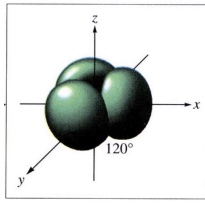
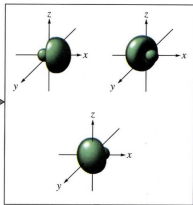


3 AO

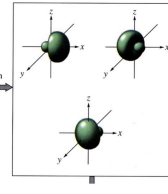
3 sp² hybridorbitaler



Hybridization

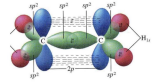
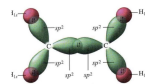
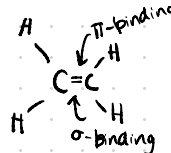
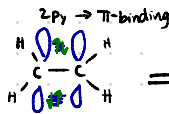
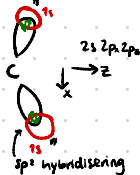
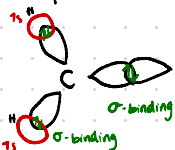


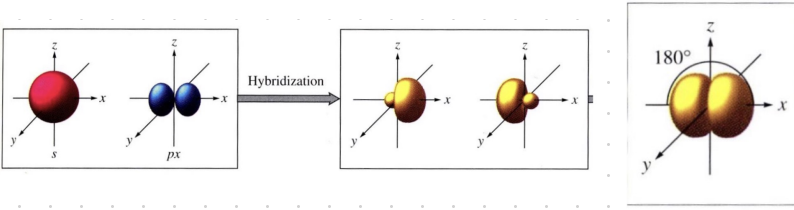
Trigonal planar geometri



SP² - hybridorbitaler

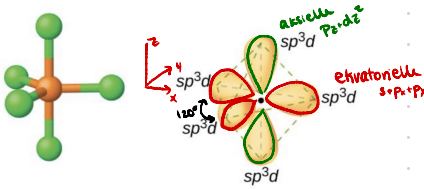
Eksempel: C₂H₄





SP-hybridisering

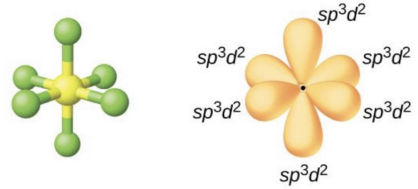
sp³d - hybridisering:



triagonal bi pyramide

sp³d² - hybridisering

6 hybridorbitaler: s Px Py Pz dx²-y² dz²



oktaeder → alle like

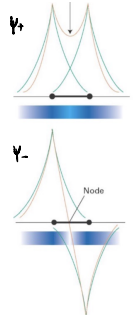
Antall EP	Geometri	Hybridisering
2	Lineær	sp
3	Trigonalt plan	sp ²
4	Tetraeder	sp ³
(4	Plankvadratisk	sp ² d)
5	Trigonal bipyramide	sp ³ d
6	Oktaeder	sp ³ d ²

MOLEKYLORBITALTEORIEN

- Atomorbitaler er løsningen for den kvantemekaniske behandlingen av atomet
- Molekylorbitaler er tilsvarende løsning for den kvantemekaniske behandling av molekyler (felles orbital for hele molekylet)
 - # MO = # AO for atomene i molekylet
 - Hver MO kan inneholde to elektroner med motsatt spin
 - Kvadratet av MO-bølgefunksjonen gir sannsynlighetsfunksjonen for elektron tetthet til MO
- Approximasjon: Linearkombinasjoner av atomorbitaler til valens e⁻

Eksempel: H₂

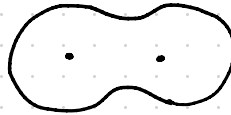
H_A H_B
 1s 1s
 χ_A χ_B



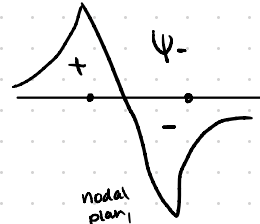
$$\psi_+ = C_A \chi_A + C_B \chi_B$$

$$\psi_- = C_A \chi_A - C_B \chi_B$$

C_A, C_B er konstanter

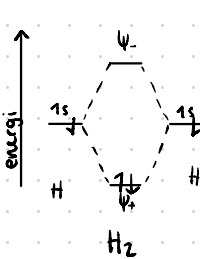


fasongen ψ_+

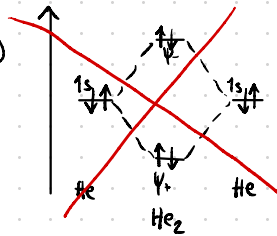


fasongen til ψ_-

MO - diagram



Hydrogen - H₂
 (elektronkonfigurasjon)



Går like mye opp i energi som ned.

Typer molekylorbitaler

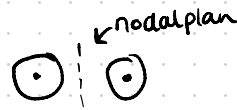
Bindende

- Lavere energi enn AO den er laget av
- Stor elektrontetthet mellom atomkjernene



Antibindende

- Høyere energi enn AO den er laget av
- Ingen elektrontetthet mellom atomkjernene (nodal)



Ikke-bindende

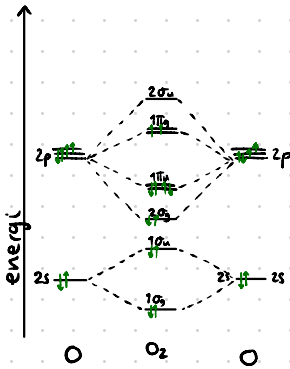
- Samme som AO til et av atomene

Homonukleære to-atomige molekyl i periode 2

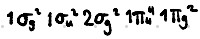
O₂ og F₂

↙ valens e⁻ (1s er i kjernen, ikke valens)

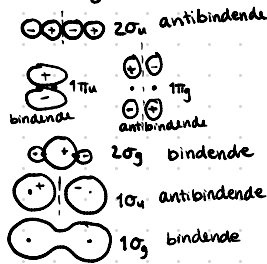
Basis sett: 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z til hvert atom ⇒ 8AO ⇒ 8MO



O₂ elektronkonfigurasjon:



Fasong:



Kriterier for å finne overlapp:

1. \approx Lik energi < 10eV
2. Lik symmetri

g = gerade

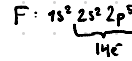
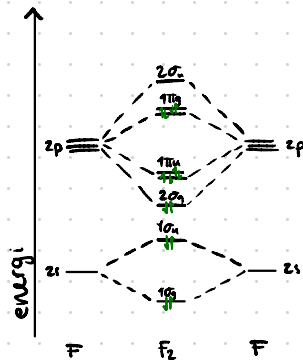
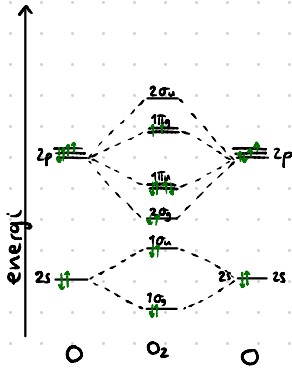
↳ Symmetrisk med hensyn på inversjon

u = ungerade

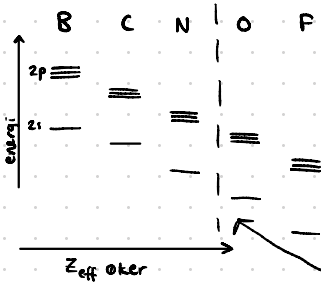
↳ Ikke symmetrisk med hensyn på inversjon

Bindingsorden: $\frac{1}{2}(8-4) = 2$

Molekylorbitalen

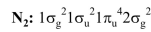
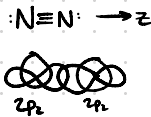
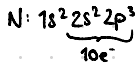
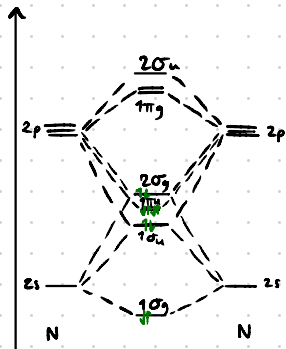
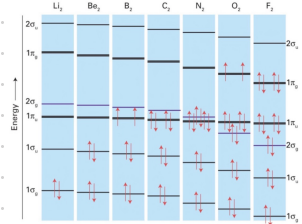


O₂ elektronkonfigurasjon:
 $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^2$

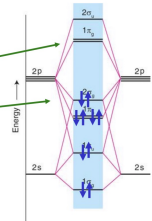


mot høyre
 ↳ energien blir lavere
 ↳ Gapet mellom 2s og 2p øker

Kriterier for overlap mellom atomorbitaler
 ↳ ≈ Lik energi
 ↳ Lik symmetri
 (oppfyllt til venstre for skillelinja)
 og 2s kan overlappe med 2p.

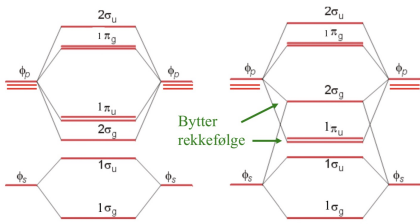


- LUMO: lowest unoccupied MO
- HOMO: highest occupied MO



HOMO = highest occupied molecular orbital (2σ_g)

LUMO = Lowest unoccupied molecular orbital (1π_g)



O₂ og F₂

N og Li

BINDINGSORDEN:

$$\frac{1}{2} (n - n^*)$$

$n = \#e^-$ i bindende MO

$n^* = \#e^-$ i antibindende MO

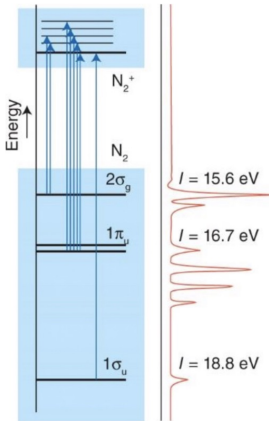
- 1σ_g - bindende
- 1σ_u - anti bindende
- 1π_u - bindende
- 2σ_g - bindende
- 1π_g - antibindende
- 2σ_u - antibindende

N₂-bindingsorden:

$$\frac{1}{2} (8 - 2) = 3$$

(Antibindende → opp i energi
 bindende → ned i energi
 i et par ms 1 være bindende
 og 1 antibindende)

UV - FOTOELEKTRON SPEKTRUM

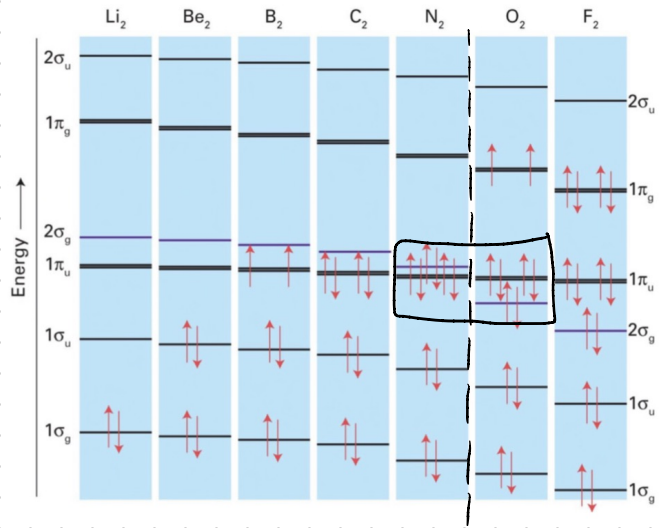


Gir et bilde av molekylorbitaldiagrammet

Metode for å bestemme energinivåer, komplementært til beregninger.

OPPSUMMERING AV MO

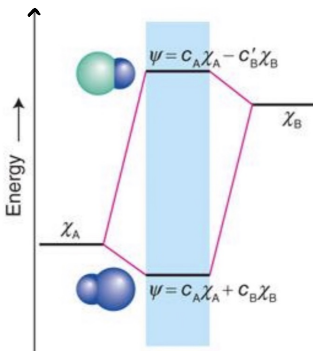
- σ : blanding (mixing) av 2s og 2p
- Forskjell i energi mellom 2s og 2p øker mot høyre
- $2\sigma_g$ økende p-karakter mot høyre



Økende energiforskjell mellom s og p.

HETERONUKLEÆRE DIATOMIGE MOLEKYL

- Energien til orbitalene er ulik for ulike atomer
- Økende elektronegativitet forskyver energi til valens-AO ned relativt til AO for elektropositive element
- Elektronegative element bidrar mer til bindende MO
- Elektropositive element bidrar mer til antibindende MO



A er mer elektronegativt enn B

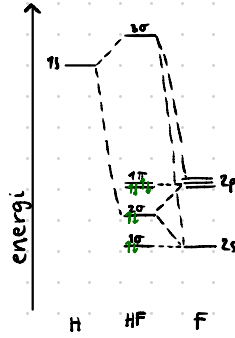
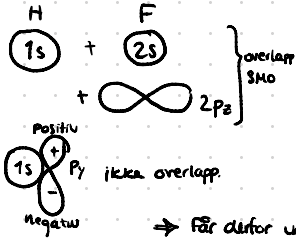
Polarkovalent binding:

- Bindende MO ligner mest på χ_A («har A-karakter»)
- Antibindende MO ligner mest på χ_B («har B-karakter»)

EKSEMPEL: HF

Basissett

H: 1s
 F: 2s 2p_x 2p_y 2p_z
 SAO → SMO



antibindende → H 1s-karakter

Bindingsorden: $\frac{1}{2}(2-0) = 1$

Ukeke-bindende, F 2p_x og F 2p_y
 bindende → H 1s + 2s_p
 Ukeke-bindende → F 2s-karakter

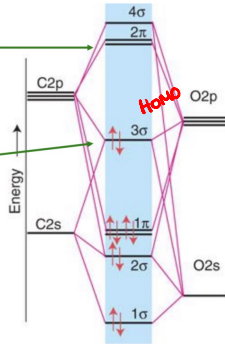
HF: 1σ² 2σ² 3σ² 4σ⁰

Dipol: elektronene er mest rundt F

⇒ får derfor ukeke-bindende MO
 ↳ ofte lik AO.

EKSEMPEL: CO

- LUMO:** Degenerert π-par antibindende med stor C-karakter
- HOMO:** Nær ikkebindende MO (C-karakter)

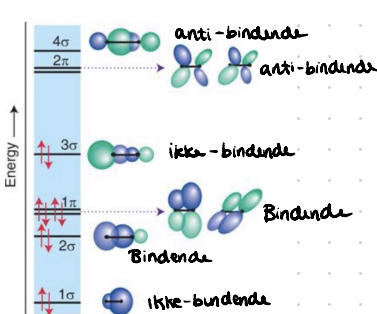


Basis sett:

C: 2s 2p_x 2p_y 2p_z
 O: 2s 2p_x 2p_y 2p_z
 8AO → 8MO

Dipol med negativ pol ved C!

Dipol: $\delta^- \text{C} \equiv \text{O} \delta^-$
 motsatt dipol enn hva man skulle antatt ut fra elektronegativitet.
 HOMO ligger mest på C-orbitalet

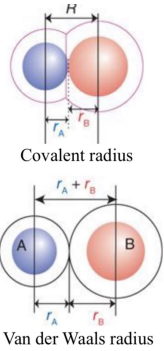
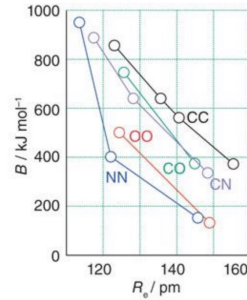
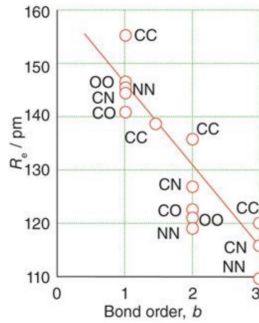
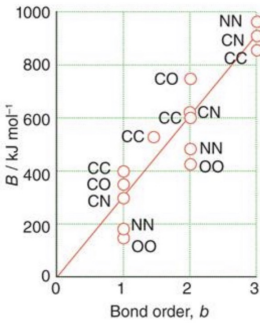


Bindingsorden:

$\frac{1}{2}(6-0) = 3$ → sier noe om Lewis-strukturen
 ⇒ trippeltbinding

FORELESNING TIRSDAG 01.02.2022 UKE 5

Korrelasjon mellom bindingsorden og bindingslengde



Bindingsentalpi øker med avtagende bindingslengde

TABLE 2.5 Equilibrium bond lengths, *r_e* / pm

H ₂	106
H ₂	74
HF	92
HCl	127
HBr	141
HI	160
N ₂	109
O ₂	121
F ₂	144
Cl ₂	199
I ₂	267

TABLE 2.6 Covalent radii, *r* / pm*

H			
			37
C	N	O	F
77 (1)	74 (1)	66 (1)	64
67 (2)	65 (2)	57 (2)	
60 (3)	54 (3)		
70 (a)			
Si	P	S	Cl
118	110	104 (1)	99
		95 (2)	
Ge	As	Se	Br
122	121	117	114
	Sb	Te	I
	141	137	133

* Values are for single bonds except where otherwise stated (in parentheses); (a) denotes aromatic.

Bindingslengde kan angis som summen av kovalent radius

Bindingslengde:

Eksempel: HBr

$$\begin{aligned} \text{H: } & 37 \text{ pm} \\ \text{Br: } & 114 \text{ pm} \\ \text{HBr: } & 151 \text{ pm} (10^{-10} \text{ m}) \end{aligned}$$

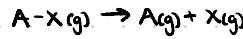
Bindingsstyrke:

TABLE 2.7 Mean bond enthalpies, *B* / kJ mol⁻¹*

H	C	N	O	F	Cl	Br	I	S	P	Si
H	436									
C	412	348(1)								
		412(2)								
		837(3)								
		518(4)								
N	388	363(1)	363(1)							
		413(2)	409(2)							
		390(3)	346(3)							
O	463	360(1)	357	346(1)						
		448	370	355	335					
		743(2)	497(2)							
F	567	484	470	465	435					
Cl	431	338	330	303	254	242				
Br	366	276			219	193				
I	299	234			210	180	151			
S	338	259	464	523	343	250	212	264		
		322(1)		467				201		
				500(2)				489(2)		
Si	318			466					226	

* Values are for single bonds except where otherwise stated (in parentheses); (a) denotes aromatic.

Styrken til en binding angis ved dens dissosiasjons-entalpi



Gjennomsnittlig bindingsentalpi, *B* = gjennomsnitt av dissosiasjonsentalpier for en serie av A-X bindinger i forskjellige molekyler

Kan benyttes til å estimere reaksjonsentalpier

ELEKTRONEGATIVITET OG BINDINGSENTALPI

$\Delta \chi > 1,7$: ioniske forbindelser

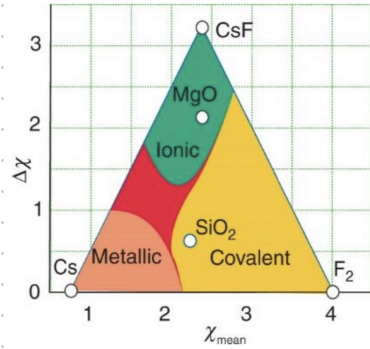
$\Delta \chi$ liten \wedge χ_{mean} liten \rightarrow Metalliske forbindelser

$\Delta \chi$ liten \wedge χ_{mean} stor \rightarrow Kovalente forbindelser

OKSIDASJONSTALL:

TABLE 2.8 The determination of oxidation number

	Oxidation number
1. The sum of the oxidation numbers of all the atoms in the species is equal to its total charge.	
2. For atoms in their elemental form	0
3. For atoms of Group 1	+1
For atoms of Group 2	+2
For atoms of Group 13 (except B)	+3(EX ₁), +1(EX ₂)
For atoms of Group 14 (except C, Si)	+4(EX ₁), +2(EX ₂)
4. For hydrogen	+1 In combination with nonmetals -1 In combination with metals
5. For fluorine	-1 In all its compounds
6. For oxygen	-2 unless combined with F -1 In peroxides (O ₂ ⁻) -½ In superoxides (O ₂ ⁻) -⅓ In ozonides (O ₃ ⁻)
7. For halogens	-1 in most compounds, unless the other elements include oxygen or more electronegative halogens



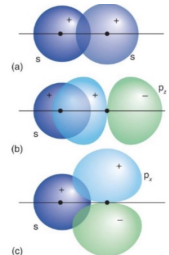
MOLEKYLORBITALTEORI FOR POLYATOMÆRE MOLEKYL

$$\Psi_i = \sum c_i \chi_i$$

↳ atomorbitaler

↳ molekylorbitaler

- Eneste forskjell fra diatomiske molekyl er at basis settet består av AO fra flere forskjellige atomer
- Linear kombinasjoner av AO med samme symmetri - SALC
- N antall AO \rightarrow N antall MO (σ , π , δ)
- MO har en kompleks form
- ns orbitaler gir generelt MO med lavere energi en np orbitaler
- Økende antall noder; økende anti-bindende karakter og høyere energi.
- Overlapp mellom orbitaler med
 - samme fortegn gir bindende karakter
 - Motsatt fortegn anti-bindende karakter
 - Overlapp = 0; ikke-bindende

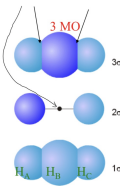


Eksempel: H₃

Basis sett: χ_A, χ_B, χ_C

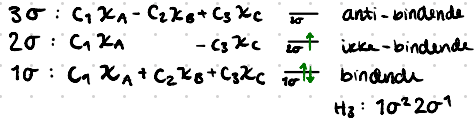


Nodalplan



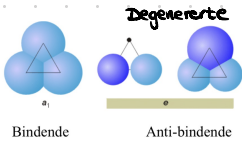
NB! Energien til MO øker med økende antall nodalplan mellom nodene til MO

Antar lineært molekyl:

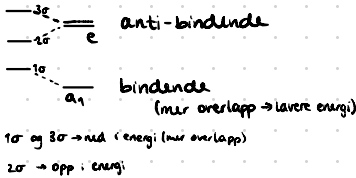


Ikke-lineært molekyl: triangulært

3 MO

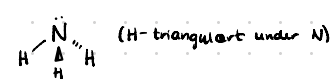
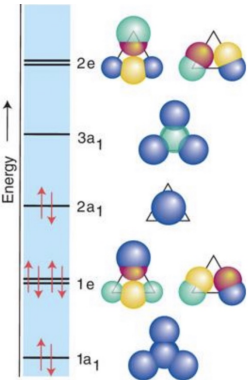


Lineært triangulært



Nye navn på MO for ikke-lineær
 a, b ikke-degenerert
 e dobbelt degenerert
 t trippel degenerert
 a₁ - totalisymmetri

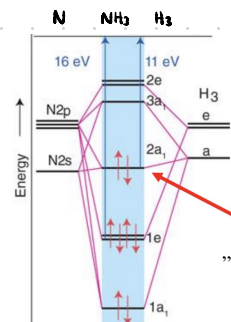
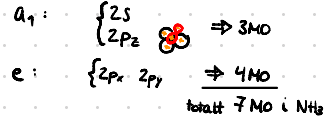
Eksempel: NH₃



Basis sett: symmetri-adopterte lineære kombinasjoner
 H: 1s (3stk → 3SALE)
 N: 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z

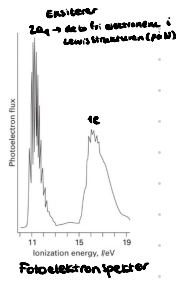
Linearkombinasjon av AO med samme symmetri

Overlapp:



$1a_1^2 1e^4 2a_1^2$

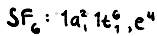
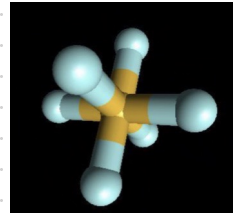
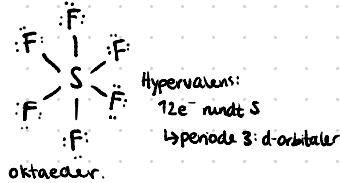
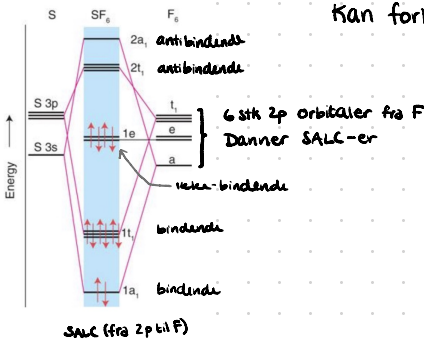
"fritt e-par", HOMO



lonisering/eksitering av elektron endrer geometri/strukturen

HYPERVALENS

Kan forklare hypervalens uten å ta inn d-orbitaler



Bindingsorden: $\frac{1}{2}(8-0) = \underline{4}$

→ Færre enn to elektroner per binding (6-bindinger)
 Bindingsorden per binding 4/6

SAMMENLIGNING

- VSEPR og Valensbindingsteorien
 ↳ Lokaliserte e⁻
- Molekylorbitalteorien
 ↳ e⁻ i MO delokalisert over hele molekylet

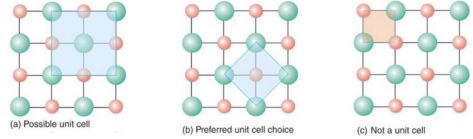
Lokaliserte e⁻: Kan forklare bindingsstyrke, kraftkonstant, bindingslengder, Brønsted surhet, VSEPR
 Delokaliserte e⁻: Kan forklare elektroniske spektra, fotoionisering, magnetisme, standard potensialer
 ↳ mer reell modell

KAP. 4 - FASTE STOFFERS STRUKTUR

FASTE STOFFER: Metaller/legeringer, keramer, ionforbindelser, polymerer, nanomaterialer, kompositter, 2D materialer, ...

KRYSTALLER, GITTER OG ENHETSCELLER

- Krystaller kan betraktes som et gitter
- Enhetsceller
 - ↳ Minste repeterende enhet i gitteret
 - ↳ Flere muligheter der den minste er foretrukket:



KRYSTALLSYSTEMENE

3-dimensjonale strukturer

- 6-enhetsparametre:
 - a, b, c og α, β, γ
 - akselengder vinkler

→ Gir 7 ulike systemer:

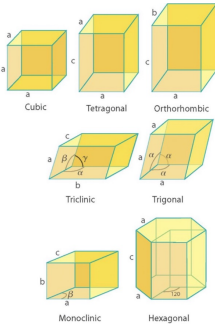


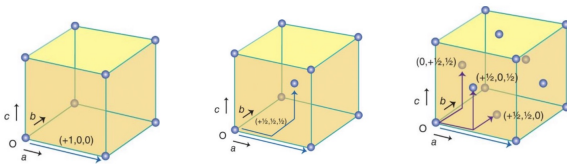
TABLE 4.1 The seven crystal systems

System	Relationships between lattice parameters	Unit cell defined by	Essential symmetries
Triclinic	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	$a \neq b \neq c, \gamma$	None
Monoclinic	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a \neq b \neq c$	One two-fold rotation axis and/or a mirror plane
Orthorhombic	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a \neq b \neq c$	Three perpendicular two-fold rotation axes and/or mirror planes
Rhombohedral	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	$a \neq c$	One three-fold rotation axis
Tetragonal	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a \neq c$	One four-fold rotation axis
Hexagonal	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	$a \neq c$	One six-fold rotation axis
Cubic	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	a	Four three-fold rotation axes tetrahedrally arranged

2-dimensjonale krystaller/gitter

I det kubiske systemet: $\alpha \perp a, \beta \perp b, \gamma \perp c$

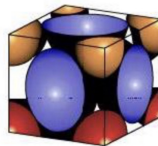
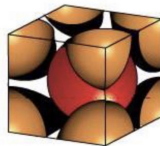
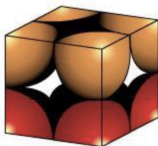
TRE TYPER ENHETSCELLER:



PRIMITIV
1 gitterpunkt

ROMSENTRETT
2 gitterpunkt

FLATESENTRETT
4 gitterpunkt



Gitterpunkt: totalt #atom det er plass til i cella.

Primitiv: $\frac{1}{8} \cdot 8 = 1$ gitterpunkt

$\frac{1}{8}$ atom i hvert hjørne inne i cella



Romsentrett: $\frac{1}{8} \cdot 8 + 1 = 2$ gitterpunkt

del atom i hvert hjørne + 1 atom i sentre

Flatesentrett: $\frac{1}{8} \cdot 8 + \frac{1}{2} \cdot 6 = 4$ gitterpunkt

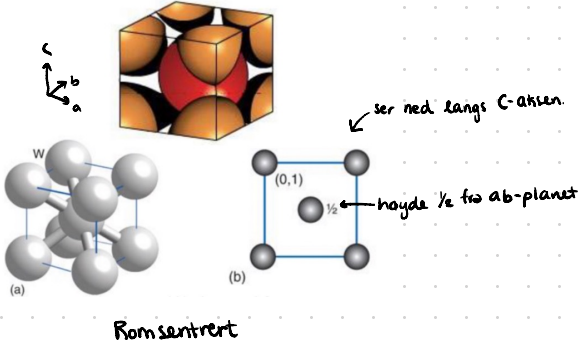
del atom i hvert hjørne + del atom i sentre + del atom i hver flate

* Atomposisjoner beskrives i FRAKSJONELLE KOORDINATER
 ↳ lengdefraksjon av enhetscellens sider

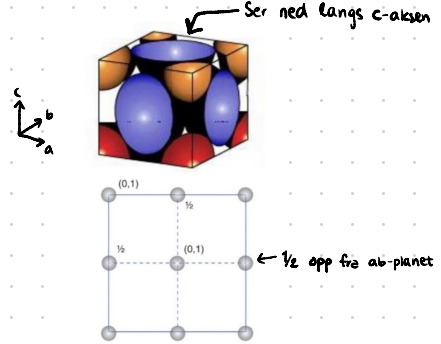
* 3D gjøres om til PROJEKSJONER i 2D

* Posisjon gis relativt til projeksjonsplanet

Eksempel: Metallisk wolfram



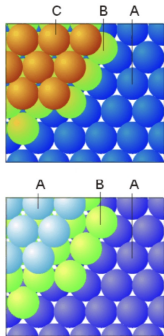
Eksempel: Flatesentrert



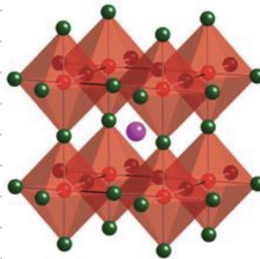
STRUKTUR TIL FASTE STOFFER

- Modeller for krystallstruktur basert på
 - **Kulepakning** (atomer/ioner som runde kuler)
 - **Polyedra** - som deler hjørner, kanter eller sider til 3D-strukturer
- Modellene basert på å "fylle" rommet med byggesteiner (kuler eller polyedra)
- Mindre fokus på bindinger i faste stoff (ionebinding, kovalent, metallisk)

Kulepakning:



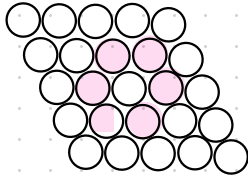
Polyedrapakning:



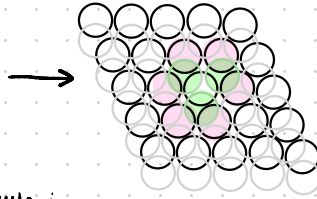
oktaedere som deler hjørner.

TETTESTE KULEPAKNING

- Antar at atomer er harde kuler med lik radius
- Pakker kuler så tett som mulig
- Koordinasjonstallet (CN) er alltid 12 for tetteste kulepakninger.



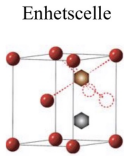
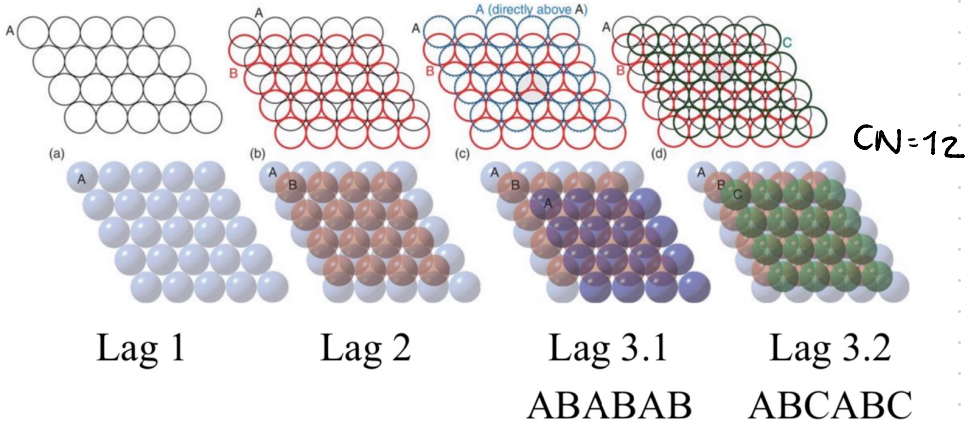
6 kuler rundt hver kule i planet



3 kuler over og 3 kuler under

⇒ Totalt 12 kuler rundt hver kule

HVORDAN KAN VI STABLE KULELAGENE I HØYDEN?

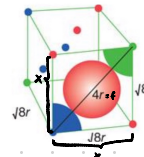


HCP
HEKSAGONAL
tetteste pakking

74% av volum fyllt med kuler

CCP eller FCC
KUBISK = flatesentrert
tetteste pakking

74% av volumet fyllt med kuler



$f = \text{flatediagonal} = 4r$
 $r = \text{kuleradius}$
 $(4r)^2 = x^2 + x^2 \Rightarrow x = 2\sqrt{2}r$

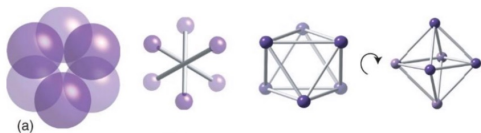
Volumandel fyllt:
 $\frac{\text{Volum kule}}{\text{Volum av enhetscelle}} = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3 \cdot 4}{(2\sqrt{2}r)^3} \cdot 100\% = 74\%$

HULL I TETTESTE KULEPAKNING

↳ KAN FYLLES MED ATOMER/IONER

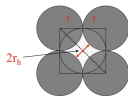
* NAVNGIS ETTER POLYEDRET RUNDT HULLET*

Oktaedrisk hull



- Omgitt av 6 kuler
 - hver kule omgitt av 6 okt. hull
- } 1 oktaedrisk hull per kule (ccp/hcp)

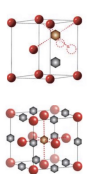
Beregning av størrelse:



$$(2r)^2 + (2r)^2 = (2r + 2r_h)^2$$

$$r_h = (2^{1/2} - 1)r = 0,414r$$

omtrent 40% av størrelsen til atomet som omgir hullet



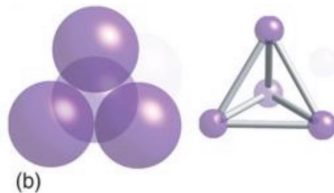
Heksagonal (hcp)



Kubisk (fcc/ccp)

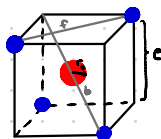
Rød: kuler i tettste pakning
Grø: posisjonen til hullene
Gul: —||—

Tetraedrisk hull

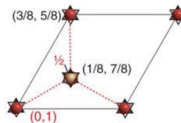
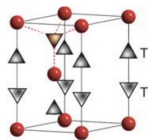
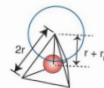


- omgitt av 4 kuler
 - 8 tetraediske hull rundt hver kule
- } 2 tetraediske hull per kule (ccp/hcp)

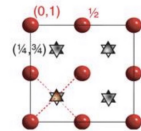
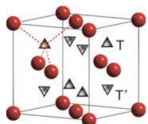
Beregning av størrelse



f = diagonal for sideflaten = $2r$
 $e^2 + e^2 = f^2 \Rightarrow e = \sqrt{2}f$
 b = romdiagonal for kube = $2r + 2r_h$
 $b^2 = e^2 + f^2 = (\sqrt{2}r)^2 + (2r)^2$
 $b = \sqrt{6}r = 2r + 2r_h \Rightarrow r_h = 0,225r$



Heksagonal (hcp)



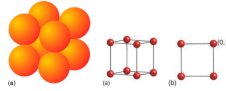
Kubisk (fcc/ccp)

Rød: kuler i tettste pakning
Grø: posisjonen til hullene
Gul: —||—

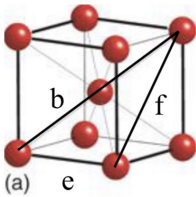
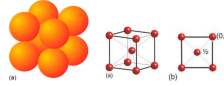
STRUKTURER MED LAVERE KULETETHET → MER ÅPNE STRUKTURER

under 74% pakningsgrad

PRIMITIV KUBISK KULEPAKNING
↳ 52% fyllingsgrad



ROMSENTRERT KUBISK KULEPAKNING (BCC)
↳ 68% fyllingsgrad



$$\text{Romdiagonal} = b = 4r$$

$$b^2 = f^2 + e^2 = 3e^2 = (4r)^2 \Rightarrow e = 4r/\sqrt{3}$$

Antall kuler i kube: $\frac{1}{8} \cdot 8 + 1 = 2$ kuler

$$\text{Volum fylt av kuler} = \frac{\text{Volum av kule}}{\text{Volum av enhetscelle}} = \frac{\frac{4}{3} \pi r^3 \cdot 2}{(4r/\sqrt{3})^3} = 68\%$$

STRUKTUR AV METALLER /LEGERINGER

De fleste metaller har struktur basert på kulepakningene

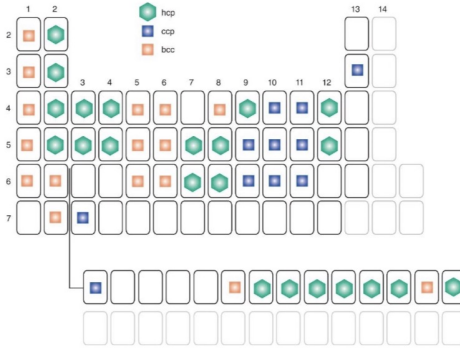


TABLE 4.2 The crystal structures adopted by metals under normal conditions

Crystal structure	Element
Hexagonal close-packed (hcp)	Be, Ca, Co, Mg, Ti, Zn
Cubic close-packed (ccp)	Ag, Al, Au, Cd, Cu, Ni, Pb, Pt
Body-centred cubic (bcc)	Ba, Cr, Fe, W, alkali metals
Primitive cubic (cubic-P)	Po

- Danner ikke sterke og rettede kovalente bindinger
- Polymorfisme: Ett metall kan krystallisere i ulike strukturer avhengig av trykke og temperatur. Eks: $\alpha\text{-Fe (bcc)} \rightarrow \gamma\text{-Fe (fcc)}$
- Polymorf: En fase med gitt krystallstruktur
- Polytyper: forskjellige pakning av lag (hcp/ccp)

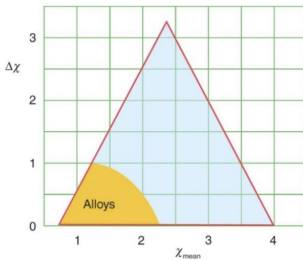
Atomradius i metaller

- atomradius er avhengig av koordinasjonstall
- størrelsen endrer seg med strukturen

TABLE 4.3 The variation of radius with coordination number

Coordination number	Relative radius
12	1
8	0.97
6	0.96
4	0.88

LEGERINGER (alloys)



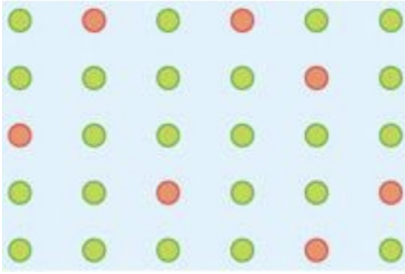
Blanding mellom metaller

- Fast løsning
- Liten Δx
- Elektropositive elementer

To vanlige typer:

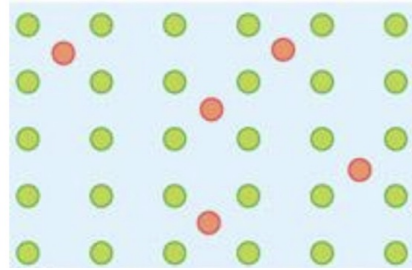
- Substitusjonell
- Interstitiell

SUBSTITUSJONELL LEGERING



- Ulike atomer i samme gitter
- Lik radius (innenfor 15%)
- Like egenskaper
- Sm. bare/duktile

INTERSTITIELL LEGERING



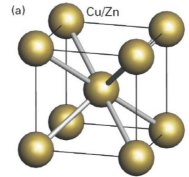
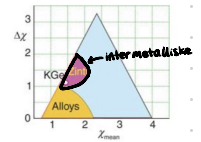
- Små atomer i hull (B, C, N) → Legeingelementer
- Ulik størrelse og egenskaper
- Sprø

INTERMETALLISKE FORBINDELSER

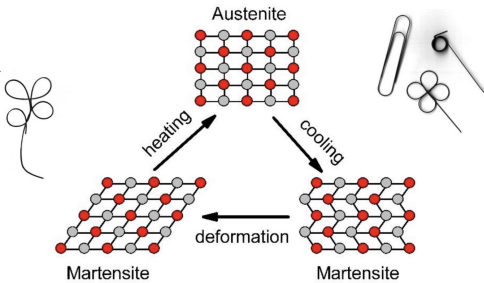
- Støkiometriske forbindelser av to eller flere metaller.
- Struktur ulik de rene metallene

Eksempel: Cu_3Au , CuZn (β -brass)

- $1 < \Delta\chi < 2$ (elektronegativitet)

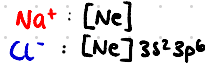
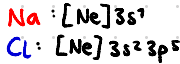


HUSKEMETALL: (NiTi) Nitinol

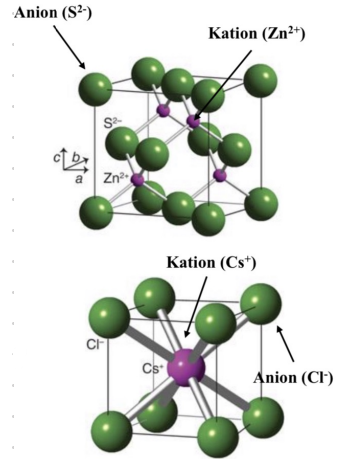


IONEFORBINDELSER

- Kationer
 - Færre elektroner enn kjerneladning
 - Små siden elektronene trekkes nærmere kjernen
- Anioner
 - Flere elektroner enn kjerneladning
 - Store p.g.a elektron-elektron frøstøring



- Anioner i pakning
 - ↳ hcp, ccp eller primitiv kubisk
- Kationer i hull
 - ↳ Tetr. hull : hcp og ccp
 - ↳ Okt. hull hcp og ccp
 - ↳ Kubiske hull : primitiv kubisk
- Ionene danner subgitter
- Verktøy for å bestemme struktur
 - ↳ Radiusforholdsregelen
 - ↳ Støkiometri:



Kation må være i kontakt med alle atomene

Krystallstrukturer	
NaCl	Antifluoritt
NiAs	Rutil
Zinkblende	CdI ₂
CsCl	CdCl ₂
Wurtsitt	Perovskitt
Fluoritt	Spinell

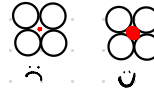


TABLE 4.4 The crystal structures of compounds, at standard conditions unless otherwise stated

Crystal structure	Examples*
Antifluorite	K ₂ O, K ₂ S, Li ₂ O, Na ₂ O, Na ₂ Se, Na ₂ S
Caesium chloride	CsCl , TlI (low T), CsAu, CsCN, CuZn, NbO
Fluorite	CaF₂ , UO ₂ , HgF ₂ , LaH ₃ , PbO ₂ (high pressure, >6 GPa)
Nickel arsenide	NiAs , NiS, FeS, PtSn, CoS
Perovskite	CaTiO₃ (distorted), SrTiO ₃ , PbZrO ₃ , LaFeO ₃ , LiSrH ₃ , KMnF ₃
Rock salt	NaCl , KBr, RbI, AgCl, AgBr, MgO, SrO, TiO, FeO, NiO, SnAs, U ₂ ScN
Rutil	TiO₂ (one polymorph), MnO ₂ , SnO ₂ , WO ₃ , MgF ₂ , NiF ₂
Sphalerite (zinc blende, cubic)	ZnS (one polymorph), CuCl, CdS (Hawleyite polymorph), HgS, GaP, AgI (at high pressure, >6 GPa, transforms to rock-salt structure), InAs, ZnO (high pressure, >6 GPa)
Spinel	MgAl₂O₄ , ZnFe ₂ O ₄ , ZnCr ₂ S ₄
Wurtzite (hexagonal)	ZnS (one polymorph), ZnO, BeO, AgI (one polymorph, iodargyrite), AlN, SiC, NH ₄ F, CdS (Greenockite polymorph)

*A substance in bold type is the one that gives its name to the structure.

RELASJON MELLOM STRUKTUR OG FYLLING AV HULL

TABLE 4.5 The relation of structure to the filling of holes

Close-packing type	Hole-filling	Structure type (exemplar)
Cubic (ccp)	All octahedral	Rock salt (NaCl)
	All tetrahedral	Fluorite (CaF ₂)
	Half octahedral	CdCl ₂
Hexagonal (hcp)	Half tetrahedral	Sphalerite (ZnS)
	All octahedral	Nickel arsenide (NiAs); with some distortion from perfect hcp (CdI ₂)
	Half octahedral	Rutile (TiO ₂); with some distortion from perfect hcp
	All tetrahedral	No structure exists: tetrahedral holes share faces
	Half tetrahedral	Wurtzite (ZnS)

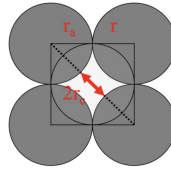
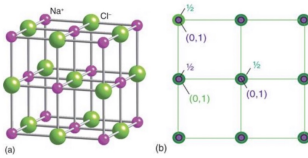
(DET SYSTEMET VI SKAL KOMME FREM TIL)

NaCl - STRUKTUREN

Anioner: Cl⁻ → ccp

Kationer: Na⁺ → alle oktaedriske hull

Koordinasjonsforhold: 6:6 (hver kation omgitt av 6 anioner og hvert anion omgitt av 6 kationer)

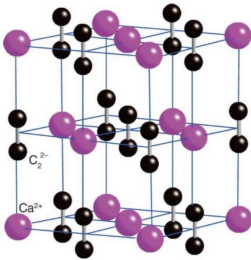


NaCl:

$$\frac{r_c}{r_a} = \frac{102 \text{ pm}}{181 \text{ pm}} = 0,56$$

$$r_c = 0,56 r_a > r_{\text{okt}} = 0,414 r_a$$

EKSEMPEL PÅ IONFORBINDELSE MED NaCl-STRUKTUREN



CaC₂

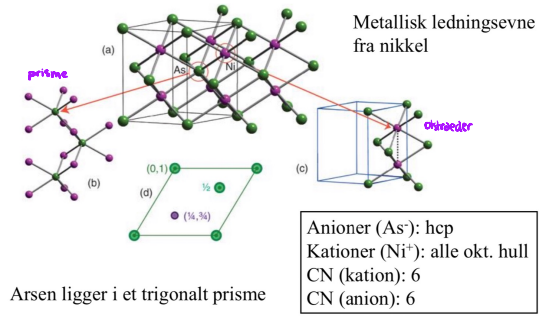
Tetragonal forskyving på grunn av C₂²⁻-ionet
Avvik fra kubisk utgangspunkt

NiAs - STRUKTUREN

Anioner: As \rightarrow hcp \rightarrow *heksagonalt*
 Kationer: Ni \rightarrow alle oktaedriske hull
 Koordinasjonsforhold: 6:6

"NiAs₆": oktaeder
 "AsNi₆": prisme

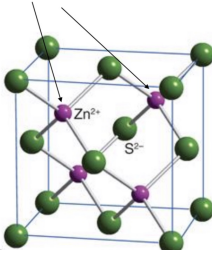
Nikkelatomer ligger over hverandre
 \Rightarrow metallisk ledningsevne



Zinkblende (ZnS) - STRUKTUREN

Anioner: S²⁻ \rightarrow ccp
 Kationer: Zn²⁺ \rightarrow 1/2-parten av tetraedriske hull (1:1 forhold av ion, men dobbelt så mange hull som atomer i struktur)
 Koordinasjonsforhold: 4:4

Tetraedriske hull

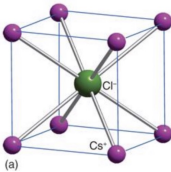
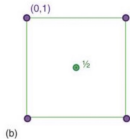


$$\text{ZnS:} \quad \frac{r_c}{r_a} = \frac{74 \text{ pm}}{184 \text{ pm}} = 0,40$$

$$r_c = 0,40 r_a > r_{\text{tet}} = 0,225 r_a$$

CsCl - STRUKTUREN

Anion: Cl⁻ \rightarrow Primitiv kubisk
 Kation: Cs⁺ \rightarrow alle kubiske hull
 Koordinasjonsforhold: 8:8



$$\text{CsCl:} \quad \frac{r_c}{r_a} = \frac{174 \text{ pm}}{187 \text{ pm}} = 0,96$$

$$r_a = 0,96 r_a > r_{\text{kub}} = 0,732 r_a$$

Kubisk hull:

$$\frac{r_{\text{kubisk hull}}}{r} = 0,732$$

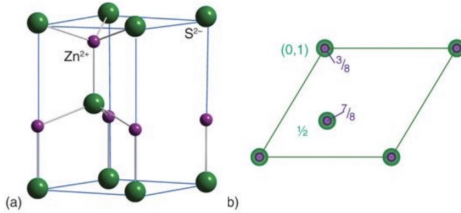
OPPSUMMERT - KRYSTALLSTRUKTURER HITIL

Radiusforhold kation/anion	Type hull okkupert	Krystallstruktur
$0,225 < \frac{r_c}{r_a} < 0,414$	Tetraedrisk	Zinkblende
$0,414 < \frac{r_c}{r_a} < 0,732$	Oktaedrisk	NaCl og NiAs
$\frac{r_c}{r_a} > 0,732$	Kubisk	CsCl

KRYSTALLSTRUKTURER

Würtzitt (ZnS) - STRUKTUREN

Anioner: $S^{2-} \rightarrow$ hep
 Kationer: $Zn^{2+} \rightarrow$ $\frac{1}{2}$ parten av tetraedriske hull
 Koordinasjonsforhold: 4:4



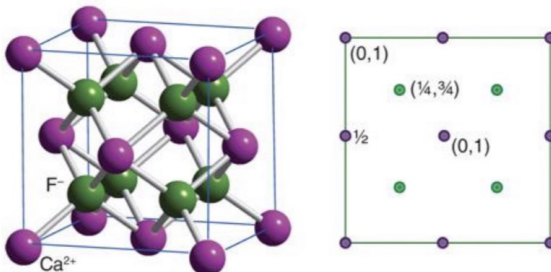
Anti-fluoritt (Na_2O) - STRUKTUREN

Anioner: $O^{2-} \rightarrow$ CCP
 Kationer: $Na^+ \rightarrow$ alle tetraedriske hull
 Koordinasjonsforhold: $4:8$
kation anion

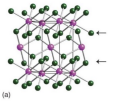
Fluoritt (CaF_2) - STRUKTUREN

Kationer: $Ca^{2+} \rightarrow$ CCP
 Anioner: $F^- \rightarrow$ alle tetraedriske hull
 Koordinasjonsforhold: 8:4

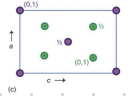
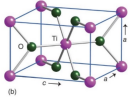
Anioner: primitiv kubisk
 Kationer: $\frac{1}{2}$ -parten av kubiske hull



^{1:2} Rutil (TiO_2) - STRUKTUREN



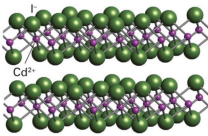
Anioner: $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{hcp}$
 Kationer: $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \frac{1}{2}$ parten av oktaedriske hull
 Koordinasjonsforhold: 6:3



LAGSTRUKTURER

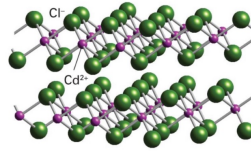
CdI_2 - STRUKTUREN

Anioner: $\text{I}^- \rightarrow \text{hcp}$
 Kationer: $\text{Cd}^{2+} \rightarrow \frac{1}{2}$ parten av oktaedriske hull
 Koordinasjonsforhold: 6:3



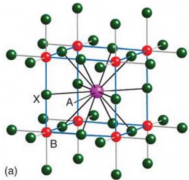
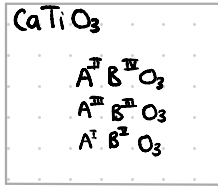
CaCl_2 - STRUKTUREN

Anioner: $\text{Cl}^- \rightarrow \text{ccp}$
 Kationer: $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \frac{1}{2}$ parten av oktaedriske hull
 Koordinasjonsforhold: 6:3

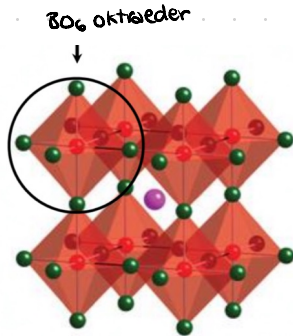
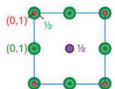


Perovskitt (ABO_3) - STRUKTUREN

Anioner: $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{ccp}$
 Kation A: $\rightarrow \text{ccp}$
 Kation B: \rightarrow oktaedriske hull
 Koordinasjonsforhold: $\frac{12:6:12}{\text{kationer} \quad \text{anion}}$



A: stort kation
 B: lite kation
 X: Anion (oftest O)



Polyedermodellen:

- BO_6 oktaeder deler hjørner
- A i 12-koordinert posisjon i polyedernet

Spinel (AB_2O_4) - STRUKTUREN

Normal:

Anioner: $O^{2-} \rightarrow$ ccp

Kation A: $\frac{1}{8}$ av tetraediske hull

Kation B: $\frac{1}{2}$ parten av oktaediske hull

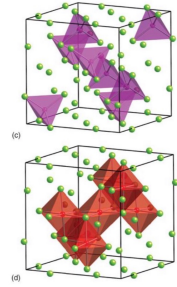
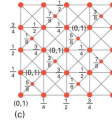
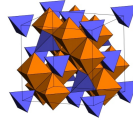
Koordinasjonsforhold: $4/6 : 8$
kation anion

Invers:

Anioner \rightarrow ccp

$[A + \frac{1}{2} B]$: Oktaediske hull ($\frac{1}{2}$ part)et

$[\frac{1}{2} B]$: Tetraediske hull ($\frac{1}{8}$)



OPPSUMMERING:

Støkiometri AB

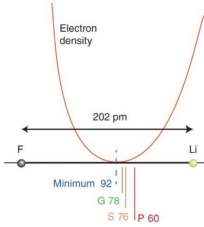
Støkiometri A_2B og AB_2

Pakning	Tet. hull* CN = 4	Okt. hull CN = 6	Kubisk hull CN = 8	Tet. hull CN = 4	Okt. hull CN = 6	Kubisk hull CN = 8
ccp / fcc	ZnS (zinkblende)	NaCl		Na_2O (antifluoritt)	$CdCl_2^{**}$	
hcp	ZnS (würtsitt)	NiAs			TiO_2 (rutil)* CdI_2^{**}	
Primitiv kubisk			CsCl			CaF_2 (fluoritt)*

* Kun halvparten av hull er fylt

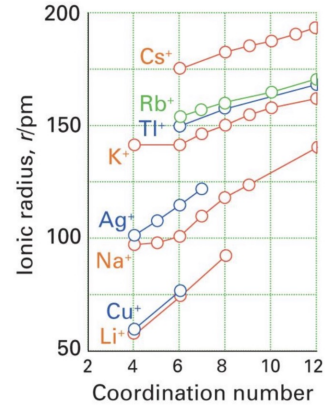
** Kun halvparten av hull er fylt lagvis

IONERADIUS



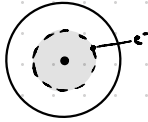
- En relativ størrelse
- Ulikt utgangspunkt
 - G = Goldschmidt
 - P = Pauling
 - S = Shannon → brukur videre
- Varierer med CN
- Bruk tall fra samme kilde

- Atom-/ioneradius øker
 - nedover i periodesystemet
 - Mot venstre i periodesystemet
 - Med økende CN
- Ioneradius
 - avtar med økende ladning for kationer
 - Øker med økende ladning for anioner
- Anioner er større enn kationer
- Lantanoidekontraksjonen



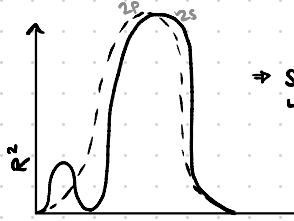
Lantanoid-kontraksjon

Stjerming

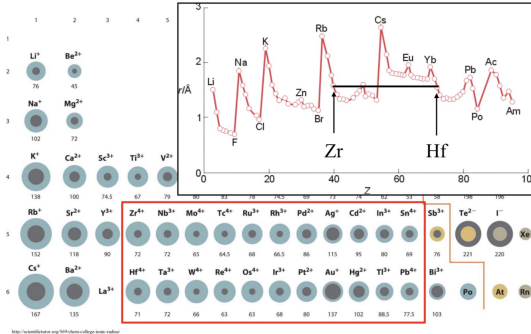


$Z_{eff} = Z - \sigma$
Slatters regel

SAANNSYNET FOR e^-

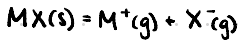


→ S skjermar bedre enn P
→ mer elektronetthet nær atomkjernen.
 $s > p > d > f$
skjermar BRA
skjermar DÆRLIG
r. avstand fra atomkjernen



GITTERENTALPI

• Gitterentalpi (ΔH_L) er definert som den molare entalpiforandringen ved reaksjonen:



- Endoterm reaksjon: ΔH_L alltid positiv
- Entropibidrag lite for denne type reaksjon: $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$

- Økt ioneladning → Økt gitterentalpi

Grønn: +1/-1

Blå: +2/+2

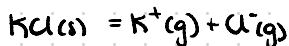
Rød:

Gul:

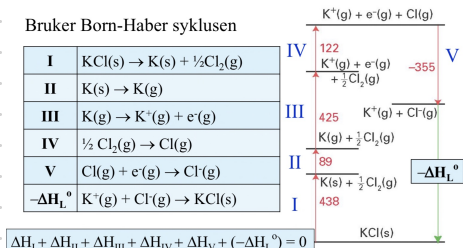
TABLE 4.7 Lattice enthalpies of some simple inorganic solids

Compound	Structure type	$\Delta_f H^\circ / (\text{kJ mol}^{-1})$
LiF	Rock salt	1030
LiI	Rock salt	757
NaF	Rock salt	923
NaCl	Rock salt	786
NaBr	Rock salt	747
NaI	Rock salt	704
KCl	Rock salt	719
KI	Rock salt	659
CsF	Rock salt	744
CsCl	Caesium chloride	657
CsBr	Caesium chloride	632
CsI	Caesium chloride	600
MgF ₂	Rutile	2922
CaF ₂	Fluorite	2597
SiCl ₄	Fluorite	2125
LiH	Rock salt	858
NaH	Rock salt	782
KH	Rock salt	699
RbH	Rock salt	674
CsH	Rock salt	648
BeO	Wurtzite	4293
MgO	Rock salt	3795
CaO	Rock salt	3414
SiO	Rock salt	3217
BaO	Rock salt	3029
Li ₂ O	Antifluorite	2799
H ₂ O	Rutile	12150
CeO ₂	Fluorite	9627

- Entalpi er en tilstandsfunksjon
- Verdien uavhengig av vei
- To alternativer ved beregning
- Fram og tilbake blir 0



Bruker Born-Haber syklusen



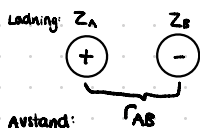
A
B
termodynamisk metode

- Alternativ A: Flere ledd, enklere å måle
- Alternativ B: Tilsværer $-\Delta H_L^\circ$

BEREGNE GITTERENTALPI

- ↳ Elektrostatisk interaksjoner
- ↳ Coulombs Lov
- ↳ Bakgrunn for Born-Mayer ligning

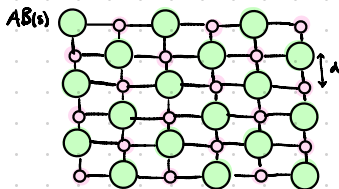
Coulombs lov:



Potensiell energi = $V = \frac{(eZ_A)(eZ_B)}{4\pi\epsilon_0 r_{AB}}$

↑ elementær ladning
↑ konstant/permittivitet i vakuum = $8,85 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$

FOR GITTER:



Avogadros antall

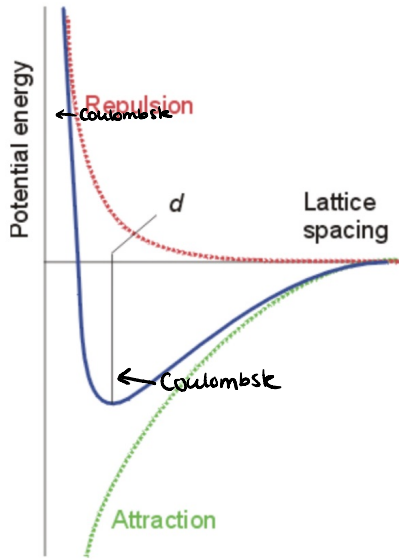
$$\Delta H_L = \frac{N_A e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{|Z_A Z_B|}{a}$$

↑ Madelungkonstant
↑ gitteravstand

TABLE 4.8 Madelung constants

Structural type	A	
Caesium chloride	1.763	MX
Fluorite	2.519	MX ₂
Rock salt	1.748	MX
Rutile	2.408	MX ₂
Sphalerite	1.638	MX
Wurtzite	1.641	MX

POTENSIELL ENERGI FOR IONER



FRÅSTØTENDE KREFTER (POSITIVE)

- Coulombs frastøtning (anion-anion/kation-kation)
- Orbitaloverlapp

TILTREKKENDE KREFTER (NEGATIVE)

- Coulombisk tiltrekning
- van der Waals-krefter

Coulombs lov: $V_{\text{Coulomb}} = -\frac{N_A e^2 |z_A z_B|}{4\pi \epsilon_0 d} A$
Tiltrekkende, negativ

van der Waals-krefter: $V_{\text{vdw}} = -\frac{N_A C}{d^6}$
Tiltrekkende, negativ

Overlapp mellom fylte orbitaler: $V_{\text{rep}} = N_A C' \exp(-d/d^*)$
Fråstøtende, positiv

BORN - MAYER LIGNINGEN

Godt for $\Delta x > 2\%$

$$\Delta_L H = \frac{N_A |z_A z_B|}{4\pi \epsilon_0 d} \cdot \left(1 - \frac{d^*}{d}\right) \cdot A$$

$$d^* = 34,5 \text{ pm}$$

$$[d] = \text{pm}$$

• Brukes til å estimere gitterentalpi for ionforbindelser

• Godt estimat dersom forskjell i elektro-negativitet er større enn 2

$$\Delta_L H \propto \frac{|z_A z_B|}{d}$$

$$\text{MgO}: 3794 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{KCl}: 719 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{KCl} \approx 4 \times \text{MgO}$$

Fordi: $|z_A z_B| = 2 \times 2 = 4$ for MgO
 $|z_A z_B| = 1 \times 1 = 1$ for KCl

TABLE 4.9 Comparison of experimental and theoretical lattice enthalpies for rock-salt structures

	$\Delta_f H^{(ex)} / (\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta_f H^{(th)} / (\text{kJ mol}^{-1})$	$(\Delta_f H^{(ex)} - \Delta_f H^{(th)}) / (\text{kJ mol}^{-1})$	Δx
LiF	1029	1030	1	3.00
LiCl	834	853	19	2.18
LiBr	788	807	19	1.98
LiI	730	757	27	1.68
AgF	920	953	33	2.05
AgCl	832	903	71	1.23
AgBr	815	895	80	1.03
AgI	777	882	105	0.73

Born-Mayer

Termodynamikk
mest nøyaktig

forståelse i Δx

$\Delta x > 2$

KAPUSTINSKII - LIGNINGEN

$$\frac{A}{N_{\text{ion}}} \approx \text{konstant}$$

↑ antall ioner per
formelenhet
 $N_{\text{ion, NaCl}} = 2$

$$\Rightarrow \Delta H_L = \frac{N_{\text{ion}} |Z_A Z_B|}{d} \cdot \left(1 - \frac{d^*}{d}\right) \mathcal{R}^{\text{Lippmann}}$$

$$\mathcal{R} = 1,21 \times 10^5 \text{ kJ pm mol}^{-1}$$

$$[d] = \text{pm}$$

- Brukes til å estimere gitterentalpi for ionforbindelser
- Brukes til å estimere "radius" til ikke-sfæriske molekylære ioner (eks. SO_4^{2-})
- Beregne termokjemisk radius

OPPSUMMERING ΔH_L :

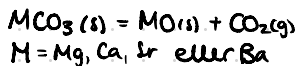
Mulig å estimere
relativ stabilitet

$$\Delta H_L \propto \frac{|Z_A Z_B|}{d}$$

Formel	$ Z_A Z_B $	$d = r_A + r_B$	ΔH_L
NaCl	1	283 pm	786
NaI	1	322 pm	704
CaF ₂	2	245 pm	2597
BeO	4	167 pm	4293

Eksempel: TERMISK STABILITET FOR IONFORBINDELSER

ser på $\Delta_r H$ for dekomponeringsreaksjonen:



MgCO₃ dekomponerer ved 200°C
CaCO₃ dekomponerer ved 840°C

$$\Delta_r H = \underbrace{\Delta_{\text{decomp}} H}_{\text{CO}_2} + \Delta_L H(\text{MCO}_3) - \Delta_L H(\text{MO})$$

$\text{CO}_2 = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{O}^{\ominus}$
positiv og stor

↑
derom denne er stor vil
det fremme reaksjonen

$$\Delta_L H \propto \frac{|Z_A Z_B|}{r_A + r_B}$$

$$\Delta_L H \propto \frac{|Z_M^+ + Z_{\text{O}^{\ominus}}|}{r_M^+ + r_{\text{O}^{\ominus}}}$$

$r_M^+ = \text{ liten} \Rightarrow \Delta_L H(\text{MO})$
bur stor

\Rightarrow små kationer fremmer reaksjon

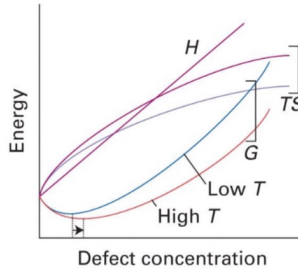
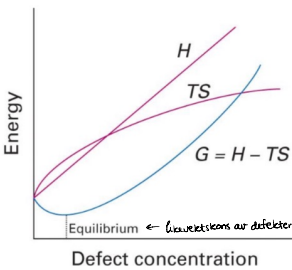
Defekter og ulike-støkiometri (s.131)

Punktdefekter → på et gitterpunkt

- ↳ Intrinsiske - i boende i materialet
- ↳ Ekstrinsiske - ulike i rent material, men pga doping

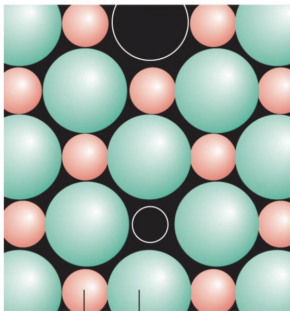
- Vakanser (tompass)
- Feilplasserte atomer/ioner
- Gir opphav til ulike egenskaper.

Termodynamikk:
 $G = H - TS$



⇒ T øker → defektkonsentrasjonen øker

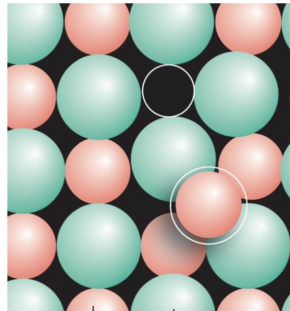
Intrinsiske punktdefekter



Na⁺ Cl⁻

Schottky-defekt

- Kationvakanse og anionvakanse - par
- Materialer av ioniske karakter
- ↳ sterke gjeld av ionbindinger



Ag⁺ Cl⁻

Frenkel-defekt

- kationvakanse og interstitiell kation - par
- I forbindelser med stort innslag av kovalent karakter.

Eks: MgO

$$\frac{r_c}{r_a} = \frac{72}{140} = 0,51 < 0,414 \text{ (oktaedrisk hull)}$$

Koordinasjonstall: 6 → NaCl-struktur

ionisk karakter ⇒ Schottky defekter dominerer

Eks: HgS

$$\frac{r_c}{r_a} = \frac{102}{184} = 0,55 > 0,414$$

Hg - langt mot høyre i periodesystemet → litt samme egenskaper som Ag i forhold til koordinasjon

→ Zinkblendestruktur (unntak fra radiusforholdsregel)

Koordinasjonstall: 4

↓

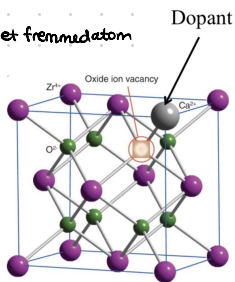
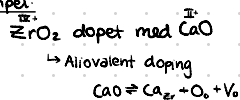
Kation som ønsker kovalent binding; større gjeld

Kovalent karakter: Frenkel defekter dominerer ⇒ Koordinasjonstall går ned

Ekstrinsiske punktdefekter

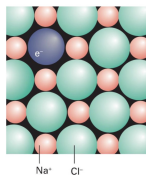
↳ Introdusert i stoffet ved å dope med et fremmedatom

Eksempel:



Eksempel: Fargesenter (F-senter)

Fargesenter hvor et elektron er fanget i en anionvakans



Eksempel:



Safir

Al_2O_3 med Ti^{4+} og Fe^{2+} på oktaedriske posisjoner



Rubin

Al_2O_3 med Cr^{3+} på oktaedriske posisjoner

Ikke-støkiometri

↳ Avvik fra ideell støkiometri

Kation må kunne endre oksidasjonstall.

↳ d-blokk, f-blokk og langt ned i p-blokk

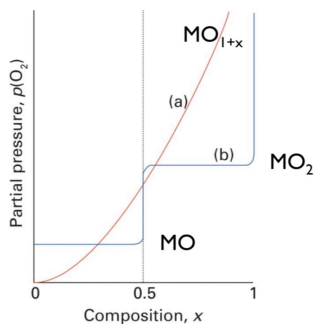


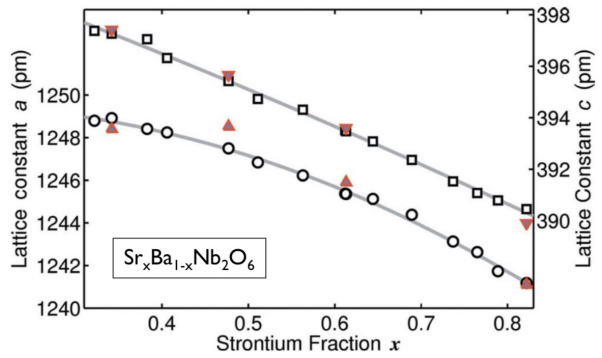
TABLE 4.12 Representative composition ranges* of nonstoichiometric binary hydrides, oxides, and sulfides

d Block	f Block		
<i>Hydrides</i>			
TiH_x	1-2	Fluorite type	Hexagonal
ZrH_x	1.5-1.6	GdH_x	1.9-2.3
HfH_x	1.7-1.8	ErH_x	1.95-2.31
NbH_x	0.64-1.0	LuH_x	1.85-2.23
<i>Oxides</i>			
	Rock-salt type	Rutile type	
TiO_x	0.7-1.25	1.9-2.0	
VO_x	0.9-1.20	1.8-2.0	
NbO_x	0.9-1.04		
<i>Sulfides</i>			
ZrS_x	0.9-1.0		
YS_x	0.9-1.0		

* Expressed as the range of values x may take.

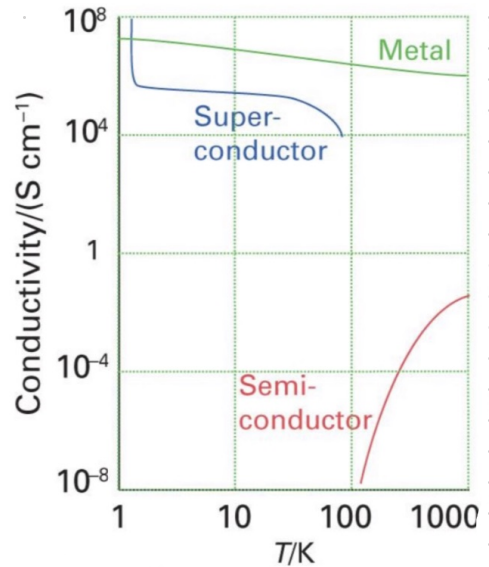
Fast løselighet:

Kontinuerlig endring i sammensetning av en forbindelse uten at strukturen endres.



MO -TEORI FOR FASTE STOFFER

Type	Elektrisk ledningsevne	Endring ved økende T
Metall	Høy	Avtar
Halvleder	Lavere enn for metaller	Øker
Isolator	Nei	-



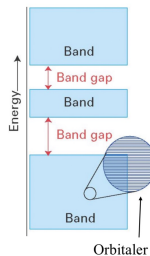
Forklares ved hjelp av MO-teori

Elektronstruktur til faste stoffer

- Elektronbånd
- Båndgap

Oppbygging av elektronbånd

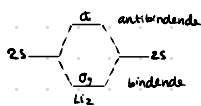
- Består av mange orbitaler
- Ligger tett i energi
- Tilsvører kontinuerlig spekter



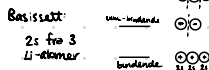
Bandteori

Hvordan oppstår båndene?

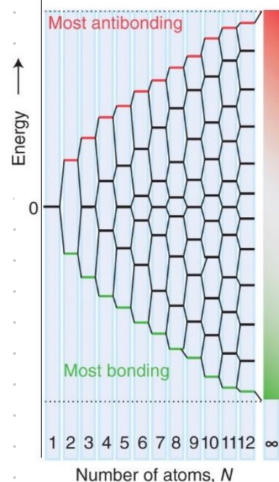
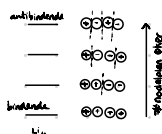
Li₂:



Li₃:



Li₄:



- Flere atomer gir flere molekylorbitaler
- MO blir mer lik i energi
- Får til slutt energibånd

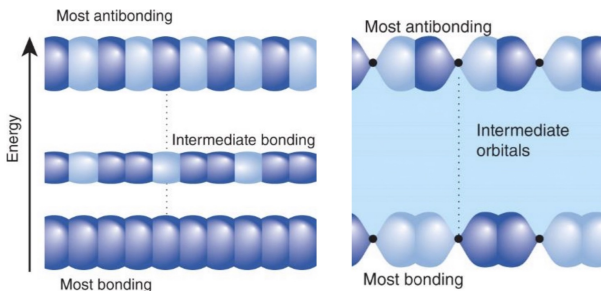
BREDDEN AV BÅND AVHENGER AV STYRKEN AV INTERAKSJON MELLOM AO

Båndbredde:

Smalt: mindre stor overlapp (p-orbitaler)

bredt: bra overlapp (s-orbitaler)

$$s > p > d > f$$



s-orbitaler

p-orbitaler

Båndtyper:

Overlapp mellom s-orbitaler: s-bånd

Overlapp mellom p-orbitaler: p-bånd

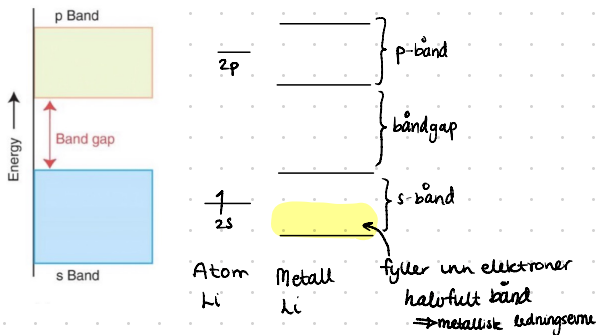
Båndgap:

Avstand mellom bånd

Energiområde uten orbitaler

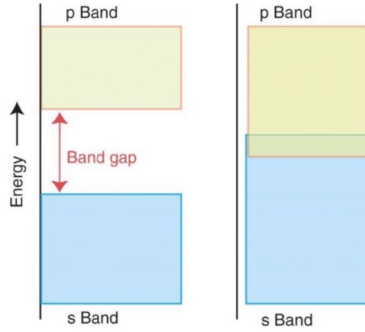
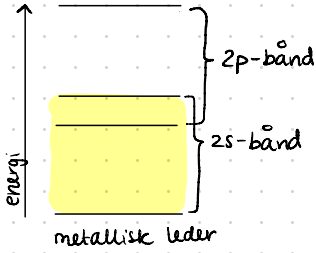
Forskjell i energinivå:

AO_s har lavere energi enn AO_p



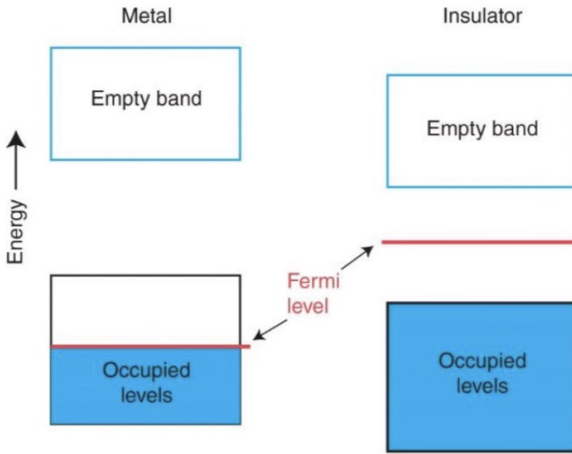
Be-metallet: $2s^2$

⇒ Overlapp av bånd



FERMI-NIVÅ:

Högaste okuperte tillstånd (m_0) ved OK



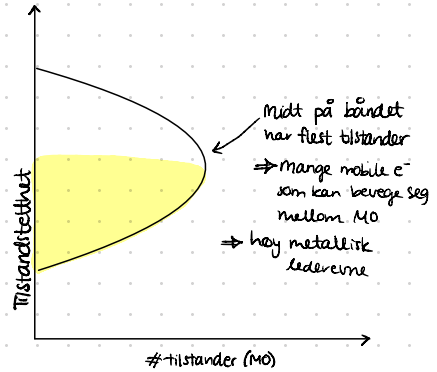
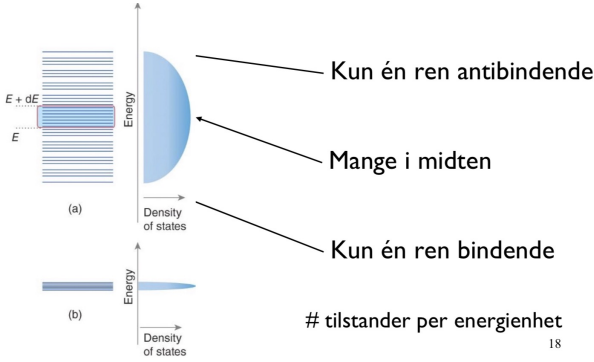
Metaller:

Fermi-nivå ligger i båndet

Isolator:

Fermi-nivå ligger i båndgapet

Tilstandstetthet i et bånd

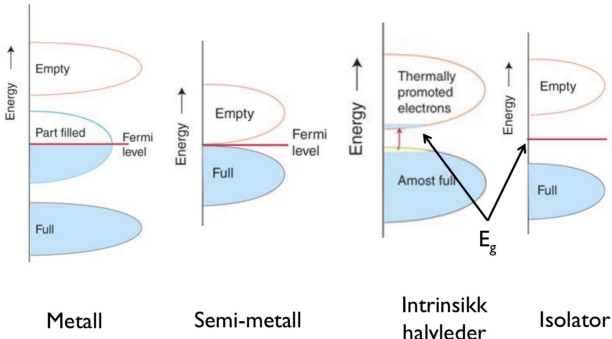
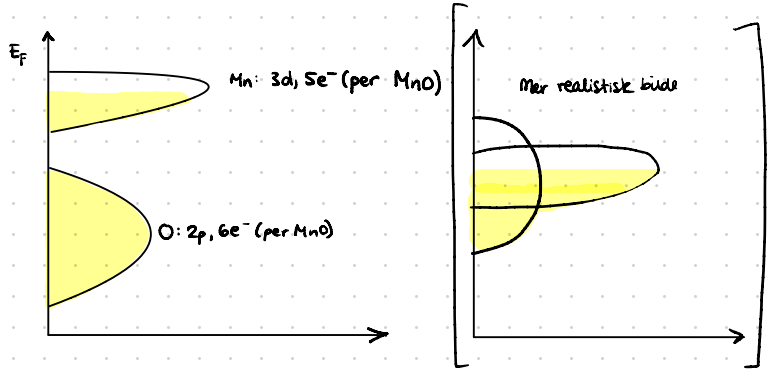
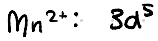


Max tilstandstetthet $s < p < d < f$

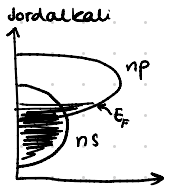
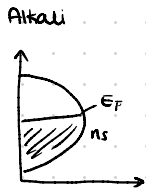
$\int_{E_1}^{E_2} \text{tilstandstetthet } dE = \# \text{ tilstander i ett bånd}$

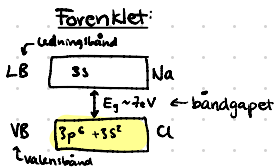
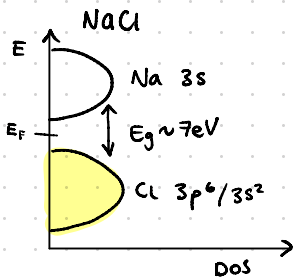
- s: 2
 - p: 6
 - d: 10
 - f: 14
- } per atom

Eksempel: MnO

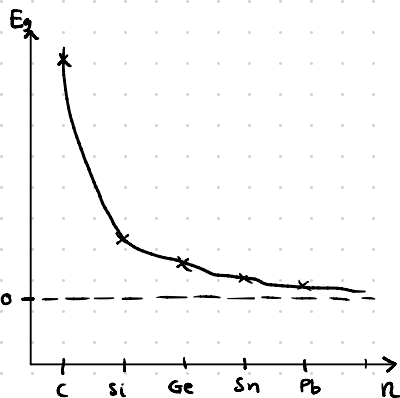


$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_g/2kT)$





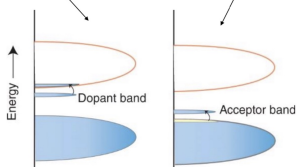
Materiale	E_g [eV]
Diamant	5,47
Silisium karbid	3,00
Silisium	1,11
Germanium	0,66
Gallium arsenid	1,35
Indium arsenid	0,36



Ekstrinsikk halvleder → ekstrinsikk egenkap: Legger til noe utenfra

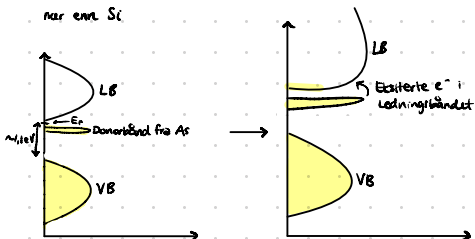
Si dopet med As
 Danner donorbånd
 n-type halvleder

Si dopet med Ga
 Danner akseptorbånd
 p-type halvleder

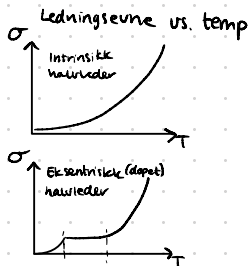
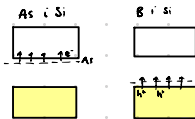
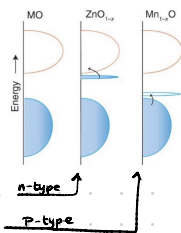


Si Si Si
 Si **As** Si $\sim 1 \text{ av } 10^8$
 Si Si Si
 Si-atomer
 erstattes med
 As (PPP-rytme)

As har ett valenselektron
 nær enn Si



Båndstruktur oksider



SYRER OG BASER (KAP. 5)

Ulike syrer og baser:

- Brønsted (donor og akseptor av protoner)
- Lux-Flood (donor og akseptor av oksider)
- Lewis (donor og akseptor av elektroner)

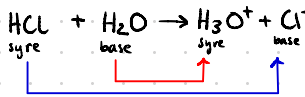
Definisjon	Syre	Base	Produkter
Brønsted	Avgir H ⁺ Proton-donor	Mottar H ⁺ Proton-akseptor	Cl ⁻ + NH ₄ ⁺
	HCl	NH ₃	
Lux-Flood	Mottar O ²⁻ Oksid-akseptor	Avgir O ²⁻ Oksid-donor	CaSiO ₃
	SiO ₂	CaO	
Lewis	Mottar elektroner Elektronpar-akseptor	Avgir elektroner Elektronpar-donor	(Me) ₃ BNH ₃
	B(Me) ₃	NH ₃	

BRØNSTED SYRER OG BASER:

Eksempler på Brønsted-syrer:

- HF
- H₂SO₄
- CH₃COOH
- NH₄⁺
- HNO₃
- B(OH)₃

Korresponderende base:

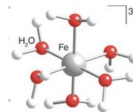
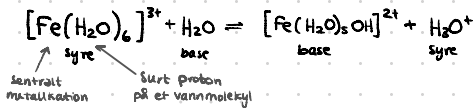


Syrekonstanten:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{X}^-]}{[\text{HX}]}$$

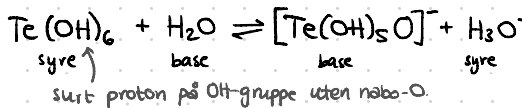
SYRETYPER:

Akvasyre: surt proton sitter på vannmolekyl koordinert til sentralt metallkation.



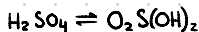
[Fe(OH₂)₆]³⁺

Hydroksysyre: surt proton sitter på en hydroksylgruppe uten nabooksogruppe



Te(OH)₆

Oksosyre: surt proton sitter på en hydroksylgruppe med en oksogruppe på samme atom.



H₂SO₄
O₂S(OH)₂

AKVASYRER

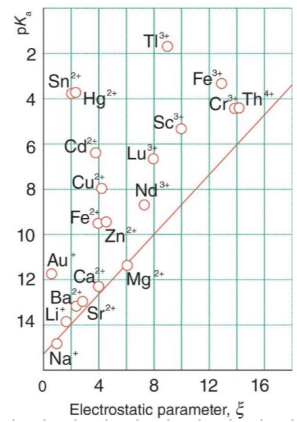
Syrestyrke:

- Øker med positiv ladning på sentralt kation
- Øker med avtagende ionic radius for sentralt kation

Ionisk modell:

- Elektrostatisk parameter: $\xi = \frac{Z^2}{r_{ion}}$
- Gjelder ved lav ladning
- Avvik ved høyere ladning skyldes innslag av bindinger med kovalent karakter

$\xi \uparrow$ betyr at sentralt kation brykker sterkere på O^{2-} sine valens e^- . Da blir $O-H$ -bindingene svakere og H^+ avgis lettere \rightarrow sterkere syre.



Høyere formell ladning \rightarrow større avvik \rightarrow mer kovalent karakter

ENKLE OKSOSYRER

- Mononitriske syrer \rightarrow ett sentralatom
 $- H_2CO_3, HNO_3, H_3PO_4, H_2SO_4$
 - H^+ sjeldent bundet til kationen (unntak: H_3PO_7)
 - Syrestyrke - kan endres ved substitusjon
- | | |
|------------------|--|
| $O_2S(OH)_2$ | $\left. \begin{array}{l} \text{Syrestyrke} \\ \text{Øker fordi} \\ \text{F}^- \text{ og } \text{CF}_3^- \text{ trekker} \\ \text{e}^- \text{ bort og svekker} \\ \text{OH-binding} \end{array} \right\}$ |
| $O_2SF(OH)$ | |
| $O_2S(CF_3)(OH)$ | |

- Flere O bundet til sentralatomet \rightarrow mer positivt sentralatom \rightarrow svakere bundet H^+ \rightarrow sterkere syre
- Flere O \rightarrow flere resonansstrukturer for konjugert base (stabiliseres) \rightarrow sterkere syre.

\rightarrow Generelt: Syrestyrke øker med antall O:

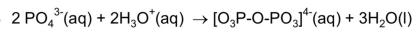
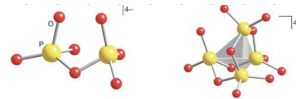
	$HClO_4$	$HClO_3$	$HClO_2$	$HClO$
pK_a	-10	-1.9	2	7.2

Paulings regel:

1. For oksosyren $O_pE(OH)_q$ så er $pK_a \approx 8 - 5p$
 2. pK_a øker med ca. 5 for hvert proton som fjernes (Hvis flerprotisk)
- $H_2SO_4 \gg HSO_4^- \mid H_3PO_4 > H_2PO_4^- > HPO_4^{2-}$

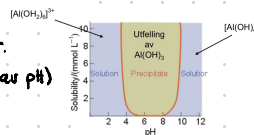
Polyoksydyrer:

- Syrer med flere sentralatom
- Meget kjent i geokjemi
- \rightarrow Silikater i hydrotermiske systemer.



VANNFRIE OKSIDER

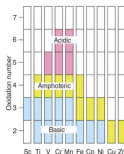
- **SURE OKSIDER** løst i vann vil binde til seg et vannmolekyl og så slippe løs et proton
 $X + H_2O \rightarrow X \cdot H_2O \rightarrow XOH^- + H^+$ \rightarrow elektronegative ikke-metaller Amfotære oksider
- **BASISKE OKSIDER** mottar et proton når de løses i vann
 $MO(s) + H_2O(l) \rightarrow M(OH)_2(s) \rightarrow M^{2+}(aq) + OH^-(aq)$ \rightarrow Elektropositive metaller.
- **ATMOSFÆRISKE OKSIDER**: kan gjøre begge deler (være enten syre eller base avhengig av pH)



Amfotære oksider



● Amfotært for alle oksidasjonstall
 ■ Amfotært kun for lavere oksidasjonstall



Overgangs metallene

\rightarrow kan være basiske for lave oksidasjonstall
 — " — sure for høyere — " —
 — " — amfotære for middels — " —

Oksid	Karakteristisk reaksjon	
Surt	$CO_2(g) + H_2O(l) \rightarrow H_2CO_3(aq)$ ($O(CO_2, aq)$) $SO_2(g) + H_2O(l) \rightarrow H_2SO_3(aq)$ $H_2CO_3(aq) \rightarrow 2H^+(aq) + CO_3^{2-}(aq)$	Danner forbindelser med kovalent karakter Ikke-metall
Basisk	$BaO(s) + H_2O(l) \rightarrow Ba(OH)_2(aq)$ CaO $Ba(OH)_2(aq) \rightarrow Ba^{2+}(aq) + 2OH^-(aq)$	Danner forbindelser med ionisk karakter Metall
Amfotært	$Al_2O_3(s) + 6 H_3O^+(aq) + 3H_2O(l) \rightarrow 2[Al(OH_2)_6]^{3+}(aq)$	Base
	$Al_2O_3(s) + 2 OH^-(aq) + 3H_2O(l) \rightarrow 2[Al(OH)_4]^- (aq)$	Syre

Kehoot

Elementer som danner sure oksider: Øverst til høyre i det periodiske system

\rightarrow Basiske oksider til venstre og nedover

Ca - basisk, S - surt, Be - basisk, Ga - amfotær

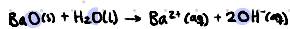
$SiOH_4$ - Hydroksoesyre

LUX - FLOOD SYRER OG BASER

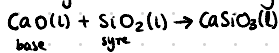
Definisjon	Syre	Base	Produkter
Brønsted	Avgir H ⁺ Proton-donor	Mottar H ⁺ Proton-akseptor	Cl ⁻ + NH ₄ ⁺
	HCl	NH ₃	
Lux-Flood	Mottar O ²⁻ Oksid-akseptor	Avgir O ²⁻ Oksid-donor	CaSiO ₃
	SiO ₂	CaO	
Lewis	Mottar elektroner Elektronpar-akseptor	Avgir elektroner Elektronpar-donor	(Me) ₃ BNH ₃
	B(Me) ₃	NH ₃	

- Ser på overføring av O²⁻ i stedet for H⁺.

- Nyttig når man ser på oksider:



- Forklarer reaksjoner mellom sure og basiske oksider i frøvær av vann:



Basiske oksider:
 - Lav oksidasjonstall
 - Høy ionicradius
 - Lav elektronegativitet

} Binder seg svakere til O²⁻ →

$\left. \begin{array}{l} \text{MgO} \\ \text{CaO} \\ \text{SrO} \\ \text{BaO} \end{array} \right\}$ mer basisk

Sure oksider:
 - Høyt oksidasjonstall
 - Lav ionicradius
 - Høy elektronegativitet

} Binder seg sterkere til O²⁻

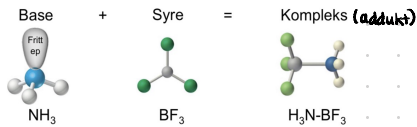
LEWIS SYRER OG BASER

Definisjon	Syre	Base	Produkter
Brønsted	Avgir H ⁺ Proton-donor	Mottar H ⁺ Proton-akseptor	Cl ⁻ + NH ₄ ⁺
	HCl	NH ₃	
Lux-Flood	Mottar O ²⁻ Oksid-akseptor	Avgir O ²⁻ Oksid-donor	CaSiO ₃
	SiO ₂	CaO	
Lewis	Mottar elektroner Elektronpar-akseptor	Avgir elektroner Elektronpar-donor	(Me) ₃ BNH ₃
	B(Me) ₃	NH ₃	

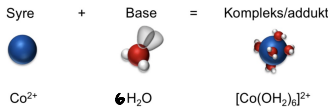
Syrer aksepterer elektronpar
Base donerer elektronpar

Ulike typer Lewis syrer:

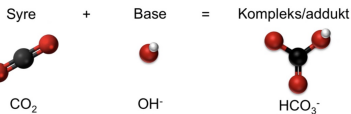
1 • Forbindelser der oktettregelen ikke er oppfylt.



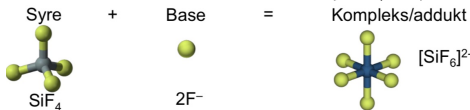
2 • Metallkationer kan ta imot elektronpar



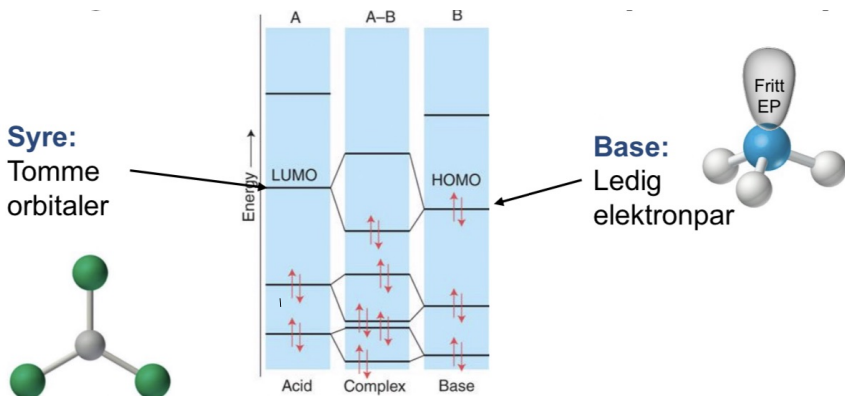
3 • Forbindelser som har full oktett, men elektronpar kan omfordele seg slik at sentralatomet kan motta enda et elektronpar



4 • Forbindelser som kan utvide oktetten



Lewis-baser: Elektronpar-donor. Feks. :NH₃, :OH⁻, :F⁻



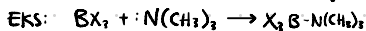
Komplekset har lavere energi enn summen av syren og basen.

TRENDER FOR LEWIS-SYRER:

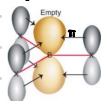
• B-gruppen (13):

- Syrestyrke for BX_3 : $BF_3 < BCl_3 < BBr_3$

Forventet vi det motsatte? -F > Cl > Br elektronegativt. → derfor ikke intuitivt



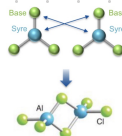
↑
trigonal planar



B nå i tetraedisk koordinasjon

π -overlapp mellom Bzp og Xnp
Mindre π -overlapp når X blir større
Denne π -bindingen må byttes for å gå fra planært BX_3 til tetraedisk B i X_3B (base)

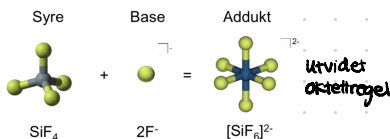
- AlX_3 i gassfase og væskefase danner dimere: Al_2X_6
↓
viktig katalysator innen organisk syntese (Friedel-Craft-alkylering)



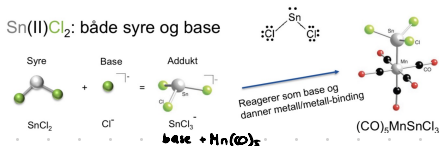
• C-gruppen (14):

- Syrestyrke for SiX_4/GeX_4 : $X = I < Br < Cl < F$

Følger forventet trend basert på elektronegativiteten til halogenene.

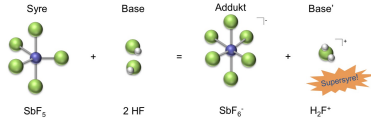


Eksempel:



o N-gruppen (15):

Oksider og halider av tyngre elementer i denne gruppen er Lewis-syrer.



Supersyrer er sterkere enn 100% H₂SO₄

↳ kan protonere nesten alle organiske forbindelser: CH₄ + H₂F⁺ =

Superbase er sterkere enn OH⁻

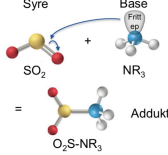
CH₃⁺ + HF

o O-gruppen (16):

SO₂ og SO₃ reagerer både som syre og base.

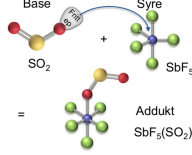
SO₂: både syre og base

Reaksjon som syre:



Mottar e⁻-par og én dobbeltbinding byttes

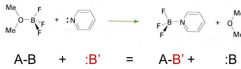
Reaksjon som base:



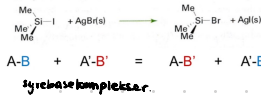
Donere e⁻-par

KARAKTERISTISKE REAKSJONSTYPER:

Utskiftningsreaksjon:



Metatase - bytte av "partnere":



Agrebaserkomplekser

KLASSIFISERING AV LEWIS-SYRER/BASER

To måter å forutsi hvilke Lewis-syrer/baser som reagerer med hverandre:

1. Hardhet/mykhet: Empirisk identifisert eller stabilitetentilkomplekset som dannes
2. Drago-Wayland: En semi-empirisk måte basert på elektrostatiske og kovalente faktorer.

Harde og myke Lewis-syrer/baser:

"Likt reagerer med likt" = Harde syrer danner stabile komplekser med harde baser.

Høy likevektskonstant → mer stabilt er komplekset.

Harde syrer: Sc^{3+} , Al^{3+}

Myke syrer: Hg^{2+} , Pd^{2+}

I grenseland: In^{3+} , Pb^{2+}

- Stigningstallet:
- Harde syrer danner mest stabile komplekser med harde baser: $I^- < Br^- < Cl^- < F^-$
 - Myke syrer danner mest stabile komplekser med myke baser: $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$

Hard syre-base-interaksjon

- Små kationer
- Små anioner
- Lite polarisasjon
- ▷ Hovedsaklig ionisk karakter

O^{2-} er en hard base

Li, Mg, Ti, Al, Cr, Si danner harde syrer
→ Finnes som oksider i naturen

Myk syre-base-interaksjon

- Store kationer
- Store anioner
- Stor grad av polarisasjon
- ▷ Hovedsaklig kovalent karakter

S^{2-} , Se^{2-} og Te^{2-} er myke baser

Cb, Pb, Sb, Bi danner myke syrer
→ Finnes som sulfider osv. i naturen.

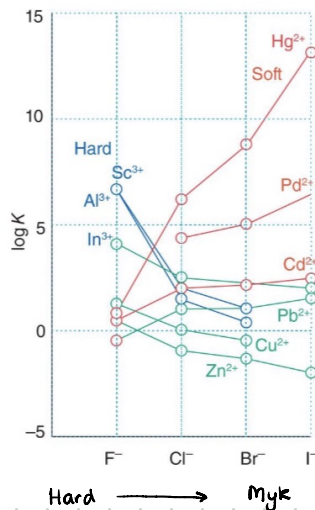


TABLE 5.4 The classification of Lewis acids and bases

Hard	Borderline	Soft
Acids		
H, Li, Na ⁺ , K ⁺	Fe ³⁺ , Co ³⁺ , Ni ³⁺	Cu ⁺ , Au ⁺ , Ag ⁺ , Tl ⁺ , Hg ²⁺
Be ²⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺	Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Pb ²⁺	Pd ²⁺ , Cd ²⁺ , Pt ²⁺ , Hg ²⁺
Cr ³⁺ , Cr ⁶⁺ , Al ³⁺	SO ₂ , BBr ₃	BH ₃
Bases		
F ⁻ , OH ⁻ , H ₂ O, NH ₃	NO ₂ ⁻ , SO ₃ ²⁻ , Br ⁻	H ⁻ , R ⁻ , CN ⁻ , CO, I ⁻
CO ₃ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , O ²⁻	N ₃ ⁻ , N ₂	SCN ⁻ , R ₃ P, C ₆ H ₅
SO ₃ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , ClO ₂ ⁻	C ₂ H ₃ N, SCN ^{-*}	R ₂ S(S ²⁻)

*The underlined element is the site of attachment to which the classification refers.

Predikasjon for stabilitet for kompleks

Syre-base reaksjon:



Reaksjonsentalpi:

$$-\Delta_r H^\circ = E_A E_B + C_A C_B \quad \text{Drago-Wayland-Ligningen}$$

E: Elektrostatisk interaksjoner

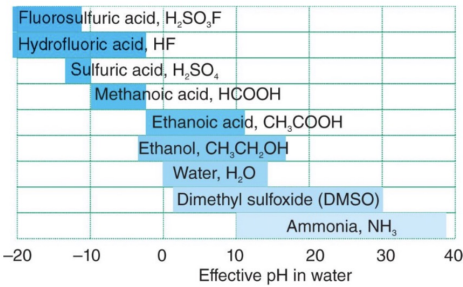
C: Kovalente interaksjoner

TABLE S.5 Drago-Wayland parameters for some acids and bases*

Acid	E	C
Antimony pentachloride	15.1	10.5
Boron trifluoride	20.2	3.31
Iodine	2.05	2.05
Iodine monochloride	10.4	1.70
Phenol	8.86	0.90
Sulfur dioxide	1.88	1.65
Trichloromethane	6.18	0.32
Trimethylboron	12.6	3.48
Bases		
Acetone	2.02	4.67
Ammonia	2.78	7.08
Benzene	0.57	1.21
Dimethyl sulfide	0.70	15.26
Dimethyl sulfoxide	2.76	5.83
Methylamine	2.66	12.00
p-Dioxane	2.23	4.87
Pyridine	2.39	13.10
Trimethylphosphine	17.2	13.40

* E and C parameters are often reported to give ΔH in kcal mol⁻¹; we have multiplied both by (4.184) to obtain ΔH in kJ mol⁻¹.

ANDRE LØSEMIDLER ENN VANN - BRØNSTED



• I vann kan vi skille mellom styrken på syrer og baser fra $pK_a = 0$ til $pK_a = 14$

• Andre løsemidler kan brukes til å skille styrke av syrer og baser utenfor dette området.

Hvordan bestemmer vi om HBr eller HI er sterkest?

↳ I vann: fullstendig protolyse av begge \Rightarrow kan ikke si hvilken som er sterkest.

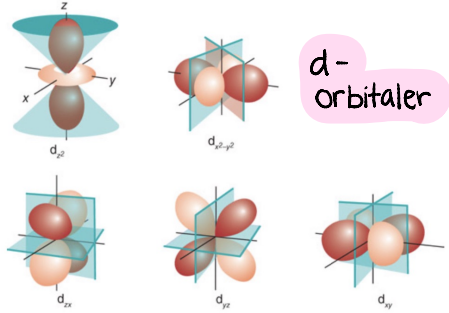
Må løse HBr og HI i et mindre basisk/surere løsemiddel enn vann.

F.eks. mæursyre HCOOH \rightarrow pK_a for HBr ≈ -9
 pK_a for HI ≈ -10

* Løsemidler med ulik autoprotolysekonstant kan brukes til å bestemme styrken til svært sterke eller svake syrer.

d - METALLKOMPLEKSER

Viktige eksempler: Mg i klorofyl
 Fe i hemoglobin
 Cd - komplekser i vannrensing.



Aufbau-prinsippet, d-elementene

- Sc: [Ar] 4s² 3d¹
 Ti: [Ar] 4s² 3d²
 V: [Ar] 4s² 3d³
 Cr: [Ar] 4s¹ 3d⁵ - halvfyllt
 Mn: [Ar] 4s² 3d⁵
 Fe: [Ar] 4s² 3d⁶
 Co: [Ar] 4s² 3d⁷
 Ni: [Ar] 4s² 3d⁸
 Cu: [Ar] 4s¹ 3d¹⁰ - fullt
 Zn: [Ar] 4s² 3d¹⁰

4s fylles før 3d selv om de har høyere energi!
 Skyldes at dette reduserer e-e repulsjon som ville ha vært større i d-orbitalene.

Ionisering:

- Sc²⁺: [Ar] 3d¹
 Ti²⁺: [Ar] 3d²
 V²⁺: [Ar] 3d³
 Cr²⁺: [Ar] 3d⁴
 Mn²⁺: [Ar] 3d⁵
 Fe²⁺: [Ar] 3d⁶
 Co²⁺: [Ar] 3d⁷
 Ni²⁺: [Ar] 3d⁸
 Cu²⁺: [Ar] 3d⁹
 Zn²⁺: [Ar] 3d¹⁰

Elektroner i 4s fjernes først ved ionisering da disse orbitalene har høyest energi

Hva er konfigurasjonen til:

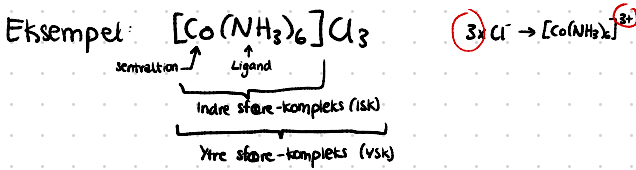
- Cr³⁺: [Ar] 3d³
 Fe³⁺: [Ar] 3d⁵
 Cu⁺: [Ar] 3d¹⁰

Definisjoner:

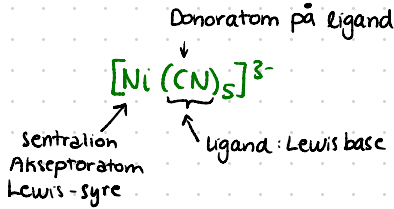
Kompleks: Atom eller ion omgitt av et sett ligander.

Koordinasjonsforbindelse: Nøytralt kompleks eller ionisk forbindelse der minst ett ion er et kompleks.

Ligand: Kan binde seg til atom eller ion, men kan også eksistere uten.



d-metallkomplekser og Lewis Syre-baseteori



Kovalente bindinger holder komplekset sammen. (innad)

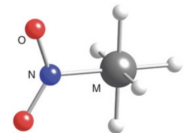
Antall donoratomer på ligand:

- **Monodentat** – binder seg til **ett** atom. Eks. NH_3
 - **Polydentat** – binder seg med **mer enn ett** atom til sentralatomet
 - **Bidentat** (2). Eks. $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$
 - **Tridentat** (3)
 - etc.
- ↳ danner **kelater** (chelates)
- inneholder ofte spenninger

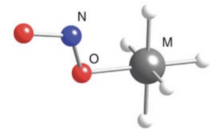
Ambidentate ligander

= kan binde seg til sentralionet med forskjellige atomer
→ Koblingsisomerer

κ (kappa) angir hvilket atom som er bundet til sentralatomet



Nitrito- κN ligand



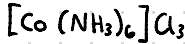
Nitrito- κO ligand

Koblingsisomeri

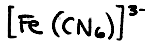
Nomenklatur - regler

- Kation nævngis før anion i koordinasjonsforbindelser
- For komplekser gjelder:
 1. Ligander nævngis før metallion
 2. Navn på ligander: Tabell 7.1
 3. Antall ligander: Mono, di (bis), tri (tris), tetra, penta, ...
 4. Oksidasjonstall til kation angis i parentes (romertall)
 5. Dersom flere forskjellige ligander: Alfabetisk orden
 6. Anion: -at på slutten av metallnavn.

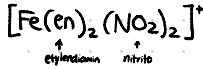
Eksempel:



Heksammin kobolt(III)klorid



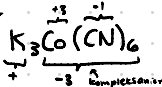
Heksacyanidoferrat(III)
 prefix ligand metall anion 3-



etylendiamin nitrito

Bis(etylendiamin)dinitrito K⁺ jern(III)

Bis for 2 identifisere 2 separate kompleksgrupper



+3 -3 kompleksanion

Kaliumheksacyanidokoboltat(III)

Table 7.1 Typical ligands and their names

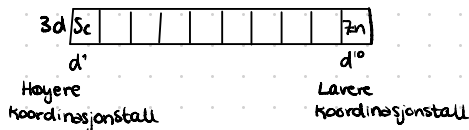
Name	Formula	Abbreviation	Donor atoms	Number of donors
Acetylacetonato		acac	O	2
Ammine	NH ₃		N	1
Aqua	H ₂ O		O	1
2,2-Bipyridine		bpy	N	2
Bromido	Br ⁻		Br	1
Carbanato	CO ₃ ²⁻		O	1 or 2
Carbonyl	CO		C	1
Chlorido	Cl ⁻		Cl	1
1,4,7,10,13,16-Hexaaza-cyclooctadecane		18-crown-6	O	6
4,7,13,16,21-Pentaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.5]tricosane		2.2.1 crypt	N, O	2N, 5O
Cyanido	CN ⁻		C	1
Diethylenetriamine	NH(CH ₂ CH ₂ NH ₂) ₂	dien	N	3
Bis(diphenylphosphino)ethane	Ph ₂ P-CH ₂ -CH ₂ -PPh ₂	dppe	P	2
Bis(diphenylphosphino)methane	Ph ₂ P-CH ₂ -PPh ₂	dppm	P	2
Cyclopentadienyl	C ₅ H ₅ ⁻	Cp	C	5
Ethylenediamine (1,2-diaminoethane)	NH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂	en	N	2
Ethylenediaminetetraacetato		edta ⁴⁻	N, O	2N, 4O
Fluorido	F ⁻		F	1
Glycinato	NH ₂ CH ₂ CO ₂ ⁻	gly	N, O	1N, 1O
Hydrido	H ⁻		H	1
Hydroxido	OH ⁻		O	1
Iodido	I ⁻		I	1
Nitrato	NO ₃ ⁻		O	1 or 2
Nitrito -κO	NO ₂ ⁻		O	1
Nitrito -κN	NO ₂ ⁻		N	1
Oxido	O ²⁻		O	1
Oxalato		ox	O	2
Pyridine		py	N	1
Sulfido	S ²⁻		S	1
Tetraazacyclotetradecane		cyclam	N	4
Thiocyanato -κN	NCS ⁻		N	1
Thiocyanato -κS	SCN ⁻		S	1
Thiolato	RS ⁻		S	1
Triaminoethylamine	N(CH ₂ CH ₂ NH ₂) ₃	tren	N	4
Tricyclohexylphosphine	P(C ₆ H ₁₁) ₃	PCy ₃	P	1
Trimethylphosphine	P(CH ₃) ₃	PMe ₃	P	1
Triphenylphosphine	P(C ₆ H ₅) ₃	PPh ₃	P	1

Koordinasjonstall

↳ antall ligander i koordinasjonsstøren

Bestemmes av:

- Størrelse på sentralion eller -atom, større har høyere koordinasjonstall
- Sterisk interaksjon mellom ligander - større ligander gir lavere koordinasjonstall
- Elektroniske interaksjoner mellom sentralion og ligander



Lewis syre/base!

Ligandene er gjerne Lewis baser

Lewis baser vil gjerne donere e^- -par

Mundtlig fylt d-orbital, lettere å donere

Koordinasjonstall og geometri

Koordinasjonstall (CN):

2 - Lineære, f.eks. $AgCl_2^-$

4 - Tetraeder, f.eks. $AlBr_4^-$

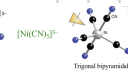
- Plankvadratisk, d^8 -ioner, f.eks. $PtCl_2(NH_3)_2$



5 - Trigonal bipyramide, f.eks. $Ni(CN)_5^{3-}$

- Plankvadratisk pyramide, f.eks. myoglobin

} Uvanlig



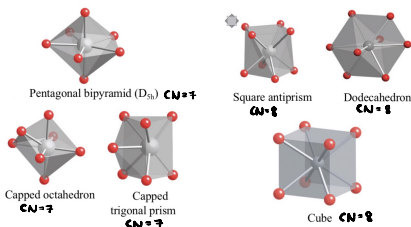
6 - Oktaeder (vanligst, d^0-d^9)

trigonal prisme (Sjelden)

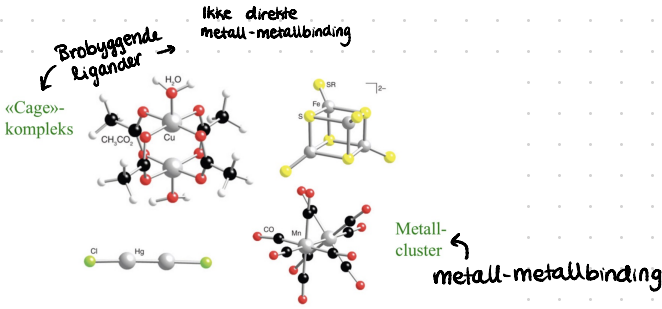


CN > 6: 7, 8, 9, 10, 12

↳ 9 spesielt for f-blokka, altså lanthanoid som sentral atom



POLYMETALLISKE METALLER



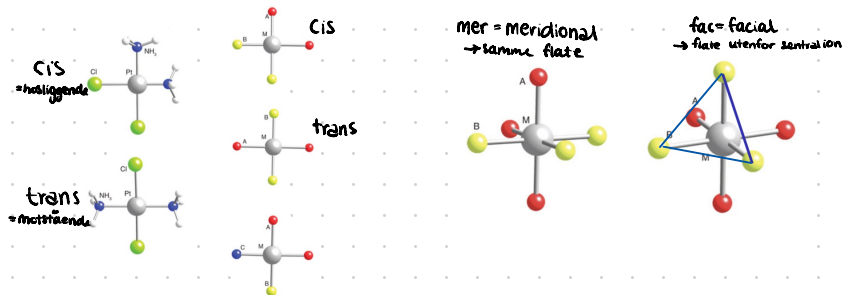
ISOMERI

Strukturelle isomerer

- Koblingsisomere, eks. NO_2^- : X-N eller X-O
- Ioniseringsisomerer, eks. ligand og motion bytter plass: $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4\text{Br} \rightleftharpoons [\text{Cr}(\text{NH}_3)_6\text{Br}]\text{SO}_4$
- Hydratisomerer, eks. $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_2$ (fiolet), $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ (lysegrønn), $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ (mørkegrønn)
- Koordinasjonsisomerer, eks. $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6] \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$

Stereoisomerer

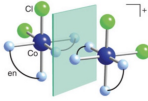
- Geometriske isomerer (cis/trans, fac/mer)
- Optiske isomerer



Optiske isomerer - "Speilbilder"

Kirale forbindelser:

Kirale komplekser → Enantiomere par.



$cis-[CoCl_2(en)_2]^+$ $cis-[CoCl_2(en)_2]^+$

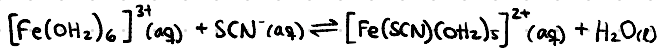
Roterer planpolarisert lys i motsatt retning.

Rotere med klokka: Δ / d-

Roterer med klokka: Λ / l-

Termodynamikk

- Behandler kompleksdannelse som andre kjemiske likevekter
- Dannelsekonstant for kompleks, K_f



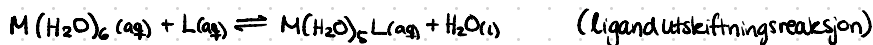
$$K_f = \frac{[Fe(SCN)(OH_2)_5^{2+}]}{[Fe(OH_2)_6^{3+}][SCN^-]}$$

Table 7.3 Formation constants for the cation $[M(H_2O)_n]^{m+} + L \rightleftharpoons [M(L)(OH_2)_{n-1}]^{m+} + H_2O$

Ion	Ligand	K_f	$\log K_f$	Ion	Ligand	K_f	$\log K_f$
Mg ²⁺	NH ₃	1.7	0.23	Pd ²⁺	Cl ⁻	1.25 × 10 ⁵	5.1
Ca ²⁺	NH ₃	0.64	-0.2	Na ⁺	SCN ⁻	1.2 × 10 ⁴	4.08
Ni ²⁺	NH ₃	525	2.72	Cr ³⁺	SCN ⁻	1.2 × 10 ³	3.08
Cu ⁺	NH ₃	8.50 × 10 ⁵	5.93	Fe ³⁺	SCN ⁻	234	2.37
Cu ²⁺	NH ₃	2.0 × 10 ⁴	4.31	Co ²⁺	SCN ⁻	11.5	1.06
Hg ²⁺	NH ₃	6.3 × 10 ⁸	8.8	Fe ²⁺	pyridine	5.13	0.71
Rb ⁺	Cl ⁻	0.17	-0.77	Zn ²⁺	pyridine	8.91	0.95
Mg ²⁺	Cl ⁻	4.17	0.62	Cu ²⁺	pyridine	331	2.52
Cr ³⁺	Cl ⁻	7.24	0.86	Ag ⁺	pyridine	93	1.97
Co ²⁺	Cl ⁻	4.90	0.69				

Komplekslikevekker

~ som alle andre kjemiske likevekker



$$K_n = \frac{[M(H_2O)_5L]}{[M(H_2O)_6][L]}$$

K_n = Likevektskonstant for dannelsen av komplekset
 K_n angir stabiliteten til M-L-bindingen relativt til M-(OH₂)

Table 7.4 Formation constants of Ni(II) amines, $[Ni(NH_3)_n(OH_2)_{6-n}]^{2+}$

n	K_f	$\log K_f$	K_n/K_{n-1}	Experimental	Statistical*
1	525	2.72			
2	148	2.17	0.28		0.42
3	45.7	1.66	0.31		0.53
4	13.2	1.12	0.29		0.56
5	4.7	0.63	0.35		0.53
6	1.1	0.04	0.23		0.42

* Based on ratios of numbers of ligands available for replacement, with the reaction enthalpy assumed constant.

For flere etterfølgende reaksjoner vil

$$K_n > K_{n+1}$$

Hvis vi ser at $K_{n+1} > K_n$ så er det en betydelig endring i geometri og/eller elektronstruktur.

- Kelat-effekten: Polydentate ligander danner mer stabile komplekser enn monodentate ligander

↳ Viktig i kvantitativ analyse: EDTA-komplekser, etc.

d-metallkomplekser: Elektronisk struktur og egenskaper

Krystallfeltteori → Basert på ionisk modell, dvs. elektrostatiske interaksjon

Ligandfeltteori → Basert på molekylorbitalteori.

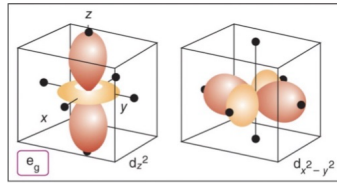
KRYSTALLFELTTEORI

PRINSIPP: Anser ligander (med frie e-par) som punktladninger
Kovalens ignoreres, ren elektrostatiske interaksjon mellom d-elektroner og ligander.

Oktædrikk koordinasjon:

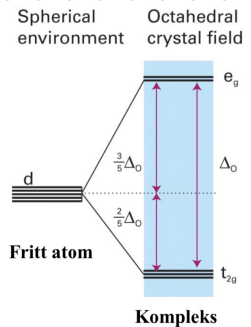
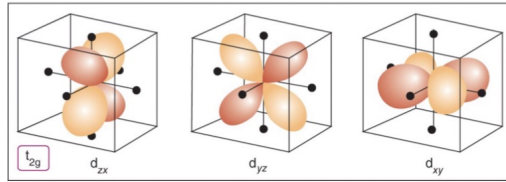
Fritt atom: degenererte d-orbitaler

Kompleks: Ikke degenererte d-orbitaler



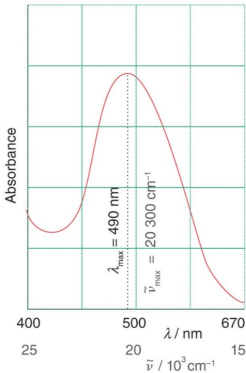
d_{z^2} og $d_{x^2-y^2}$ peker rett mot ligander
→ høyere energi

d_{xy} , d_{xz} og d_{yz} peker mellom ligander
→ lavere energi



- Interaksjon med ligande gir **splitting** av d-orbitaler
- Ligandefeltsplittingsparameter for oktaedrikk felt: Δ_o

Kan måle splitting ved spektroskopi - se på hvilke bølgelengder vi har absorpsjon



$[Ti(OH_2)_6]^{3+}$ - Heksaakvetitan(III)ion

Absorpsjon ved 493nm (Synlig lys: 380-750nm)

$$E_{foton} = hf = \frac{hc}{\lambda} = hc\tilde{\nu}$$

d - Metallkomplekser : Elektronisk struktur og egenskaper (Kap. 20.1-20.2)

Krystallfeltteori og Ligandfeltteori \rightarrow d-orbitalenes fasong og retning i rommet viktig
 Krystallfelt : løtter d-generasjonen når man går fra fritt atom til krystallfelt

Den spektrokjemiske rekken

Spitting av d-orbitalene (Δ_o) avhenger av ligand.

Hva bestemmer Δ_o :

Type Ligand : spektrokjemiske rekken : $I < Br < SCN < Cl < NO_2 < N_3 < F < OH < OAc < O^2- < H_2O < NCS < CH_3 < NH_2 < NH_3$
svakfettligander

Type kation (sentralion) : - øker med økende oksidasjonstall $< Cu < UO_2 < Ph < NO_2 < C_6H_5 < CN < CO$
sterkfettligander

- øker ned en gruppe Δ_o $\begin{matrix} Co \\ Rh \\ Ir \end{matrix}$ 3d gir lavere krystallfelt enn 4d og 5d.
 \hookrightarrow Grunnet 3d-stergerming fra kjerneladning

EKs: $\Delta_o([Fe(CO)_6]^{2+}) > \Delta_o([Fe(OH_2)_6]^{3+})$