AC III
Übung 8

1. Pauling´sche Valenzsummenregel

Die Valenz eines Anions in einer stabilen ionischen Struktur versucht die Stärke der elektrostatischen Bindungen der umgebenden Kationen zu kompensieren (und umgekehrt).

Für jedes Kation i mit der Ladung Z und der Koordinationszahl CN_K wird die 'elektrostatische Bindungsstärke' S_i angegeben:

$$S_i = Z/CN$$

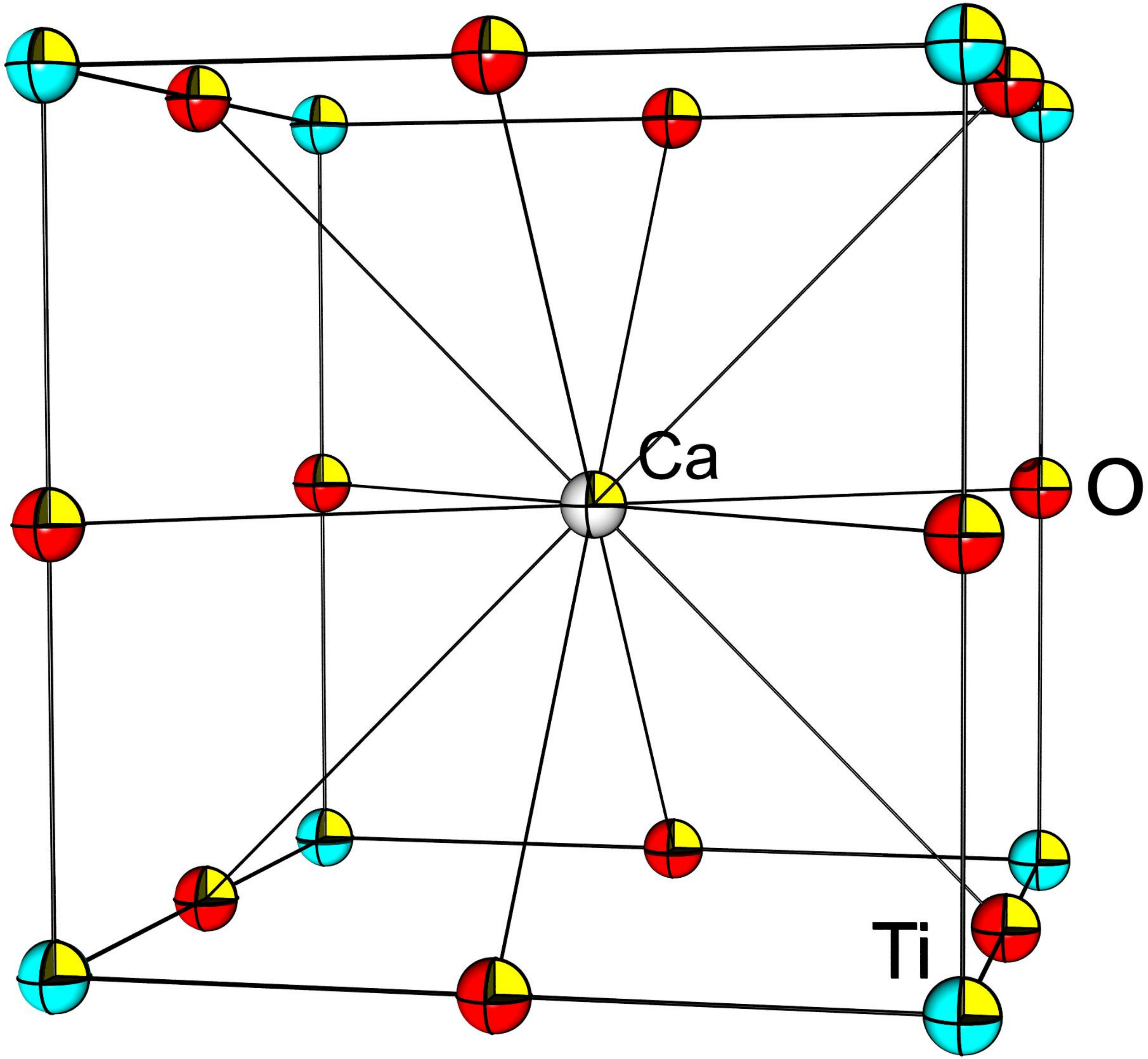
Ein stabiles Ionengitter liegt dann vor, wenn die Ladung X der Anionen der Summe der Bindungsstärken der dieses Anion koordinierenden Kationen entspricht, also gilt:

$$X = \Sigma_i \, s_i$$

wobei die Summation über die i Kationen um das jeweilige Anion erfolgt.

http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/strukturchemie_4_2.html

1. Pauling´sche Valenzsummenregel



Perowskit $CaTiO_3$:

Für die einzelnen Kationen gilt:

Ca: Z = +2; CN=12, d.h. Z/CN = 1/6

Ti: Z = +4; CN=6 d.h. Z/CN = 2/3

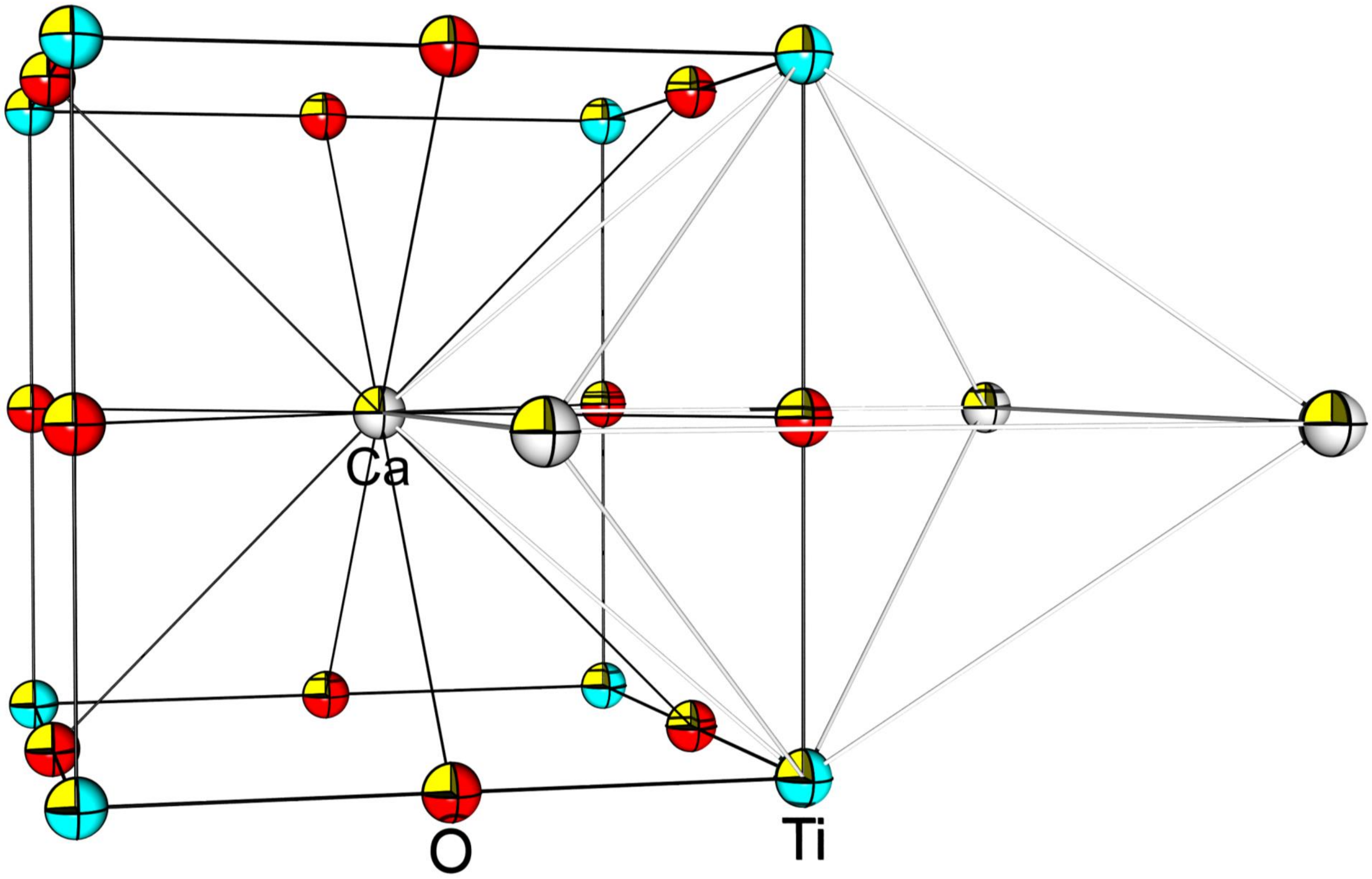
Da Sauerstoff (X = -2) von zwei Ti- und vier Ca-Atomen koordiniert ist, gilt

S = 4 * 1/6 + 2 * 2/3 = 2

d.h. also, dass die Ladung des O^{2-} genau ausgeglichen wird.

-> Alle weiteren Beispiele sind analog und stabil

1. Pauling´sche Valenzsummenregel



2. Coulomb Anteil

$$E_c = \frac{e^2}{4\pi \cdot E_0 \cdot R} \cdot M \cdot |q_1| \cdot |q_2|$$

$$E_c = \frac{(1.6022 \cdot 10^{-19} C)^2}{4\pi \cdot 8.854 \cdot 10^{-12} \frac{C^2}{Jm} \cdot 236 \cdot 10^{-12} m} \cdot 2.519 \cdot |2| \cdot |1|$$

$$E_c = 4.925 \cdot 10^{-18} J$$

$$E = N_a \cdot E_c = 4.925 \cdot 10^{-18} J \cdot 6.022 \cdot 10^{23} \frac{1}{mol}$$

$$E = 296583 \text{ J} \approx 296 \frac{kJ}{mol}$$

3. Madelung-Konstante

Madelung Konstante:

Einheitsloser Faktor (M), der definiert ist als Dividend der durchschnittlichen Bindungsenergie pro Ion im Kristallgitter durch die durchschnittlichen Bindungsenergie pro Ion bei einem einzelnen Ionenpaar.

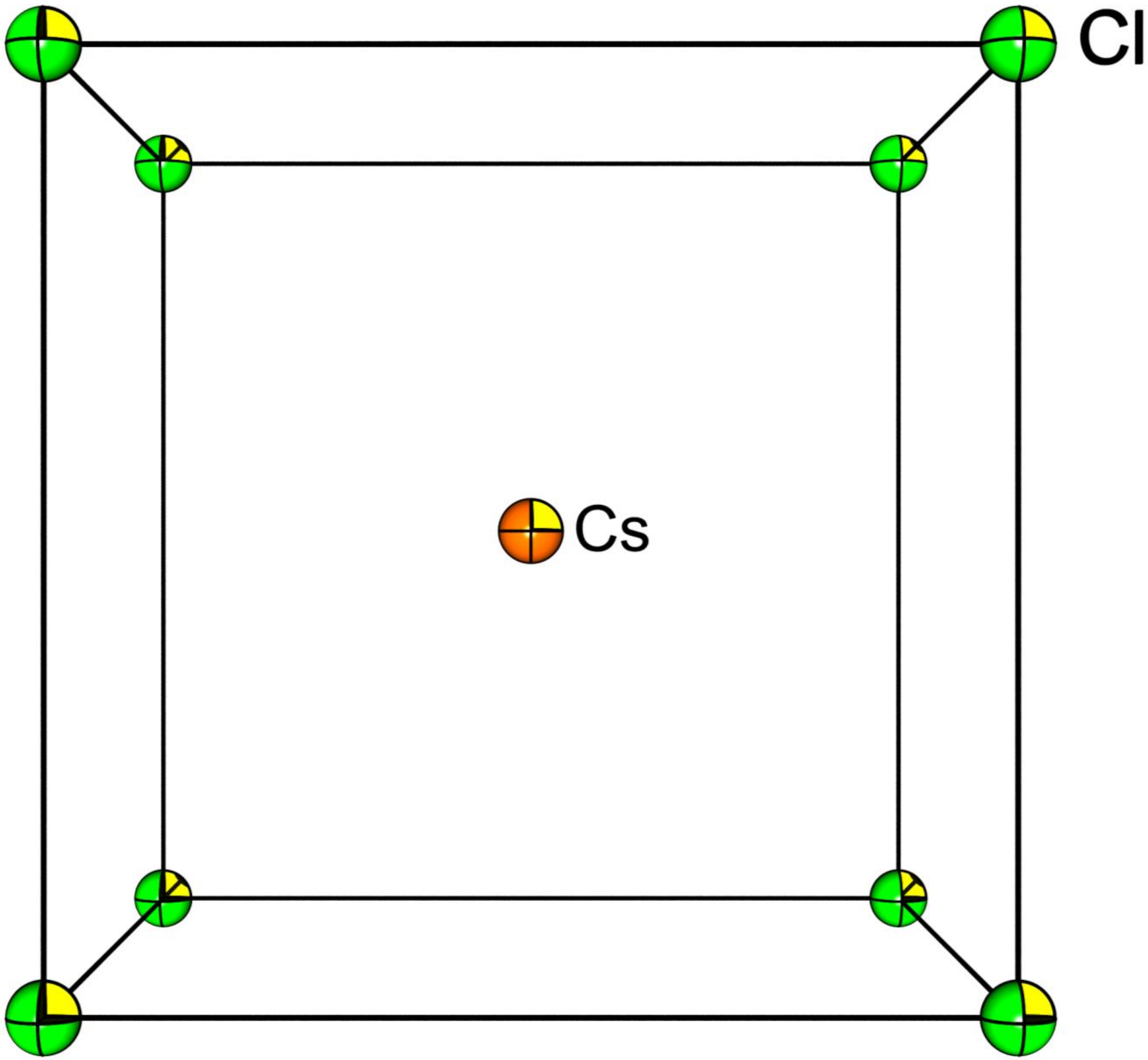
$$M_i = \sum_j z_j \frac{r_0}{r_{ij}}$$

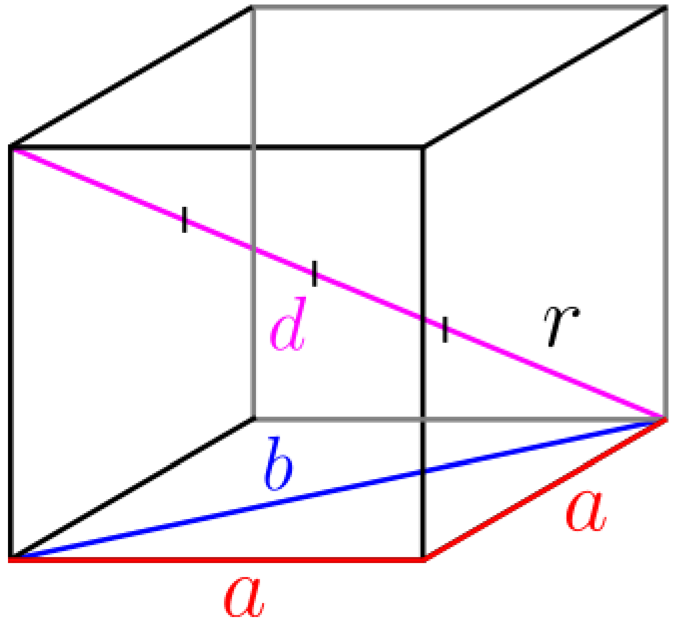
z_j = Anzahl der Atome in Nachbarschale j

r_{ij} = Abstand der Nachbarschale j zum Atom i

r_0 = Gitterabstand

3. CsCl Sphäre 1

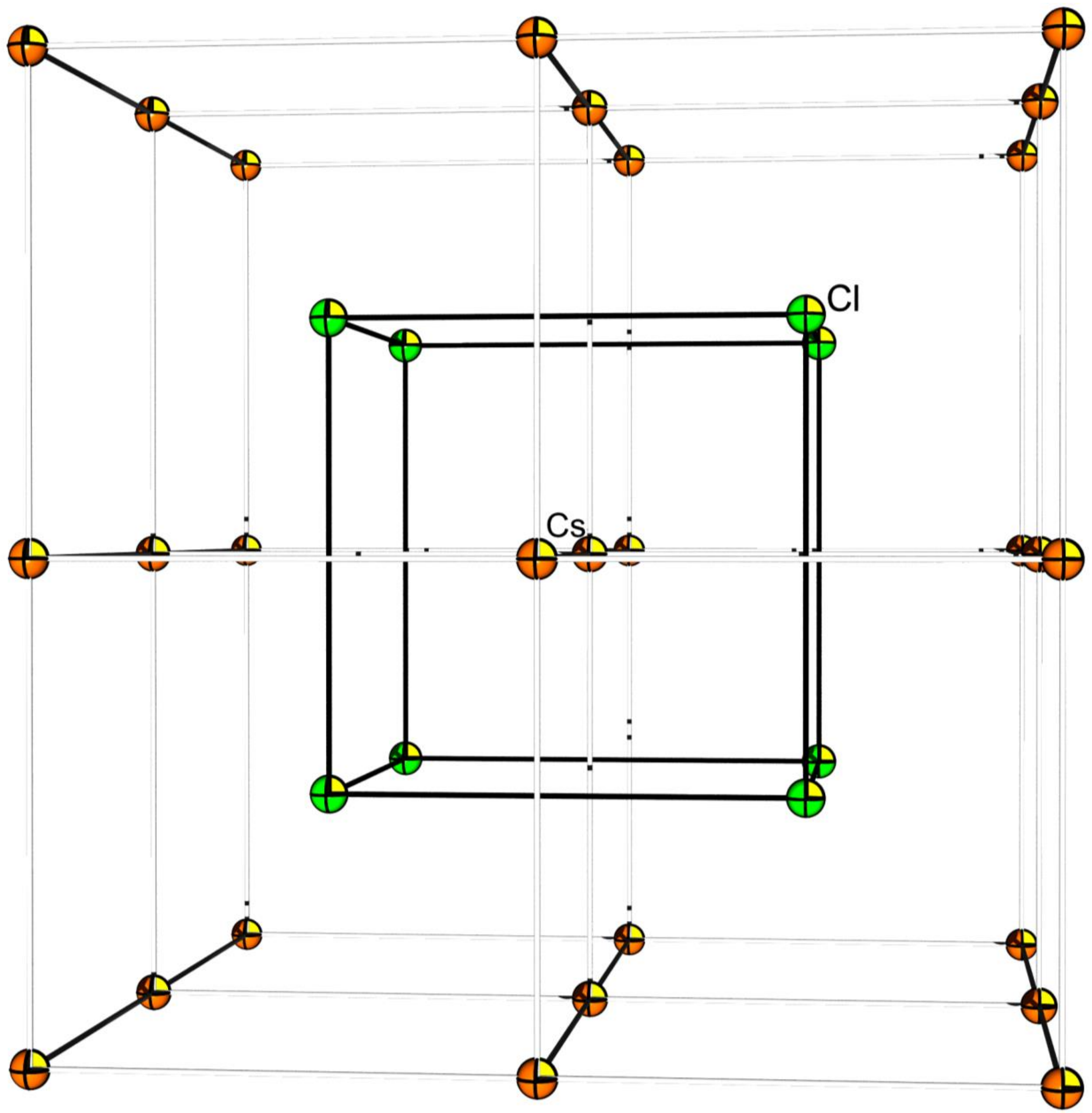




$$2a^2 = b^2 \rightarrow b = \sqrt{2}\,a$$

$$d^2 = a^2 + b^2 \rightarrow 0.5 \cdot d = \frac{\sqrt{3}\,a}{2}$$

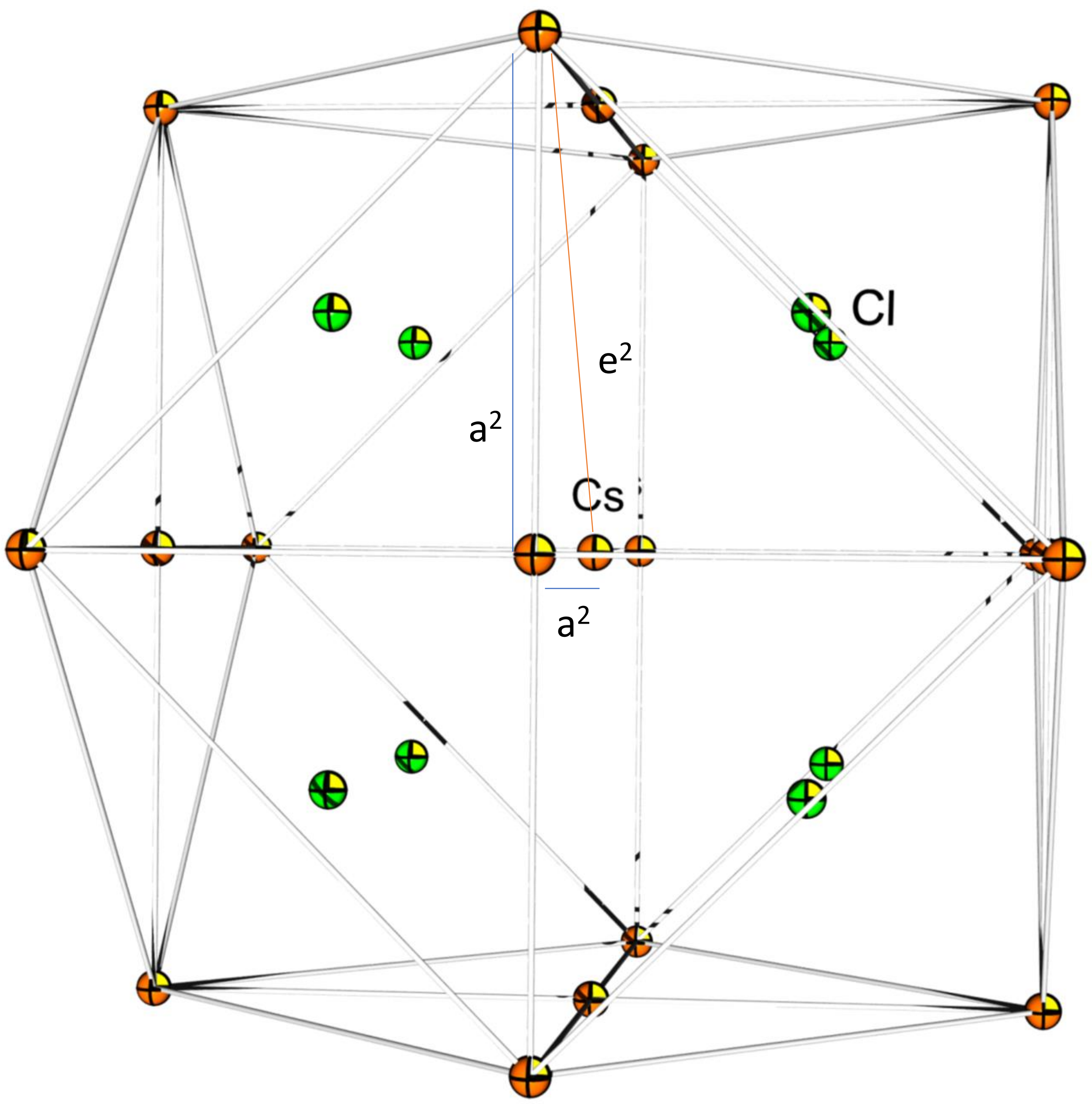
3. CsCl Sphäre 2



Zentrales Cs Atom bei 6 Cs Atomen koordiniert

Abstand: Cs-Cs = 4.084 Å = a

3. CsCl Sphäre 3

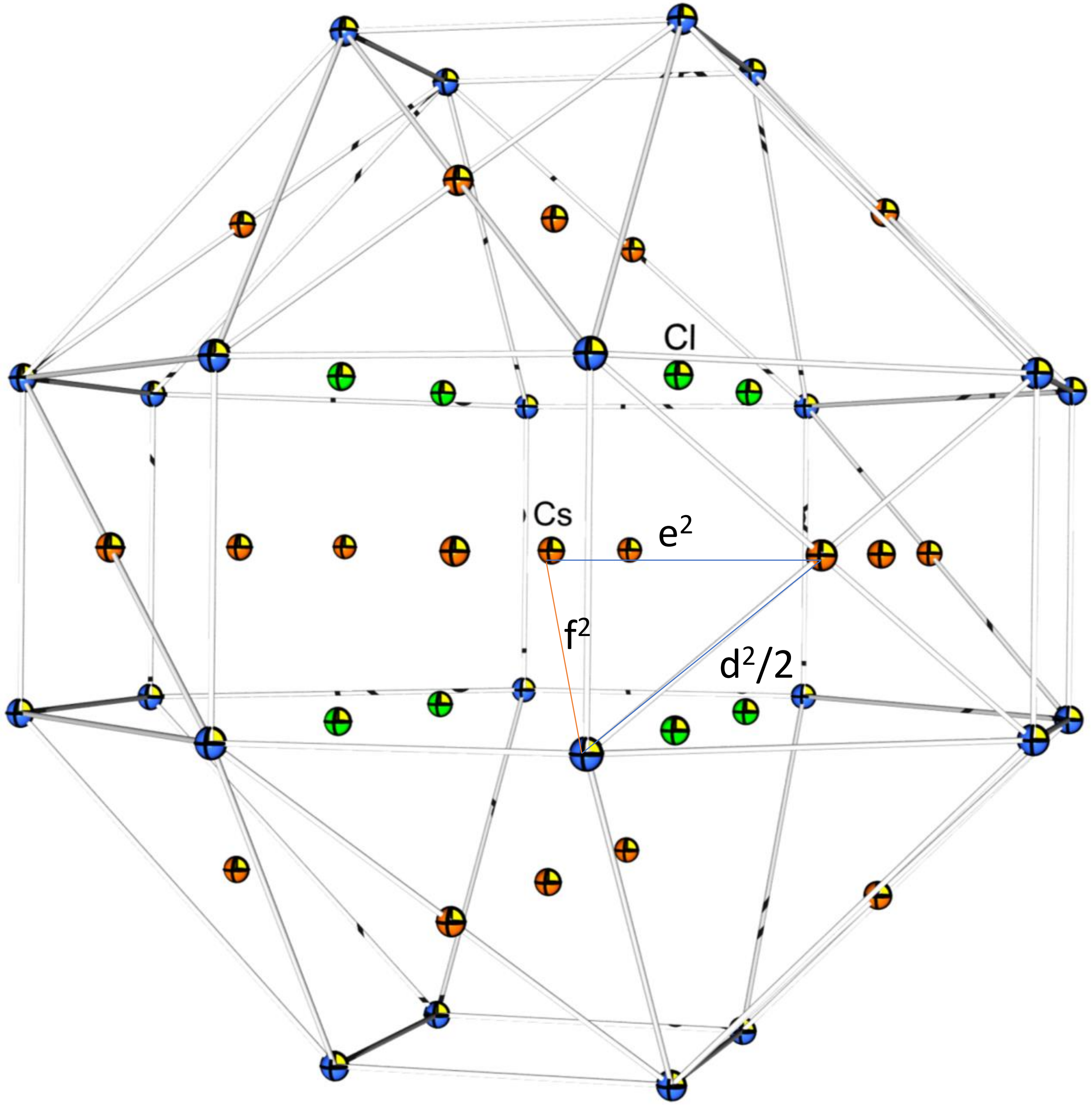


$$2a^2 = e^2 \rightarrow e = \sqrt{2}\,a$$

Zentrales Cs Atom bei 12 Cs Atomen koordiniert

Abstand: Cs-Cs = $\sqrt{2}\,a$ = 5.776 Å

3. CsCl Sphäre 4 (Cl in blau)



$$f^2 = e^2 \cdot (\frac{d}{2})^2$$

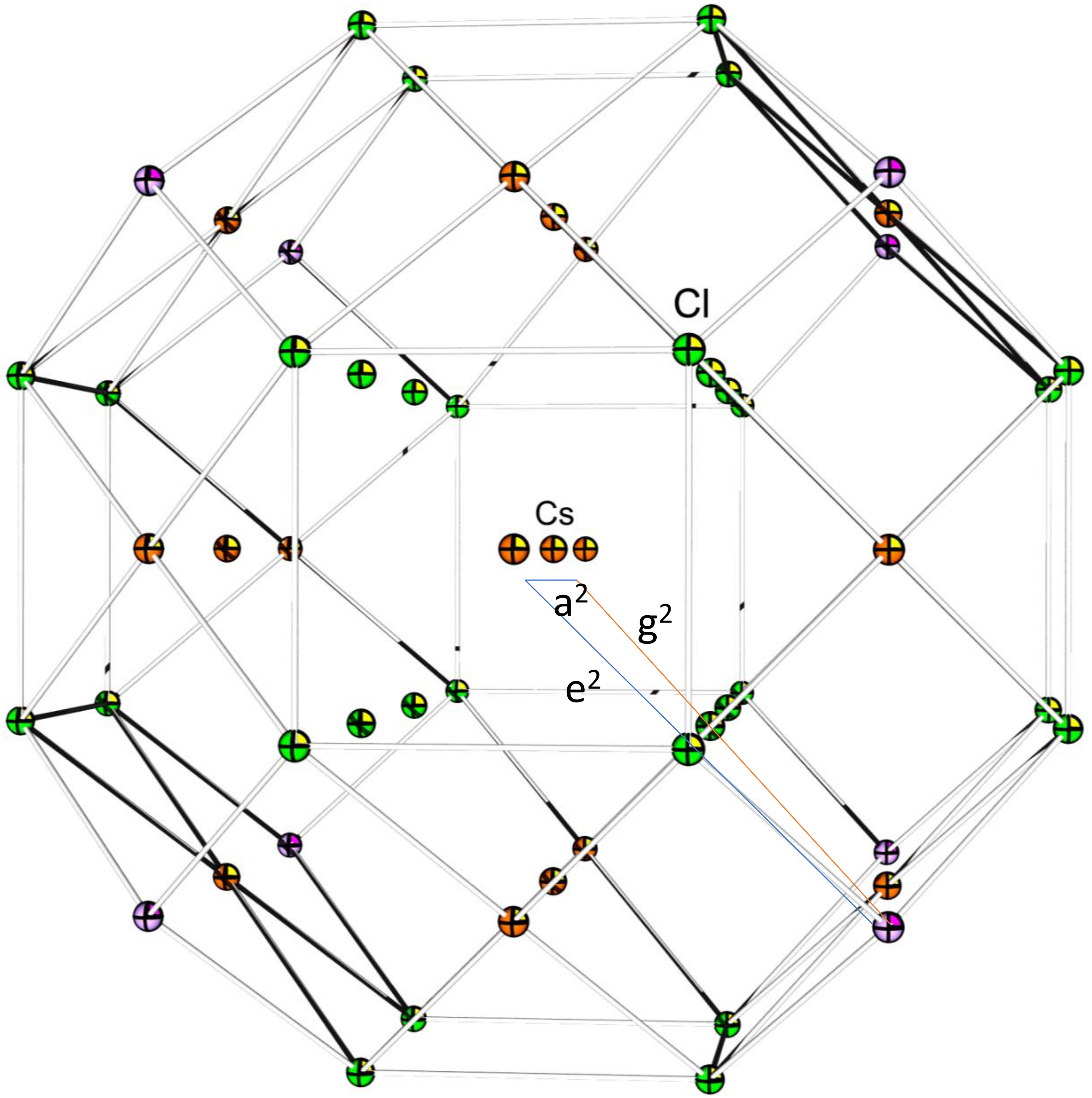
$$f^2 = (\sqrt{2} \cdot a)^2 + (\frac{\sqrt{3}}{2} \cdot a)^2 \rightarrow f = \sqrt{2a^2 + (\frac{\sqrt{3}}{2} \cdot a)^2}$$

Zentrales Cs Atom bei 24 Cl Atomen

koordiniert

Abstand: Cs-Cl = 6.773 Å

3. CsCl Sphäre 5 (Cs in lila)



$$e^2 + a^2 = g^2$$

$$(\sqrt{2} \cdot a)^2 + a^2 = g^2 \rightarrow g = \sqrt{(\sqrt{2} \cdot a)^2 + a^2}$$

Zentrales Cs Atom bei 8 Cs Atomen koordiniert

Abstand: Cs-Cs = 7.075 Å

6. Madelung-Konstante

$$\mathrm{M_i} = -\frac{\frac{\sqrt{3}}{2}\cdot \mathrm{a}}{\frac{\sqrt{3}}{2}\cdot \mathrm{a}}\cdot 8 + \frac{\frac{\sqrt{3}}{2}\cdot \mathrm{a}}{\mathrm{a}}\cdot 6 + \frac{\frac{\sqrt{3}}{2}\cdot \mathrm{a}}{\sqrt{2}\cdot \mathrm{a}}\cdot 12 - \frac{\frac{\sqrt{3}}{2}\cdot \mathrm{a}}{\sqrt{2\mathrm{a}^2 + (\frac{\sqrt{3}}{2}\cdot \mathrm{a})^2}}\cdot 24 + \frac{\frac{\sqrt{3}}{2}\cdot \mathrm{a}}{\sqrt{(\sqrt{2}\ \cdot \mathrm{a})^2 + \ \mathrm{a}^2}}\cdot 8$$

$$M_i = -1\cdot 8 + \frac{\sqrt{3}}{2}\cdot 6 + \frac{\sqrt{3}}{2\cdot\sqrt{2}}\cdot 12 - \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{4\cdot(2+\frac{3}{4})}}\cdot 24 + \frac{\frac{\sqrt{3}}{2}\cdot a}{\sqrt{3a^2}}\cdot 8$$

$$M_i = -1\cdot 8 + \frac{\sqrt{3}}{2}\cdot 6 + \frac{\sqrt{3}}{2\cdot\sqrt{2}}\cdot 12 - \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{11}}\cdot 24 + \frac{1}{2}\cdot 8$$

$$M_i = -3.98$$