
Kap. 5:

Das Periodensystem der Elemente

*Lanthanide series

**** Actinide series**

- RWTH**

Elektronenstruktur der Atome

Elektronen kontrollieren

- Bindungsverhalten / Reaktivität
- elektrische u. magnet. Eigenschaften
- optische Eigenschaften

Modellierung gemäß Wasserstoff-Atom mit folgenden Quantenzahlen:

$n = 1, 2, 3, \dots$ Hauptquantenzahl ($\hat{=}$ Schale)
 $l = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1$ Drehimpulsquantenzahl
s p d f zugehörige spektroskop. Notation
 $l_z = m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ Magnetquantenzahl
 $s_z = m_s = \pm 1/2$ Spinquantenzahl

n	l	Orbital	m _l	Schale	Energieskala $E = -\frac{A}{n^2}$
1	0	1s	0	K	-13,6 eV
2	0	2s	0	} L	-13,6 eV / 2 ² = 3,4 eV
	1	2p	-1, 0, 1		
3	0	3s	0	} M	-13,6 eV / 3 ² = 1,5 eV
	1	3p	-1, 0, 1		
	2	3d	-2, -1, 0, 1, 2		
4	0	4s	0	} N	-13,6 eV / 4 ² = 0,85 eV
	1	4p	-1, 0, 1		
	2	4d	-2, -1, 0, 1, 2		
	3	4f	-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3		

Lösung der Schrödingergleichung mit Separationsansatz:

$$H\psi = E\psi$$

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) \cdot \underbrace{Y_{l,m}(\theta, \varphi)}$$

Kugelflächenfunktionen, orthonormiert:

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} d\theta \sin\theta Y_{l',m'}^* Y_{l,m} = \begin{cases} 1 & \text{f. } l'=l \text{ und } m'=m \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

Bsp.: $Y_{0,0} = \text{const} \longrightarrow$ keine Richtungsabh.
 $= \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$ (normiert) $\hat{=}$ Kugel
 $\hat{=}$ Form des s-Orbitals

Orbital	Wellenfunktion (Radialanteil $R_{n,l}$)
1s	$R_{1,0} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\sigma}$
2s	$R_{2,0} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (2 - \sigma) e^{-\sigma/2}$
3s	$R_{3,0} = \frac{1}{81\sqrt{3\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (27 - 18\sigma + 2\sigma^2) e^{-\sigma/3}$

$$\sigma = Z \frac{r}{a_0}$$

$$a_0 = 0,529 \text{ \AA}$$

Energieskala des 1s-Niveaus:

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

Beispiele:

Atom	Z	E_1
H	1	-13,6 eV
Cu	29	-10 keV
U	92	-100 keV

5. Wasserstoffartige Atome: s- und p-Orbitale (2)

Elektronen sind **Fermionen**: halbzahliger Spin

Pauli-Prinzip: *Fermionen können keinen gemeinsamen Quantenzustand besetzen*

Quantenzustand ist bestimmt durch räuml. Wellenfunktion (= **Orbital**) und **Spin**

⇒ es passen nicht mehr als zwei Elektronen in ein Orbital,
dabei sind ihre Spins anti-parallel

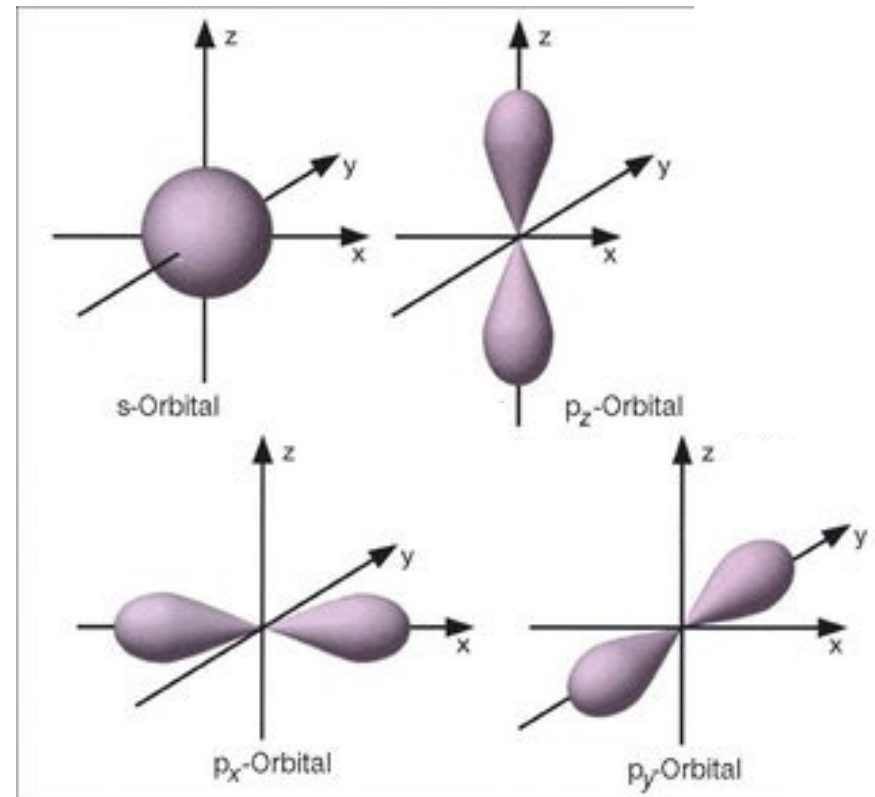
Aufbau nach Schalen und Unterschalen

Schale K,L,M,... *Hauptquantenzahl* $n=1,2,3,\dots$

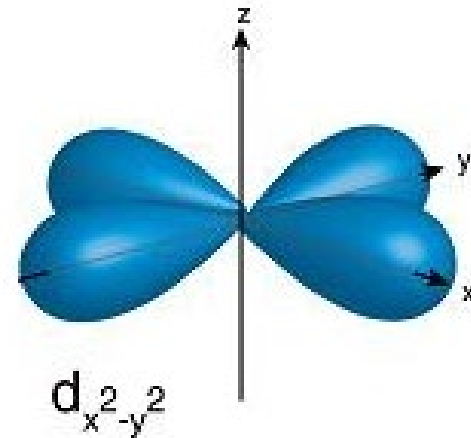
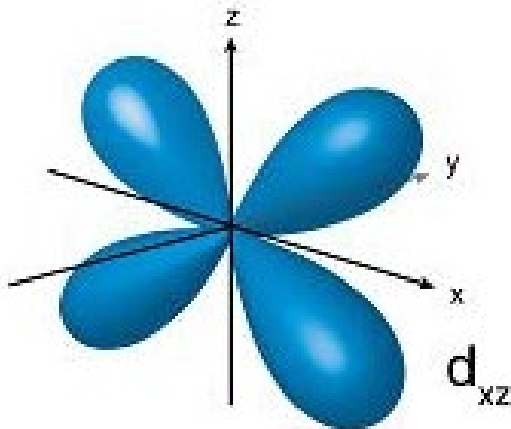
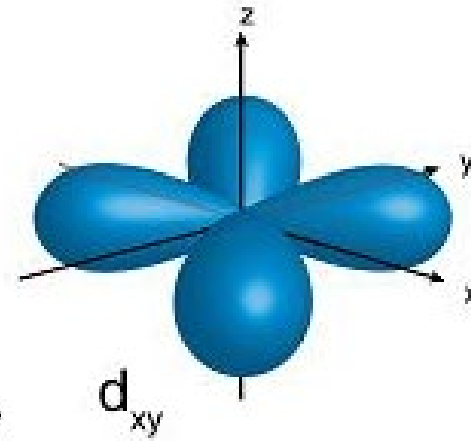
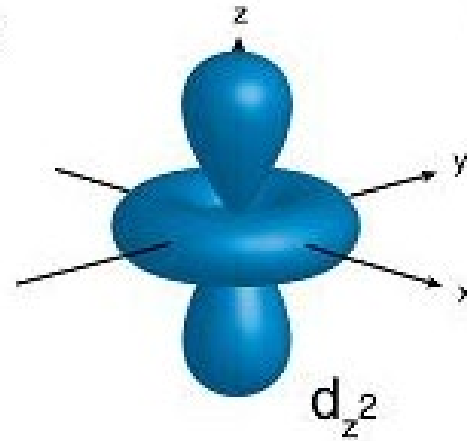
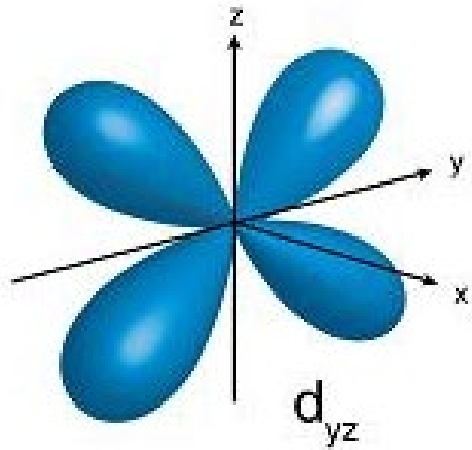
Unterschale s,p,d,f *Drehimpulsquantenzahl*
($l=0,1,2,3,\dots$)

Anzahl der Orbitale $2l+1$

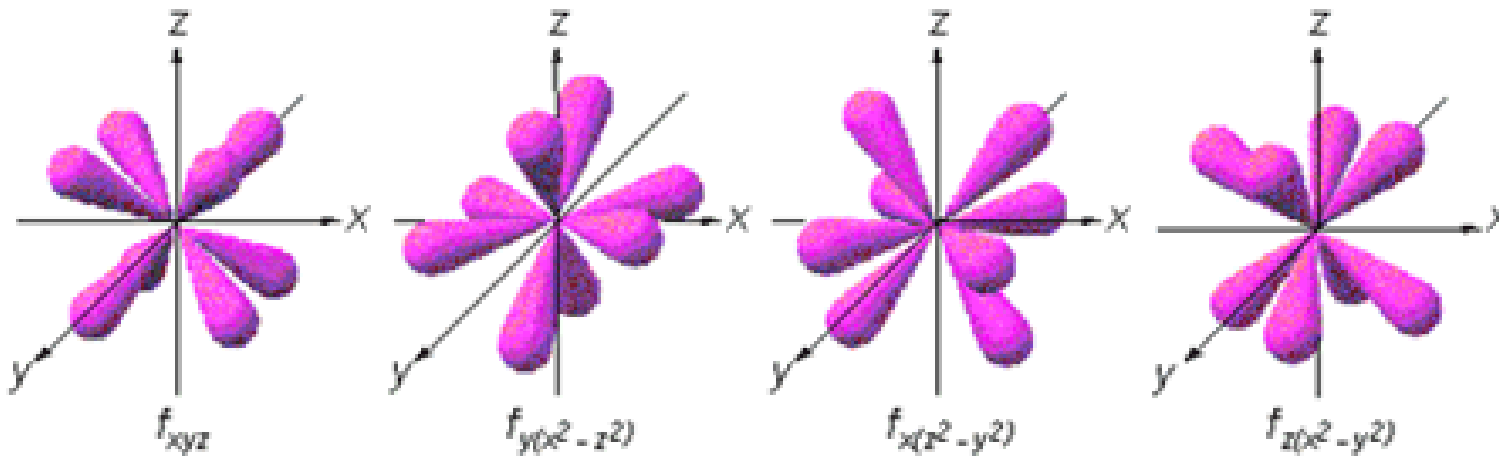
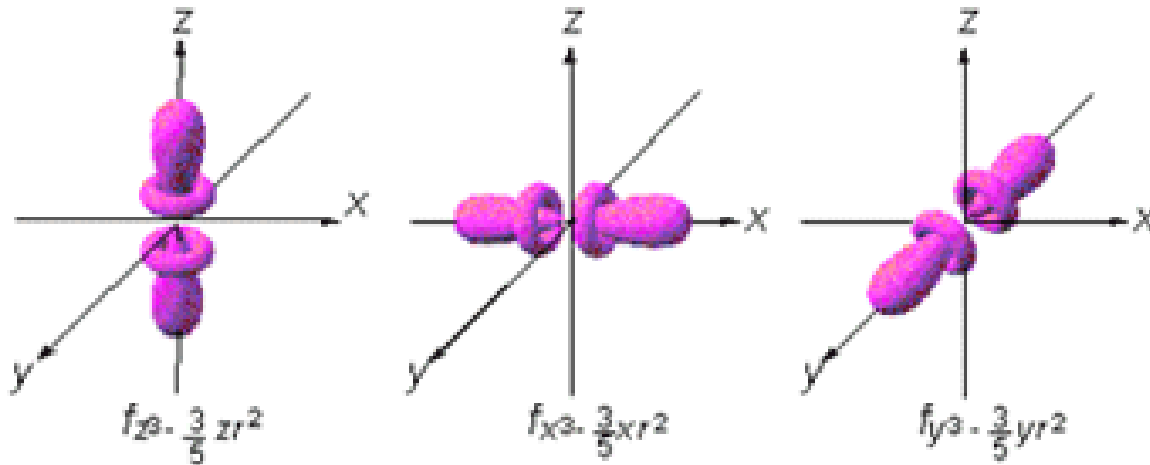
also	1	für	s
	3		p
	5		d usw.



5. d-Orbitale (3)



5. f-Orbitale (4)



5. Periodensystem der Elemente: Aufbau-Prinzip (5)

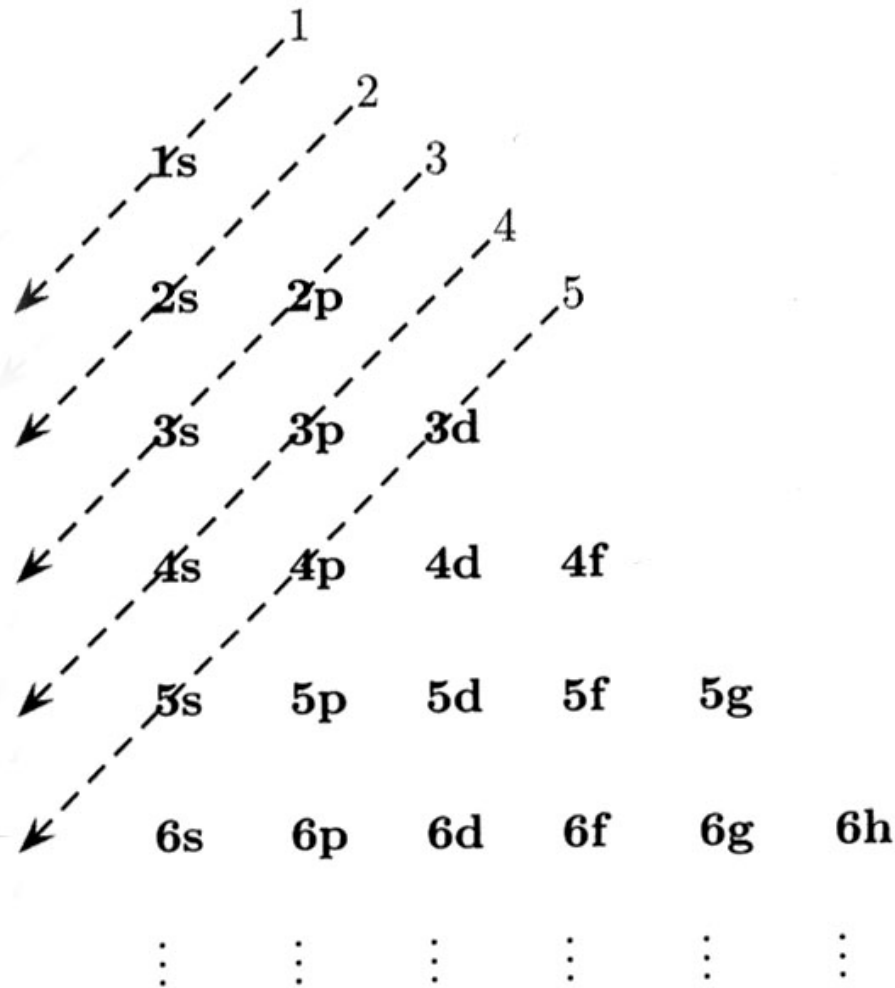


Fig. 5.1 Ordering of filling orbitals in atoms (Madelung's rule).

5. Periodensystem der Elemente: Aufbau-Prinzip (6)

Orbitaltyp Schale	s = 1 Orbital → 2e ⁻	p = 3 Orbitale → 6e ⁻	d = 5 Orbitale → 10e ⁻	f = 7 Orbitale → 14e ⁻	Summe der Elektronen pro Schale
1. Schale	1s				= 2 e ⁻ (2)
2. Schale	2s	2p			= 8 e ⁻ (2+6)
3. Schale	3s	3p	3d		= 18 e ⁻ (2+6+10)
4. Schale	4s	4p	4d	4f	= 32 e ⁻ (2+6+10+14)
...	2 x Schalenr. ² (2n ²)

Übersicht:
Vielelektronen-Atome

Vielelektronen-Atome

- Aufhebung der Entartung bzgl. n und l

- Orbitalmodell aus Lösung der Schrödingergleichung für wasserstoffartige Atome weiterhin anwendbar mit folgenden Modifikationen:

- jedes Orbital mit max. 2 Elektronen gefüllt
- Orbitalform i.W. unverändert, jedoch Modifikation der Energie
- Vorzeichen der Wellenfunktionen werden wichtig
(Überlapp, neue Orbitale durch Linearkombination)

berücksichtigt im Aufbau-Prinzip \rightarrow erklärt Grundstruktur des Periodensystems
Orbitalnäherung offenbar gültig

Drehimpulsquantenzahl l	0	1	2	3	
zugehörige Orbitale	s	p	d	f	
" Zustände	1	3	5	7	$(= 2l + 1)$
" Anzahl Electr.	2	6	10	14	$(= 2(2l + 1))$

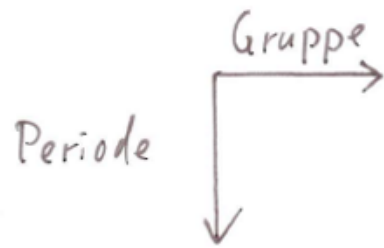
s- u. p-Block:
8 Elemente

d-Block:
10 Übergangs-
metalle

f-Block: 14 Lanthanoide
14 Actinoide

Die Blöcke werden in Gruppen unterteilt.

Periodensystem der Elemente: Struktur



Gruppen:

1: Alkali-Metalle (außer H)

2: Erdalkali-Metalle

3-12: Übergangsmetalle

13: Bor-Gruppe (B, Al, ...)

14: Kohlenstoff-Gruppe

15: Stickstoff-Gruppe (Pnictogene)

16: Sauerstoff-Gruppe (Chalcogene)

17: Halogene

18: Edelgase

Regeln:

- d- und f-Elektronen abgeschirmt:

- gleiche Gruppe:

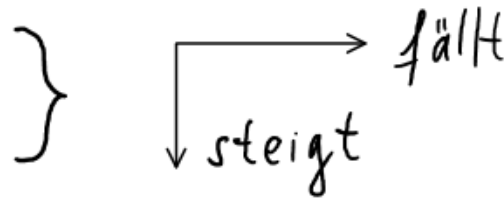
- metallisches Verhalten:

- Atomdurchmesser:

- Ionisierungsenergie (Entfernung eines Elektrons):

- Elektronenaffinität (Anlagerung eines Elektrons):

durch s- u. p-Elektronen
chem. ähnliche Elemente (Homologe)



—————> steigt

—————> steigt

5. Periodensystem der Elemente: vollst. Darstellung (7)

Voll besetzte Elektronenkonfiguration von Si (14 Elektronen): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$

Edelgasnotation: $[\text{Ne}] 3s^2 3p^2$

F⁻-Ion hat die Elektronenkonfiguration von Ne
Mg²⁺, Ne, F⁻ und O²⁻ sind isoelektronisch

nicht völlig regelmäßig

	s																										p						
1	H																	He	1s ²														
2	Li	Be																	B	C	N	O	F	Ne									
3	Na	Mg																	Al	Si	P	S	Cl	Ar									
4	K	Ca	f										Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr					
5	Rb	Sr											Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe					
6	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
7	Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg								

Labels and arrows in the diagram:
- 1s¹ points to H
- 2s² points to Be
- 3s² points to Mg
- 4s² points to Ca
- 5s² points to Sr
- 6s² points to Ba
- 7s² points to Fr
- 3d⁸4s² points to Ni
- 3d¹⁰4s¹ points to Cr
- 3d¹⁰4s² points to Zn
- 1s² points to He

**Übersicht:
Periodensystem**

5. Ionen (8)

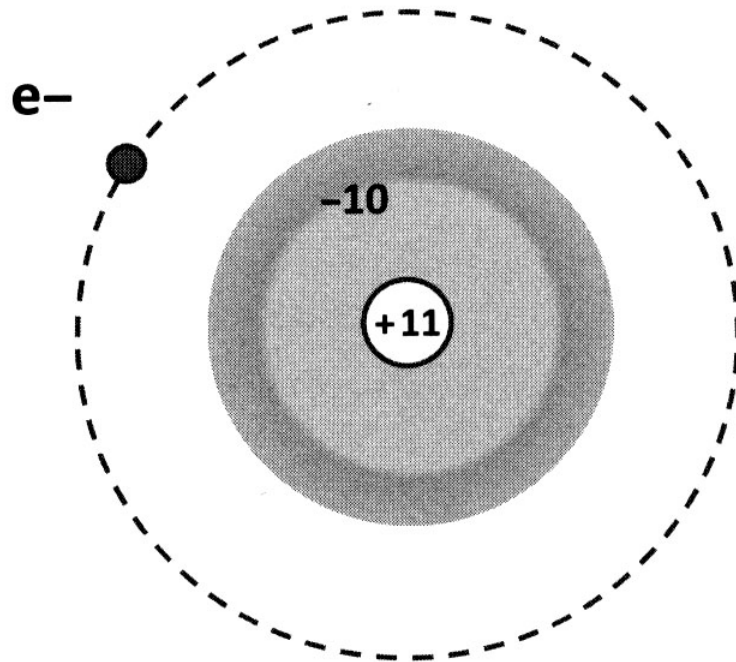


Fig. 5.3 For a sodium atom, since there is only one electron in the outermost shell (3s shell in this case), the effective nuclear charge seen by that one electron is +1.

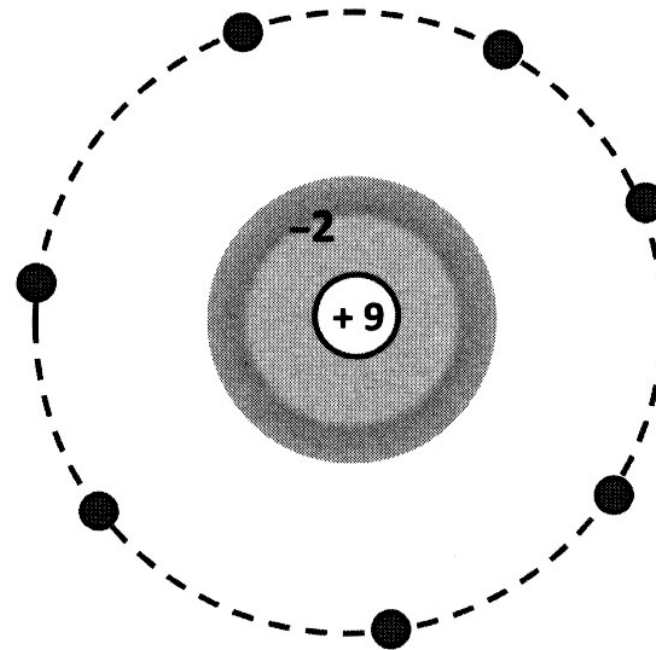


Fig. 5.4 For a fluorine atom, since there are many electrons in the outermost shell (2s and p in this case), the effective nuclear charge is quite large. Depending on how we treat the screening of electrons in the same shell we can get effective nuclear charges ranging from about +4 to +7.

Vergleich:
Bindungsstärke von Na und F

Bindungsstärke von Na und F

Na

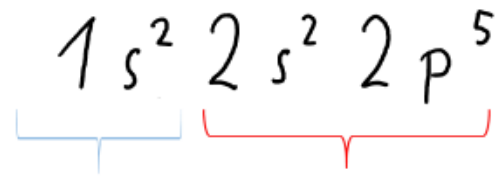
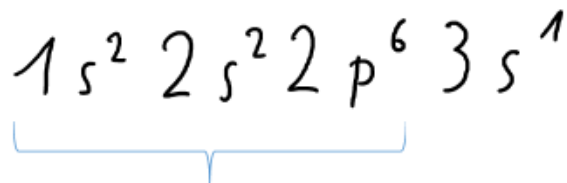
F

Z =

11

9

Elektronenstruktur:



Abschirmung des Kerns

Abschirmung des Kerns

nur tw. Abschirmung, vergleichbare Entfernungen zum Kern

Elektron auf äußerster Schale
"sieht" effektive Kernladungszahl

$$z_{\text{eff}} = z - 10$$

$$= 1$$

$$z_{\text{eff}} = 9 - 2 = 7$$

nur kernnahe Elektronen berücksichtigt
→ Z_{eff} zu hoch abgeschätzt

$$z_{\text{eff}} = 9 - 2 - 6 \cdot \frac{1}{2} = 4$$

zusätzlich äußere Elektronen miteinbezogen,
teilweise Abschirmung mit 50% angesetzt
→ Z_{eff} zu niedrig abgeschätzt

Bindung

schwach

stark

Ionisierbarkeit

leicht

schwer