

Daltonsche Atomhypothese (1808)

Chemische Elemente bestehen aus kleinsten, chemisch nicht weiter zerlegbaren Teilchen, den Atomen. Alle Atome eines Elementes haben untereinander gleiche Masse, während die Massen verschiedener Elemente charakteristisch voneinander verschieden sind.

Bei chemischen Reaktionen werden Atome miteinander verbunden oder voneinander getrennt. Dabei werden Atome nie zerstört oder neu gebildet und kein Atom eines Elementes wird in das eines anderen Elements umgewandelt.

Elementarteilchen

Teilchen	Masse (g)	Rel. Atommasse	Ladung
Elektron	$9.109535 \cdot 10^{-28}$	0.000548	-1
Proton	$1.672649 \cdot 10^{-24}$	1.007276	+1
Neutron	$1.674954 \cdot 10^{-24}$	1.008665	0

Rutherfordsches Atommodell

Im Mittelpunkt des Atoms befindet sich der Atomkern (er enthält die gesamte Masse und die positive Ladung). $d \approx 10^{-15} \text{ m}$;

$$\rho \approx 10^{14} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

Die negativ geladenen Elektronen nehmen fast das ganze Atomvolumen ein ($d \approx 10^{-10} \text{ m}$). Sie befinden sich ausserhalb des Kerns und umkreisen ihn in schneller Bewegung (Atomhülle).

Zahl der Elektronen = Zahl der Protonen

Das Atom ist 100000 mal grösser als der Kern. Der Grossteil des Atomvolumens ist leerer Raum.

Atomsymbole

Atome werden durch die Ordnungszahl Z und die Massenzahl A charakterisiert.

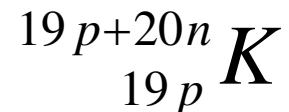
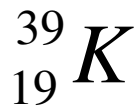


Ordnungszahl Z : Zahl der Protonen (positiven Ladungen) im Kern

Massenzahl A : Gesamtzahl der Nucleonen ($p + n$) in AME

$p + n$ haben nahezu die Masse 1.

e^- – Masse ist vernachlässigbar.



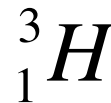
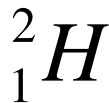
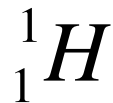
Isotope

Isotope haben gleiche Protonen- und Elektronenzahl.

Sie haben jedoch unterschiedliche Neutronenzahl.

Ihre chemischen Eigenschaften sind gleich, ihre physikalischen Eigenschaften können jedoch verschieden sein.

Beispiele: ${}_{17}^{35}\text{Cl}$ ${}_{17}^{37}\text{Cl}$



Deuterium

Tritium

Bohrsches Atommodell

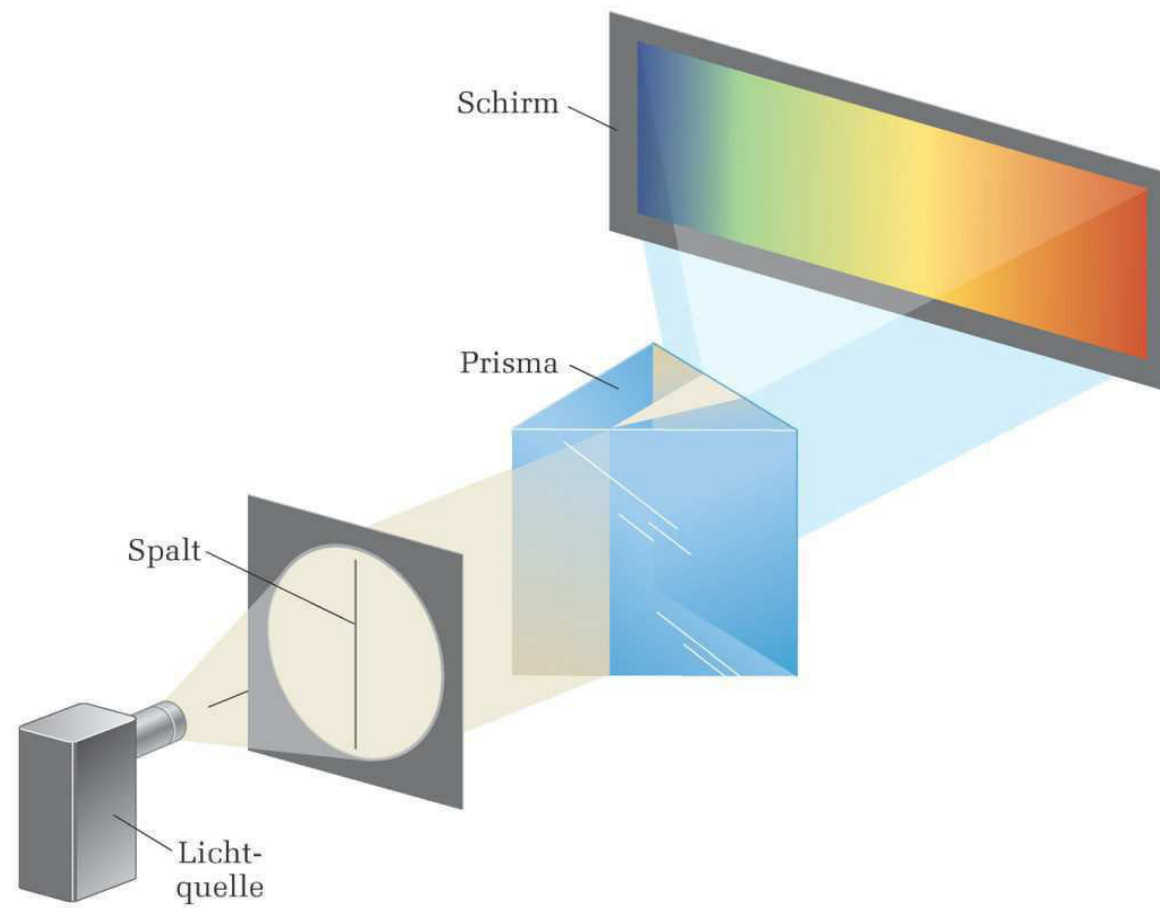
Das Elektron des Wasserstoffatoms kann sich nur auf bestimmten Kreisbahnen aufhalten (Energieniveaus, Schalen). Auf diesen Bahnen bewegt es sich strahlungsfrei.

Um das Elektron auf eine weiter aussen liegende Bahn zu bringen, muss ihm Energie zugeführt werden, da Arbeit gegen die elektrostatische Anziehungskraft zwischen positivem Kern und negativ geladenem Elektron geleistet werden muss.

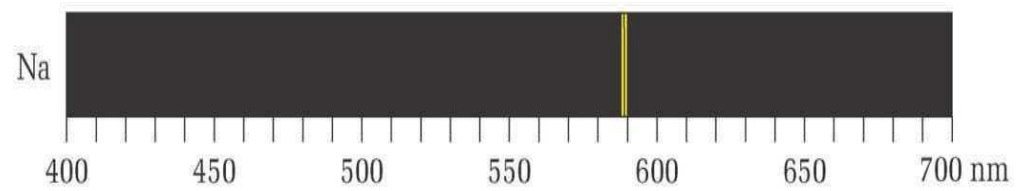
Wenn das Elektron von einer äusseren auf eine innere Bahn springt, so wird ein definierter Energiebetrag freigesetzt und als Lichtquant emittiert.

$$\Delta E = h \cdot \nu$$

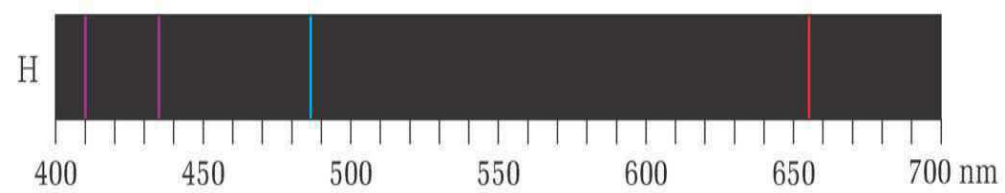
Kontinuierliches Spektrum des weissen Lichts



Linienpektren von Natrium und Wasserstoff



(a)



(b)

Energiezustände des Elektrons im Wasserstoffatom (Elektronenbahnen nach Bohr)

$$E_n = - \frac{2.18 \cdot 10^{-18} \text{J}}{n^2}$$

$$n = 1, 2, 3, \dots, \infty$$

Die möglichen Energiezustände des Wasserstoffelektrons lassen sich berechnen, wenn die elektrostatische Anziehungskraft zwischen Proton und Elektron mit der Zentrifugalkraft des kreisenden Elektrons gleichgesetzt wird.

Berechnung der Energie der Spektrallinien des Wasserstoffatoms

Wenn ein Elektron von einem Ausgangszustand n_A mit einer Energie E_A zu einem Endzustand n_E mit einer Energie E_E „springt“, dann wird Energie freigesetzt oder verbraucht.

$$\Delta E = E_E - E_A = -2.18 \cdot 10^{-18} \left(\frac{1}{n_E^2} - \frac{1}{n_A^2} \right) \text{ J}$$

Beispiel 1: $n_A = 3$; $n_E = 4$

$n_E > n_A \Rightarrow$ Das Elektron bewegt sich vom Kern weg. $\Rightarrow \Delta E > 0$

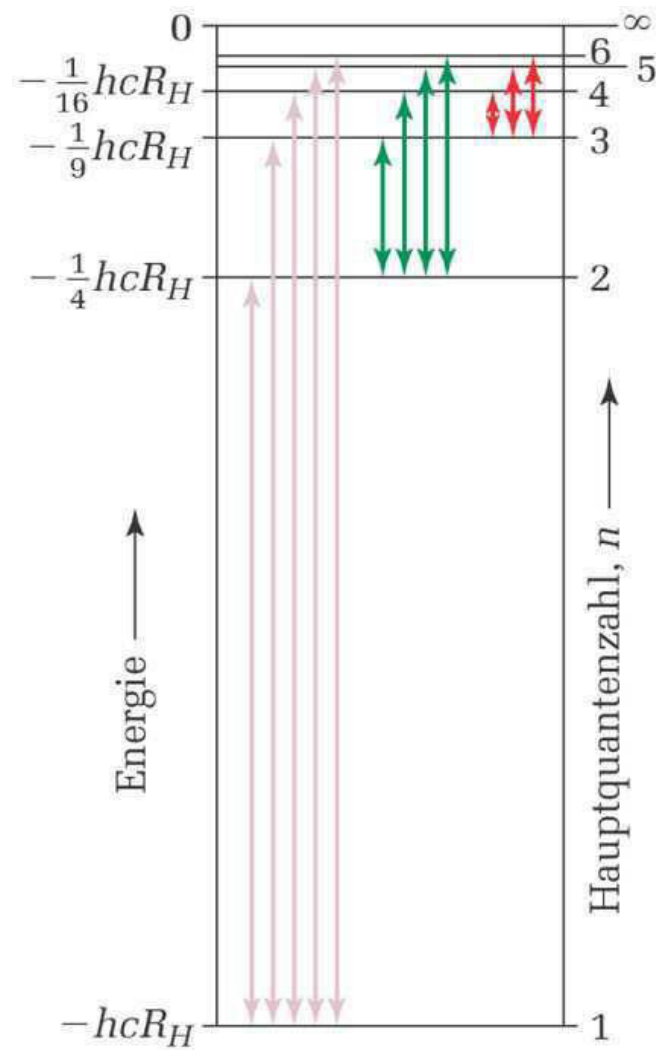
$$\Delta E = -2.18 \cdot 10^{-18} \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{3^2} \right) \text{J} = 1.36 \cdot 10^{-19} \text{J}$$

Beispiele: $n_A = 3$; $n_E = 1$

$n_E < n_A \Rightarrow$ Das Elektron bewegt sich auf den Kern zu. $\Rightarrow \Delta E < 0$

$$\Delta E = -2.18 \cdot 10^{-18} \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{3^2} \right) \text{J} = -1.94 \cdot 10^{-18} \text{J}$$

Spektralserien des Wasserstoffatoms



Ionisierungsenergie des Wasserstoffatoms

$$n_A = 1; n_E = \infty$$

$$\Delta E = -2.18 \cdot 10^{-18} \left(\frac{1}{\infty} - \frac{1}{1^2} \right) \text{J} = 2.18 \cdot 10^{-18} \text{J}$$

Molare Ionisierungsenergie:

$$E = 2.18 \cdot 10^{-18} \text{J} \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \text{mol}^{-1} = 1312 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Heisenbergsche Unschärfebeziehung

„Es ist unmöglich, Ort und Impuls eines Teilchens gleichzeitig genau zu messen.“

$$\Delta x \cdot \Delta(mv) \geq \frac{h}{4\pi}$$

Materiewellen

Licht:

$$E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} \qquad m \cdot c^2 = h \cdot \frac{c}{\lambda}$$

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot c}$$

Für andere Teilchen gilt nach L. De Broglie:

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v}$$

Schrödinger-Gleichung

- a) Das Verhalten von Elektronen wird durch Wellengleichungen (*Schrödingergleichung*, $\hat{H} \Psi = E \Psi$) beschrieben.
- b) Nur bestimmte Lösungen sind möglich (Quantelung).
- c) Mehr als eine Lösung ist möglich. Jede hat eine bestimmte Energie und wird durch einen Satz von Quantenzahlen beschrieben.
- d) Jede Lösung oder Wellengleichung ψ beschreibt einen möglichen Zustand des Elektrons innerhalb des Atoms, den man als *Orbital* bezeichnet.

e) Die Lösungen der Schrödingergleichung, die Wellenfunktionen ψ beziehen sich auf die Amplitude der Elektronenwelle. Wichtiger ist jedoch die Elektronenintensität(-dichte), die sich aus dem Quadrat ψ^2 der Wellenfunktion ergibt und die Wahrscheinlichkeit beschreibt, ein Elektron in einem bestimmten Segment innerhalb des Atoms (Moleküls) anzutreffen. Nur ψ^2 hat physikalische Bedeutung und kann mit Messwerten korreliert werden.

Jede Lösung der Schrödingergleichung (Orbital) wird durch 3 Quantenzahlen charakterisiert:

Hauptquantenzahl n

Entspricht dem Energieniveau des Bohrschen Atommodells

$n = 1, 2, 3, \dots$ $1 = K, 2 = L, 3 = M, 4 = N$ usw.

Je grösser der Zahlenwert, desto weiter ist das Elektron vom Atomkern entfernt und desto höher ist seine Energie.

Nebenquantenzahl l

Entspricht einer energetischen Feinaufspaltung des Hauptniveaus (Unterniveaus)

$$l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$$

$n = 1$	$l = 0$	1 Energieniveau	1s
$n = 2$	$l = 0, 1$	2 Unterniveaus	2s, 2p
$n = 3$	$l = 0, 1, 2$	3 Unterniveaus	3s, 3p, 3d
$n = 4$	$l = 0, 1, 2, 3$	4 Unterniveaus	4s, 4p, 4d, 4f

Die Energie der Unterniveaus nimmt mit steigenden l zu.

z.B. Energie $3s < 3p < 3d$

Magnetquantenzahl m

Jedes Unterniveau besteht aus $2l + 1$ Orbitalen

$$m = -l, -(l-1), \dots, 0, +(l-1), +l$$

Unterniveau:	s	p	d	f
$l =$	0	1	2	3
Zahl der Orbitale:	1	3	5	7

n, l und m ergeben sich als Lösungen der Schrödinger-Gleichung.

Die vollständige Charakterisierung der Elektronen erfordert eine 4. Quantenzahl.

Spinquantenzahl s

Das Elektron ist ein kleiner Magnet. (Deutung: ständige Drehung um die eigene Achse. Eine rotierende Ladung erzeugt ein Magnetfeld.)

$$s = +\frac{1}{2}; -\frac{1}{2}$$

Zwei Elektronen mit verschiedenen s-Werten besitzen einen entgegengesetzten Spin.

Aussagen der 4 Quantenzahlen über den Zustand eines Elektrons

n bezeichnet das Hauptenergieniveau und den mittleren Abstand vom Atomkern.

l bezeichnet das Energieunterniveau und die Gestalt des Orbitals.

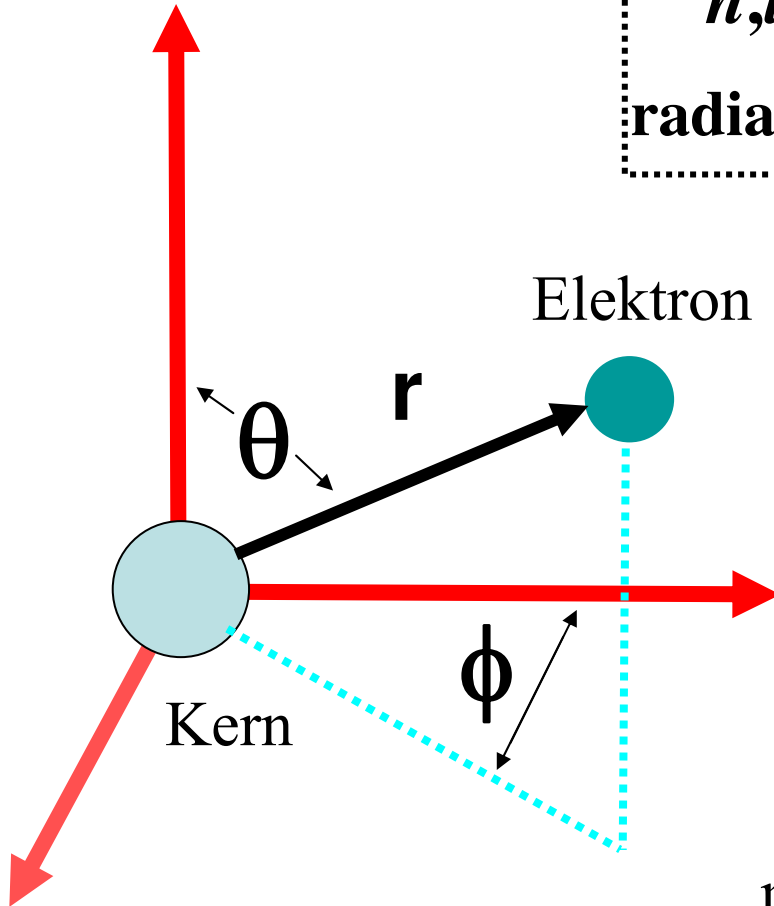
m bezeichnet die räumliche Orientierung des Orbitals.

s bezeichnet den Spin des Elektrons.

Atomstruktur und Periodensystem

$$\Psi = \boxed{\mathbf{R}_{n,l}(\mathbf{r})} \cdot \boxed{\mathbf{Y}_{l,m}(\theta, \phi)}$$

radialer Teil **winkelabhängiger Teil**



n : Hauptquantenzahl, 1,2,3,...

bestimmt Energie des Orbitals
(für H ausschliesslich die Energie)

l : Nebenquantenzahl, 0,1,2,... $n-1$

Typ bzw. Form des Orbitals, Energie
des Orbitals für Mehrelektronensysteme

$l = 0$: s-Orbital, $l = 1$: p-Orbital,

$l = 2$: d-Orbital

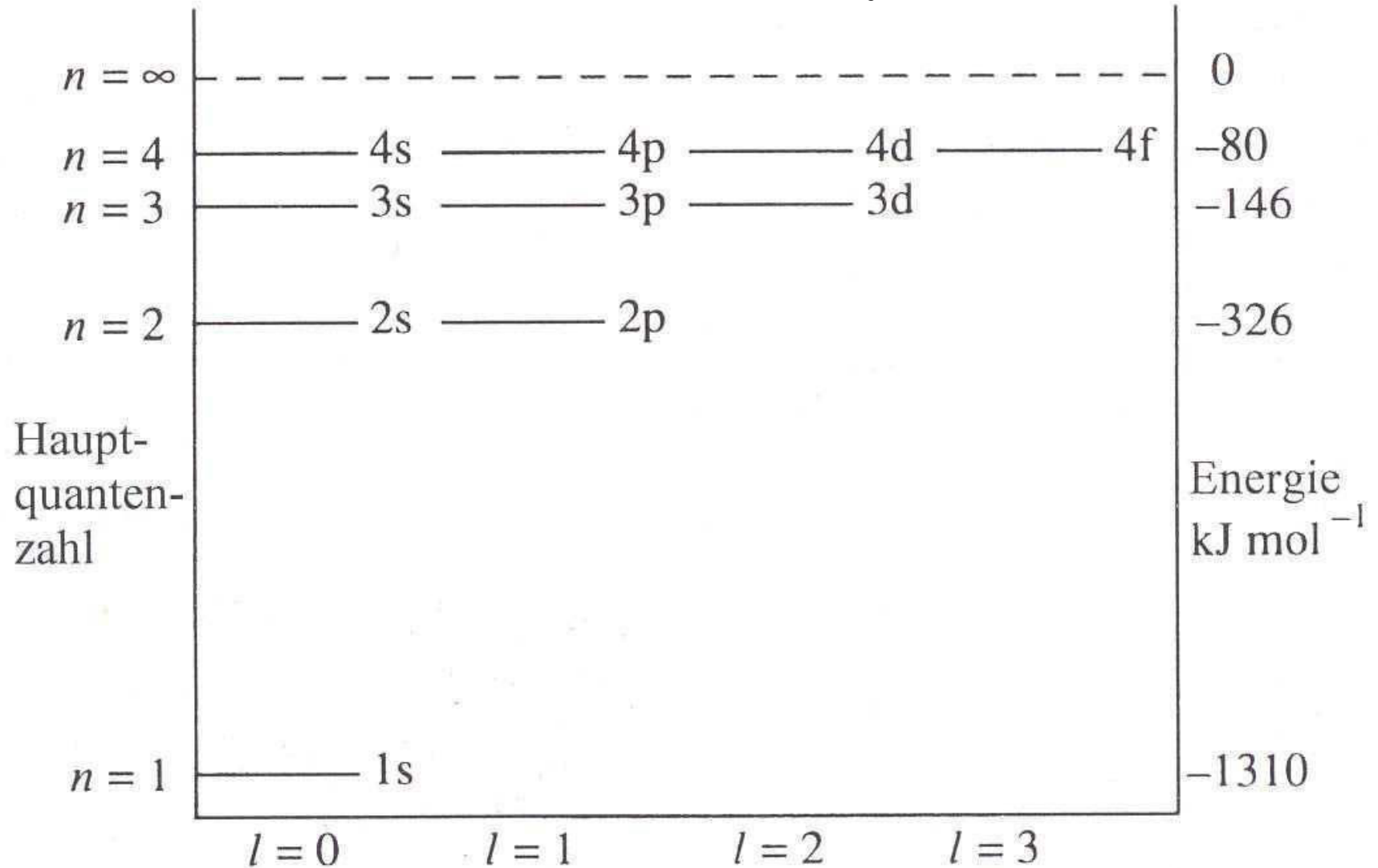
m : Magnetquantenzahl, $-l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l$

$2l+1$ Werte insgesamt

Orientierung des Orbitals.

Die Grenzbedingungen für das Elektron in einem Atom ergeben sich aus dem Kugelkoordinatensystem mit r , θ und ϕ . Beachte jedoch: **Der Ort des Elektrons ist unbestimmt**, damit seine Energie errechnet werden kann (Heisenberg'sche Unschärferelation).

Das H Atom: Einelektronensystem

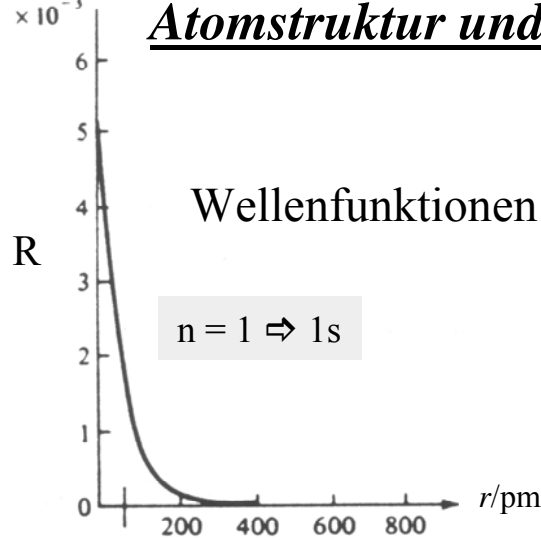


Orbitalenergieniveau-Schema für das H-Atom. Für $n > 1$ sind die s, p, d...Orbitale energiegelich (*entartet*).

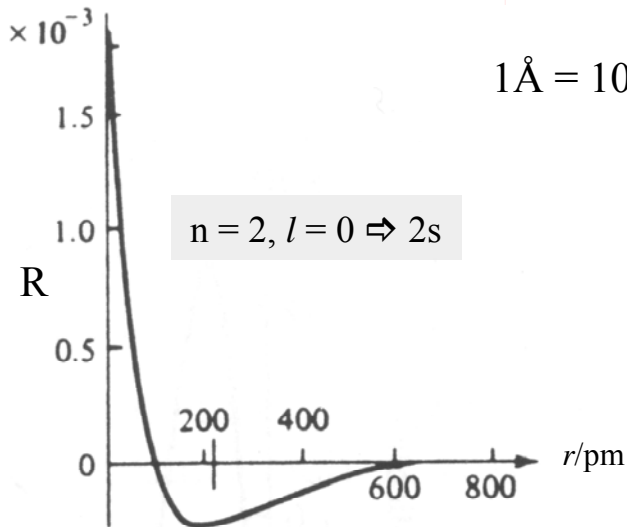
Atomstruktur und Periodensystem

Wellenfunktionen R

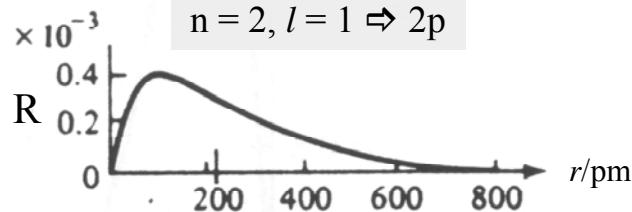
$n = 1 \Rightarrow 1s$



$n = 2, l = 0 \Rightarrow 2s$



$n = 2, l = 1 \Rightarrow 2p$



Auftragung von R gegen r

$1 \text{ \AA} = 100 \text{ pm}$



Das H Atom: Einelektronensystem Der radiale Teil der Wellenfunktion

physikalisch relevant:

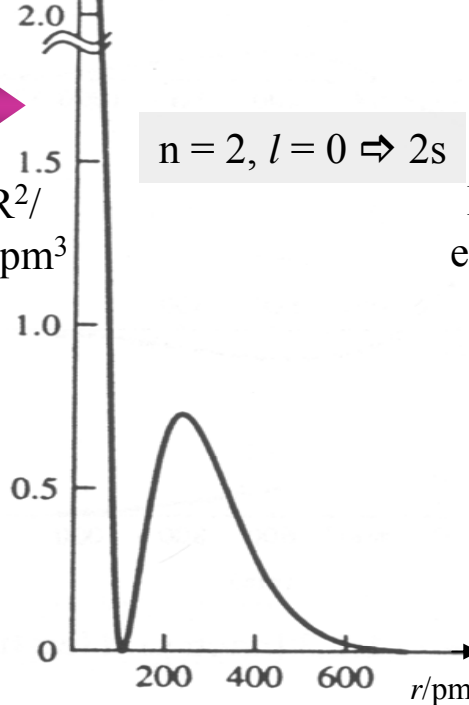
Quadrate, R^2

R^2 gibt die relative Elektronendichteverteilung als Funktion des Abstandes r vom Kern an.
Diese ist für s Orbitale am Kernort *maximal*
für alle anderen Orbitale (p, d, \dots) ist $R^2 = 0$.

$\times 10^{-7}$
20.0
10.0
5.0
2.0
1.5
1.0
0.5
0

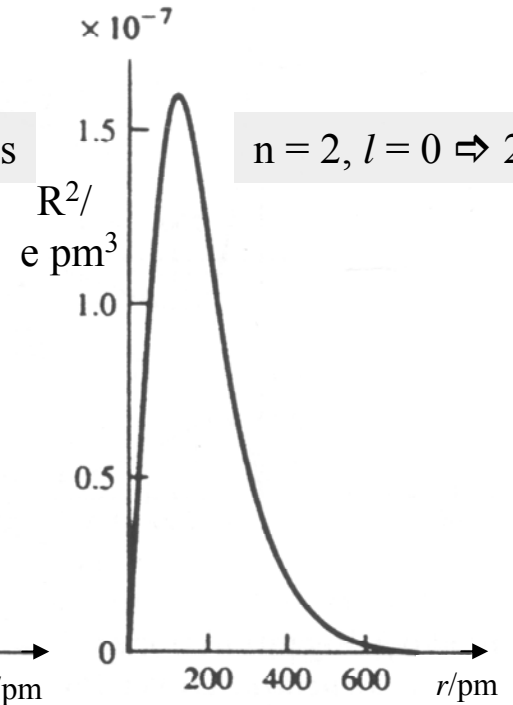
$R^2 / e \text{ pm}^3$

$n = 2, l = 0 \Rightarrow 2s$

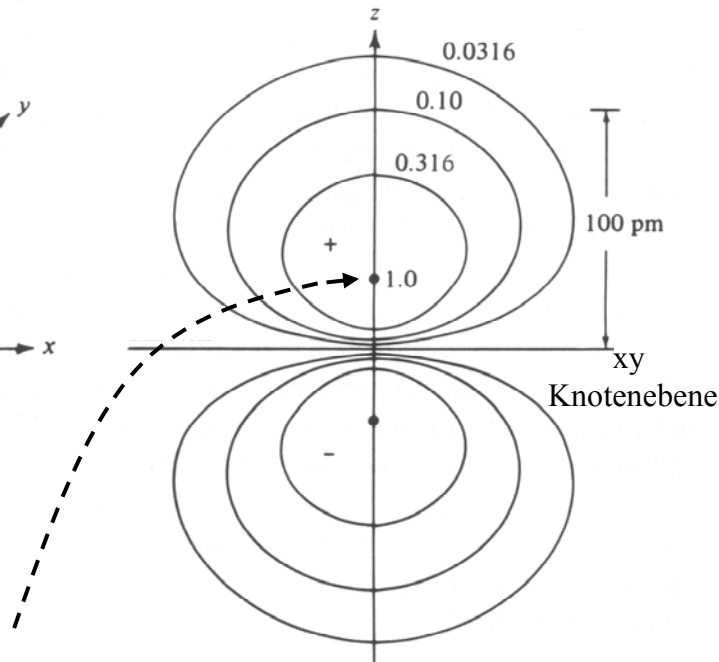
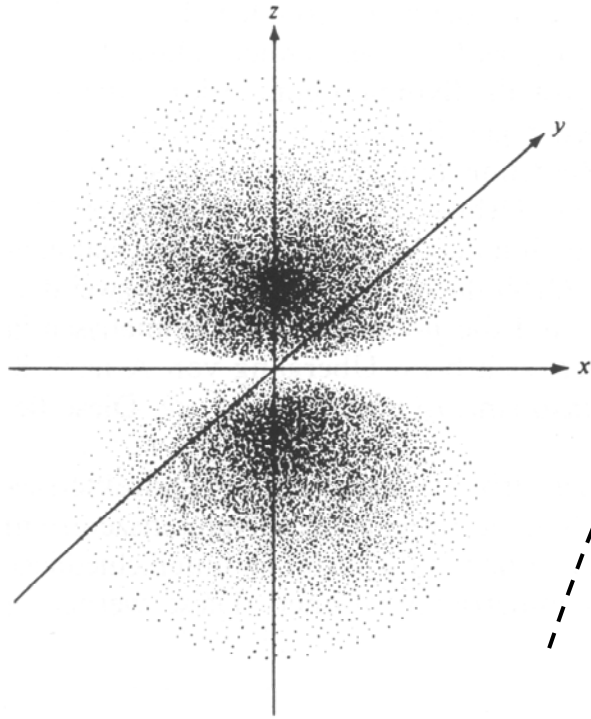


Auftragung von R^2 gegen r

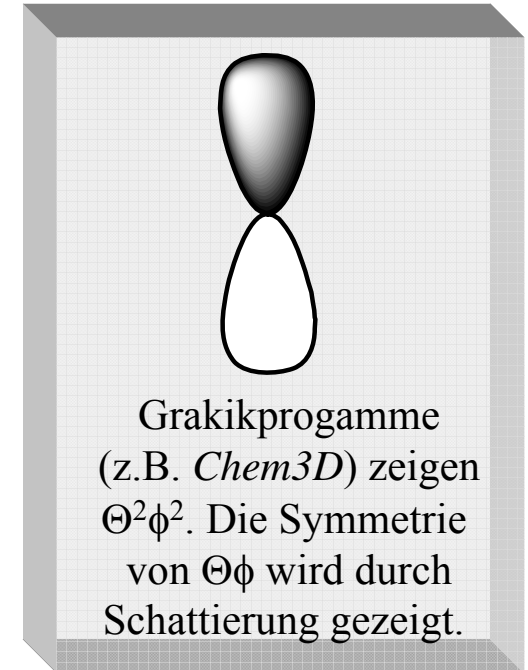
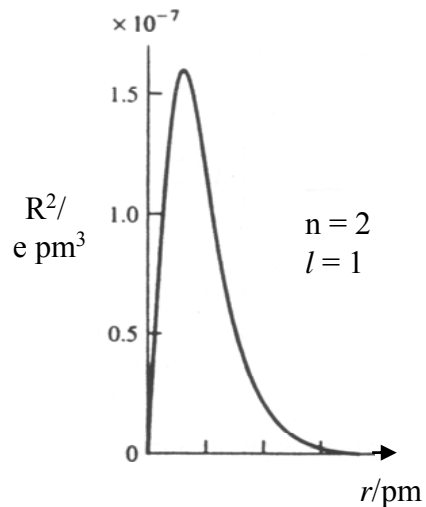
$n = 2, l = 1 \Rightarrow 2p$



Darstellungen der gesamten Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Ψ^2



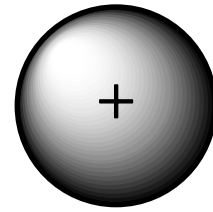
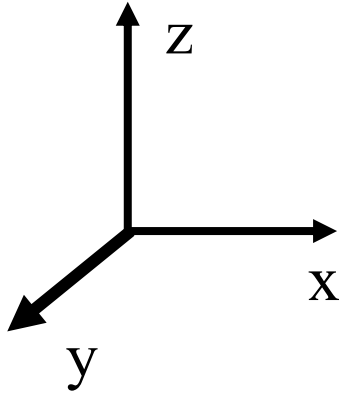
Konturliniendiagramm des
(wasserstoffähnlichen) $2p_z$
Orbitals für Kohlenstoff



Atomstruktur und Periodensystem

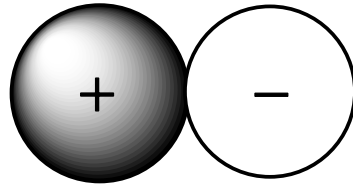
winkelabhängige Wellenfunktionen:

θ, ϕ

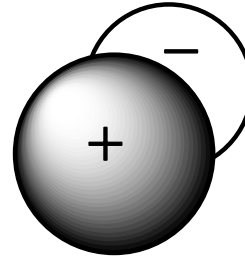


$n s$

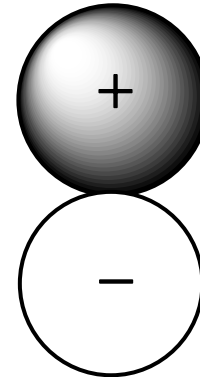
Die Valenzelektronen
der Hauptgruppenelemente
besetzen $n s$ und $n p$
Orbitale; $n \geq 1$



$n p_x$



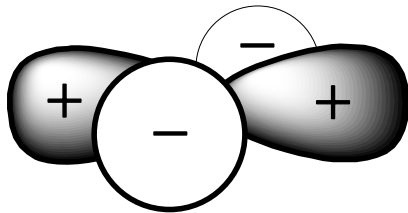
$n p_y$



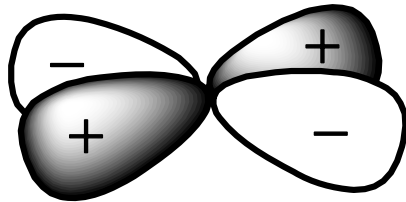
$n p_z$

Symmetrie:
 s und d Orbitale
sind *gerade*
 p -Orbital sind
ungerade

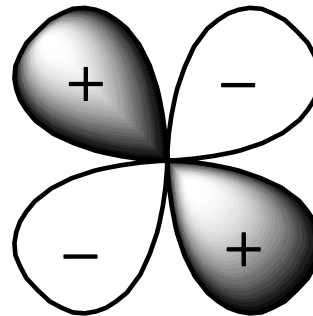
d - Orbitale: Wichtig für Chemie der Übergangselemente
mit $n \geq 3$



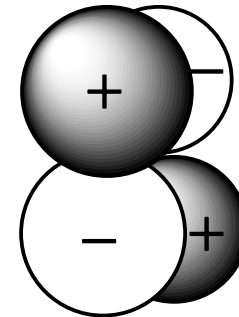
$n d_{x^2-y^2}$



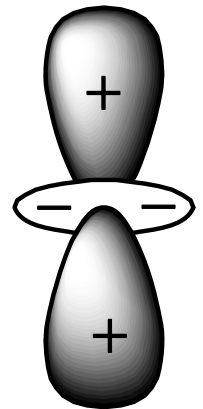
$n d_{xy}$



$n d_{xz}$



$n d_{yz}$



$n d_{z^2}$

Mehrelektronensysteme

Pauli – Prinzip (Pauli – Verbot, Ausschlussprinzip)

In einem Atom stimmen niemals zwei Elektronen in allen vier Quantenzahlen überein.

Oder: Ein Atomorbital kann höchstens mit zwei Elektronen, und zwar mit antiparallelem Spin, besetzt werden.

Aufbauprinzip

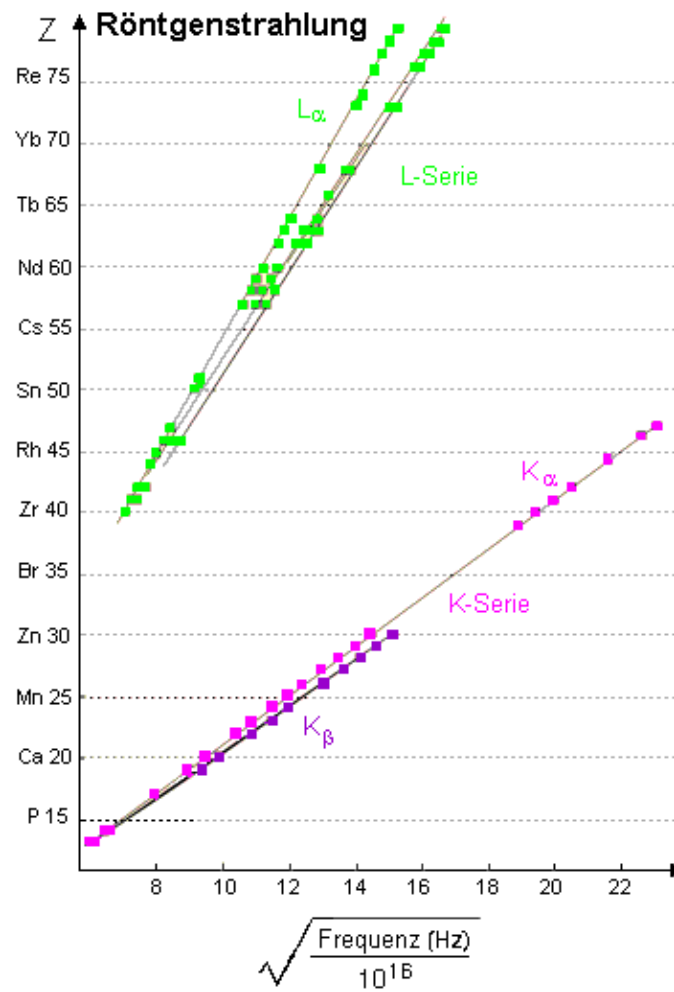
Ein Orbitalschema wird immer bei den niedrigsten Energien beginnend zu den höchsten Energien besetzt.

(Auffüllen des Schemas „*von unten nach oben*“)

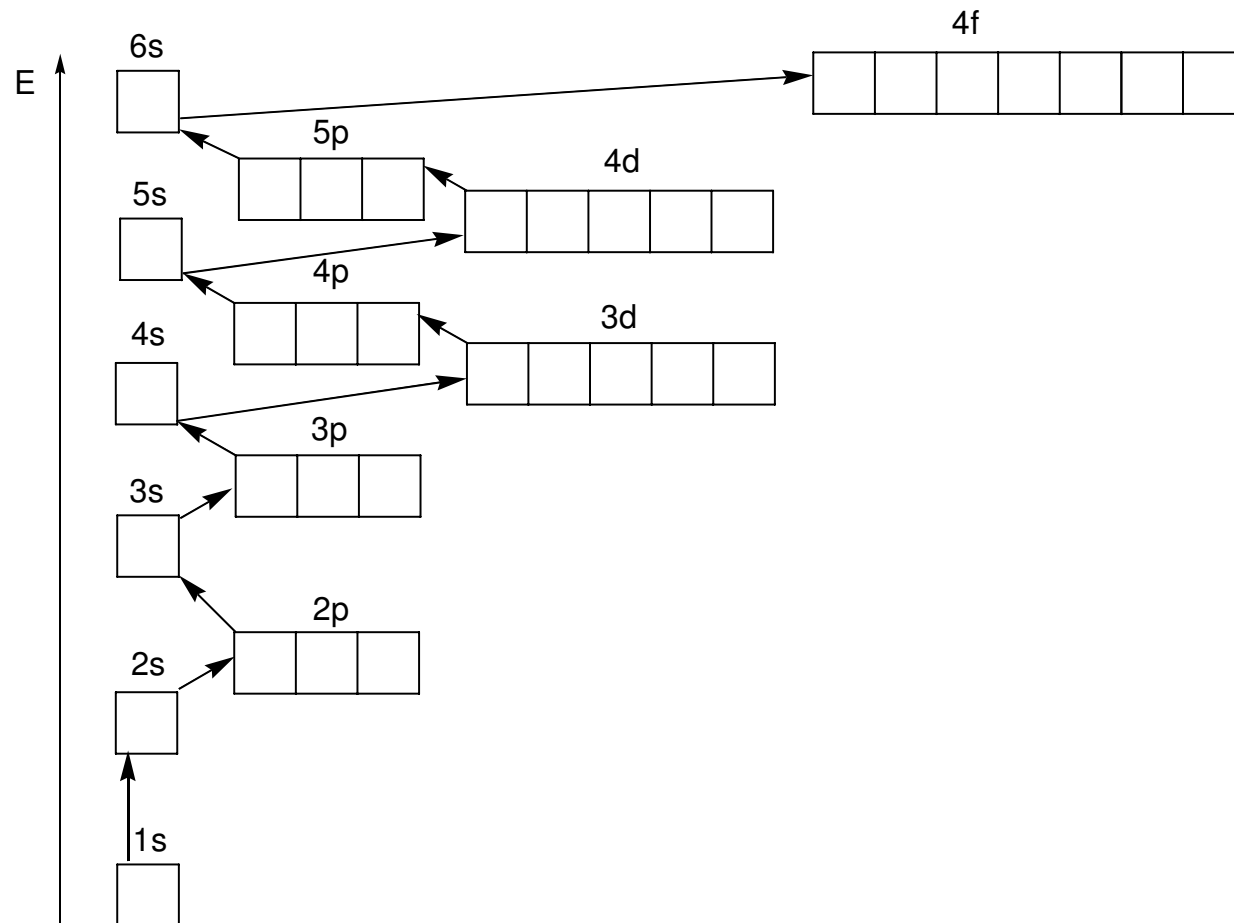
Hundsche Regel

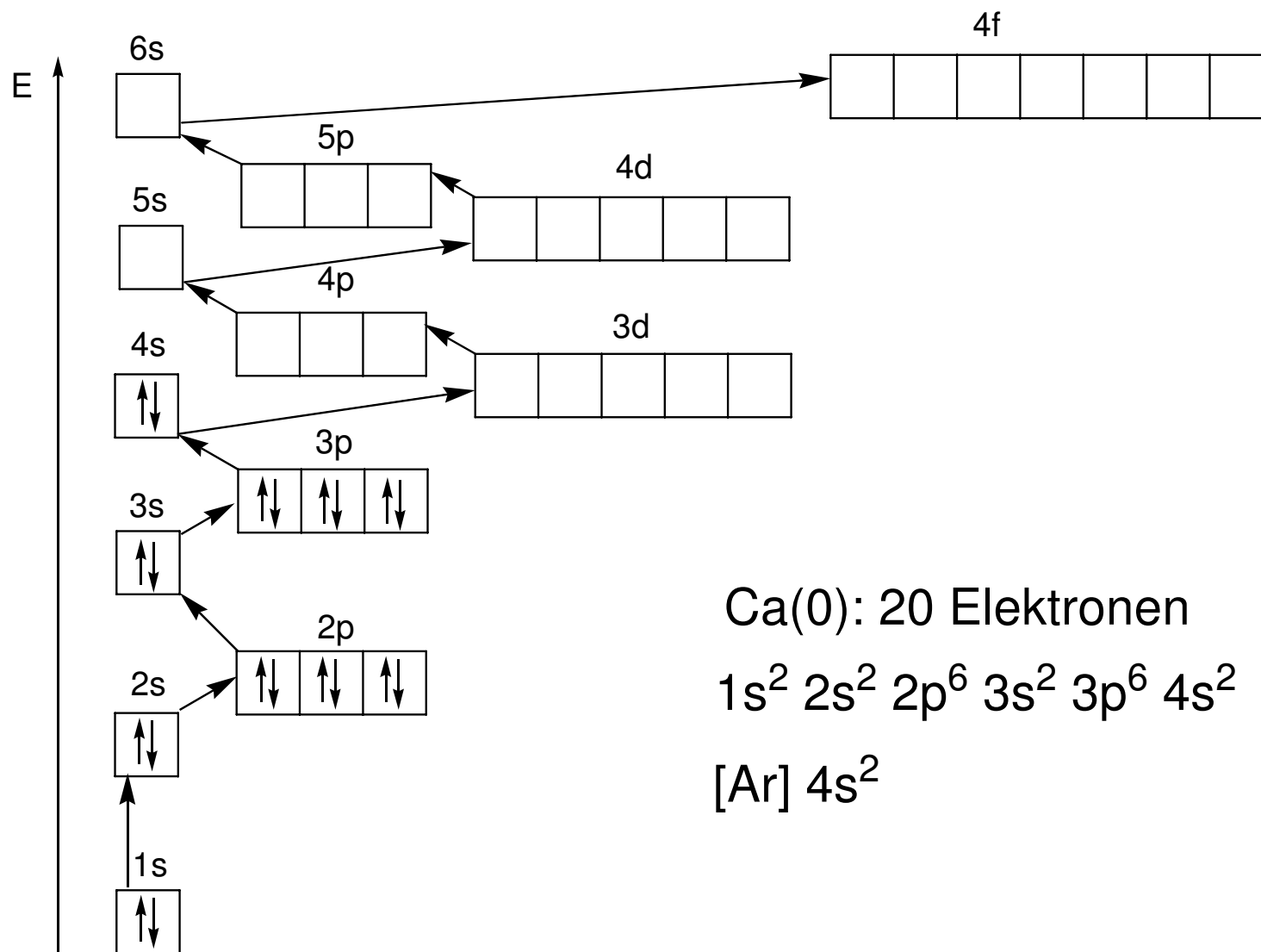
Elektronen verteilen sich so auf entartete (d. h. energiegleiche) Orbitale, dass eine maximale Zahl von ungepaarten Elektronen mit parallelem Spin resultiert.

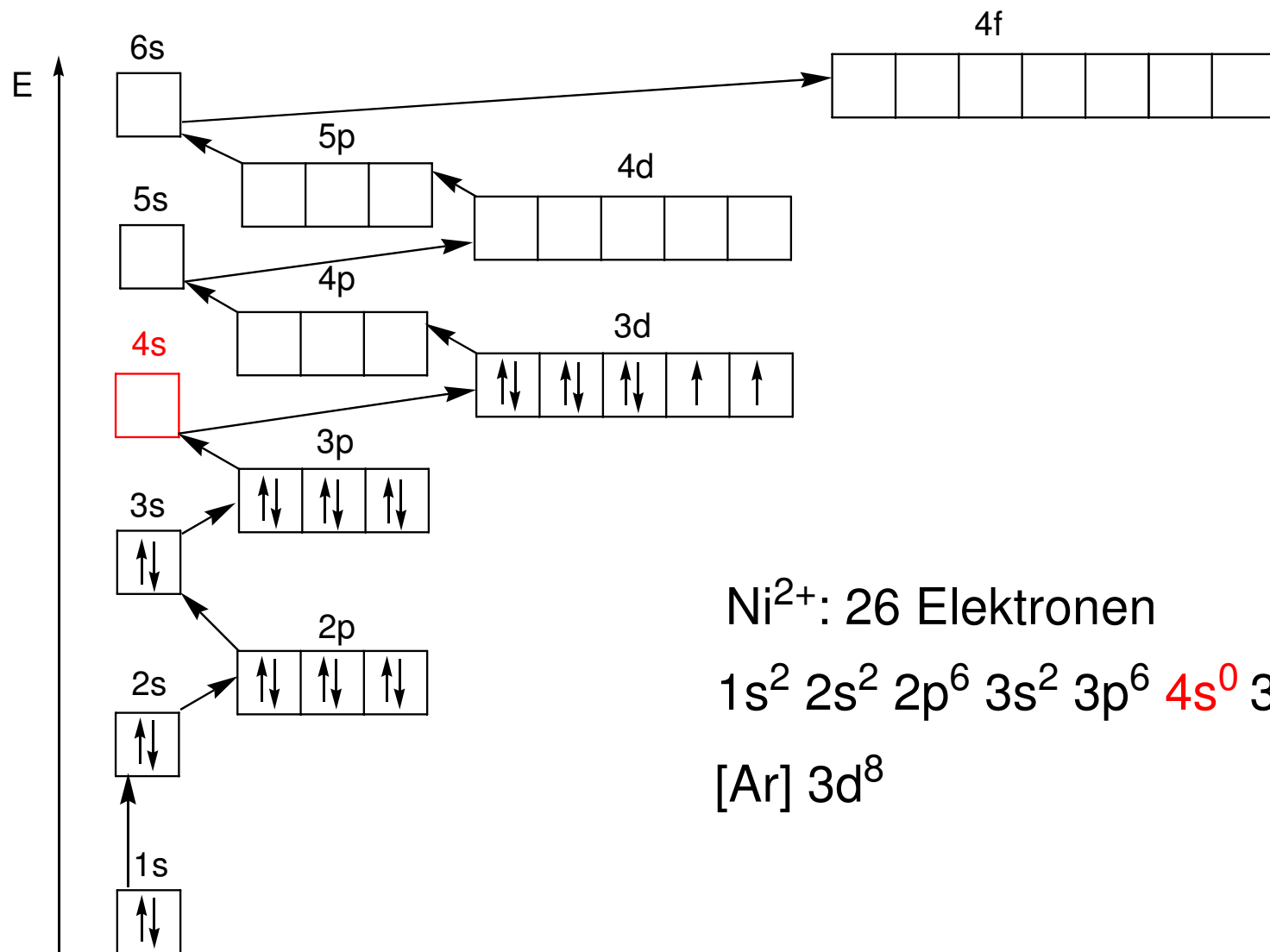
Moseleys Darstellung der charakteristischen



Orbitalschema eines Mehrelektronensystems





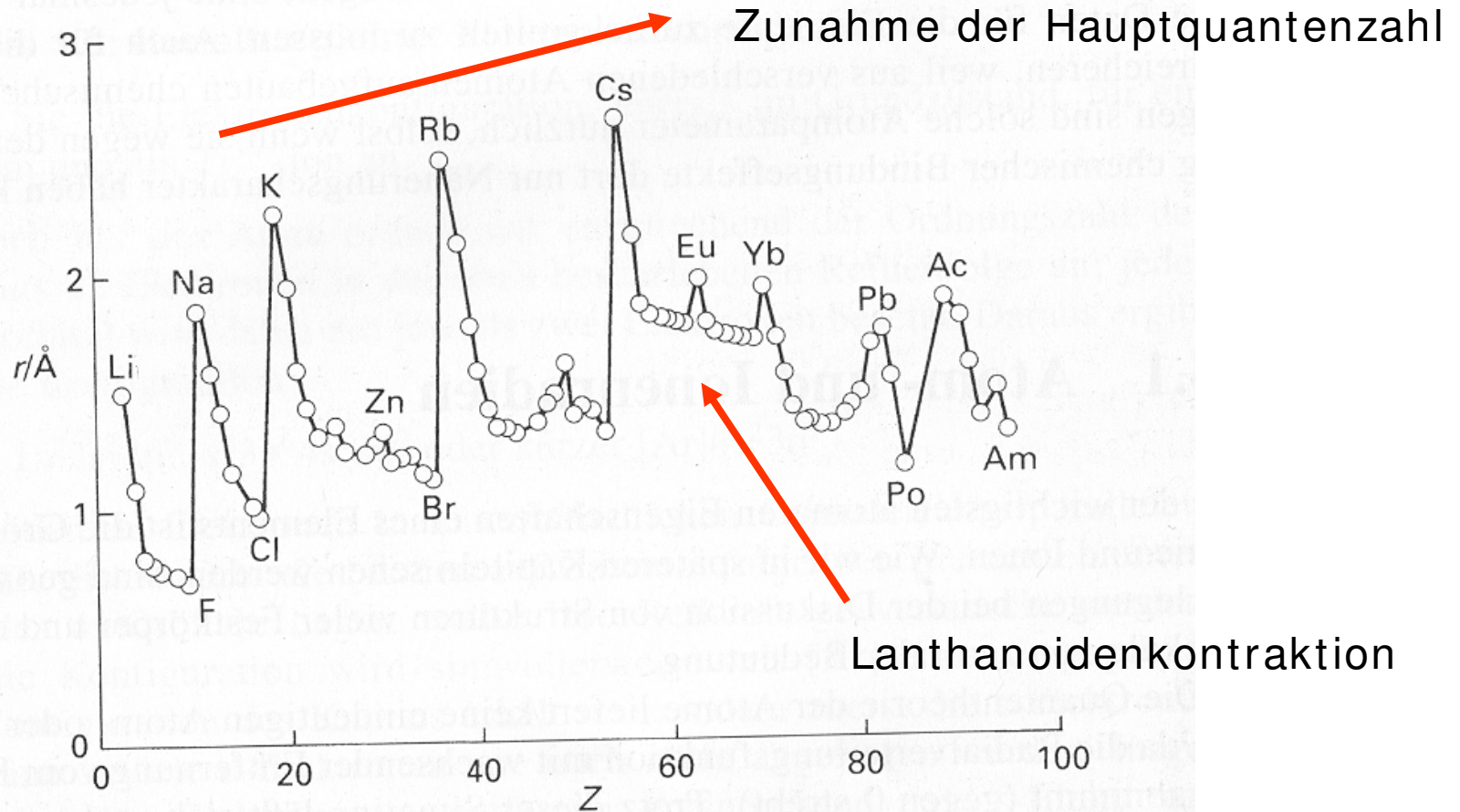


Ni^{2+} : 26 Elektronen

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^8$

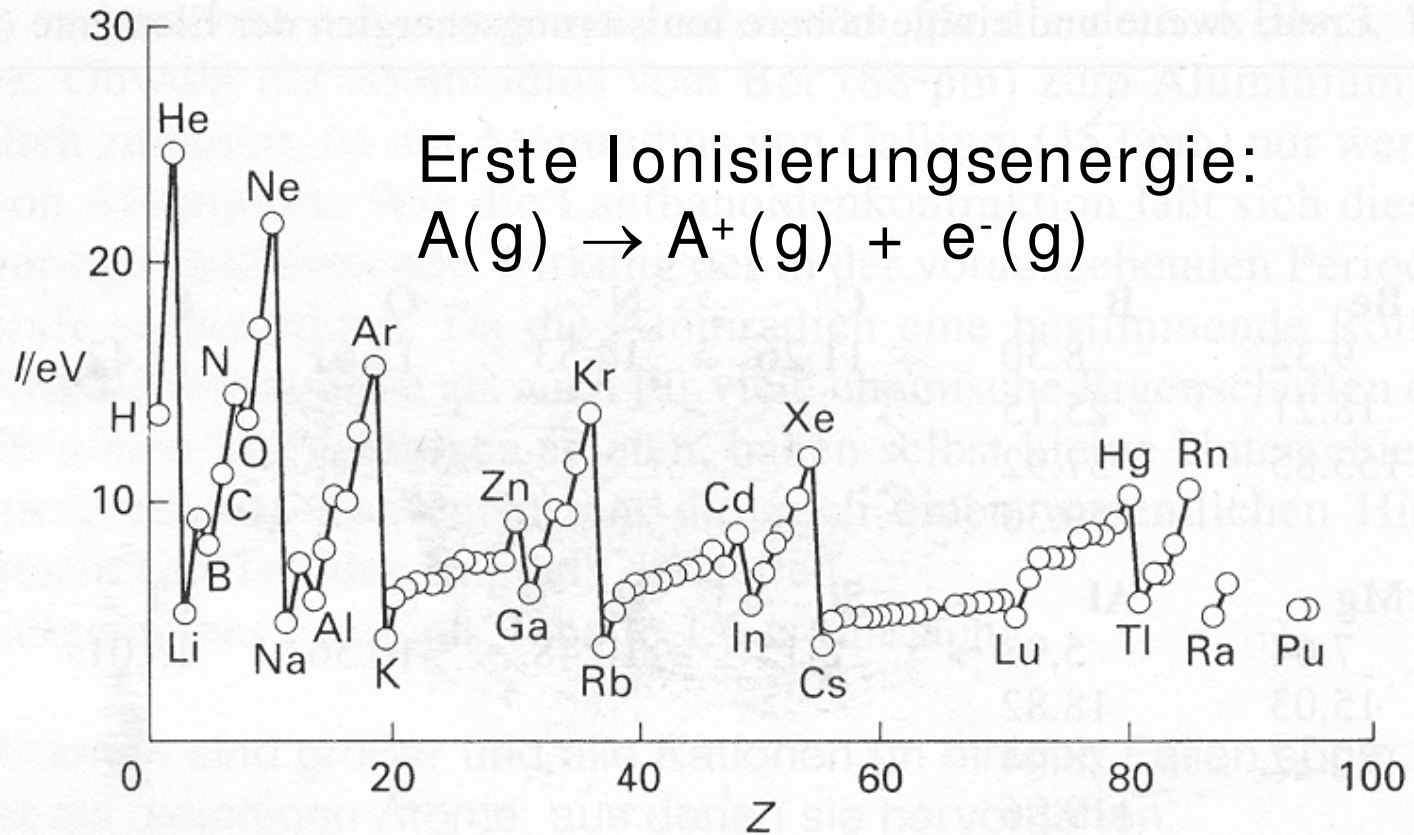
$[\text{Ar}] 3d^8$

Trend der Radien im PSE



Metallradien: Hälfte des Abstandes zweier nächster Nachbarn im festen Metall (Bezug auf Koordinationszahl 12)

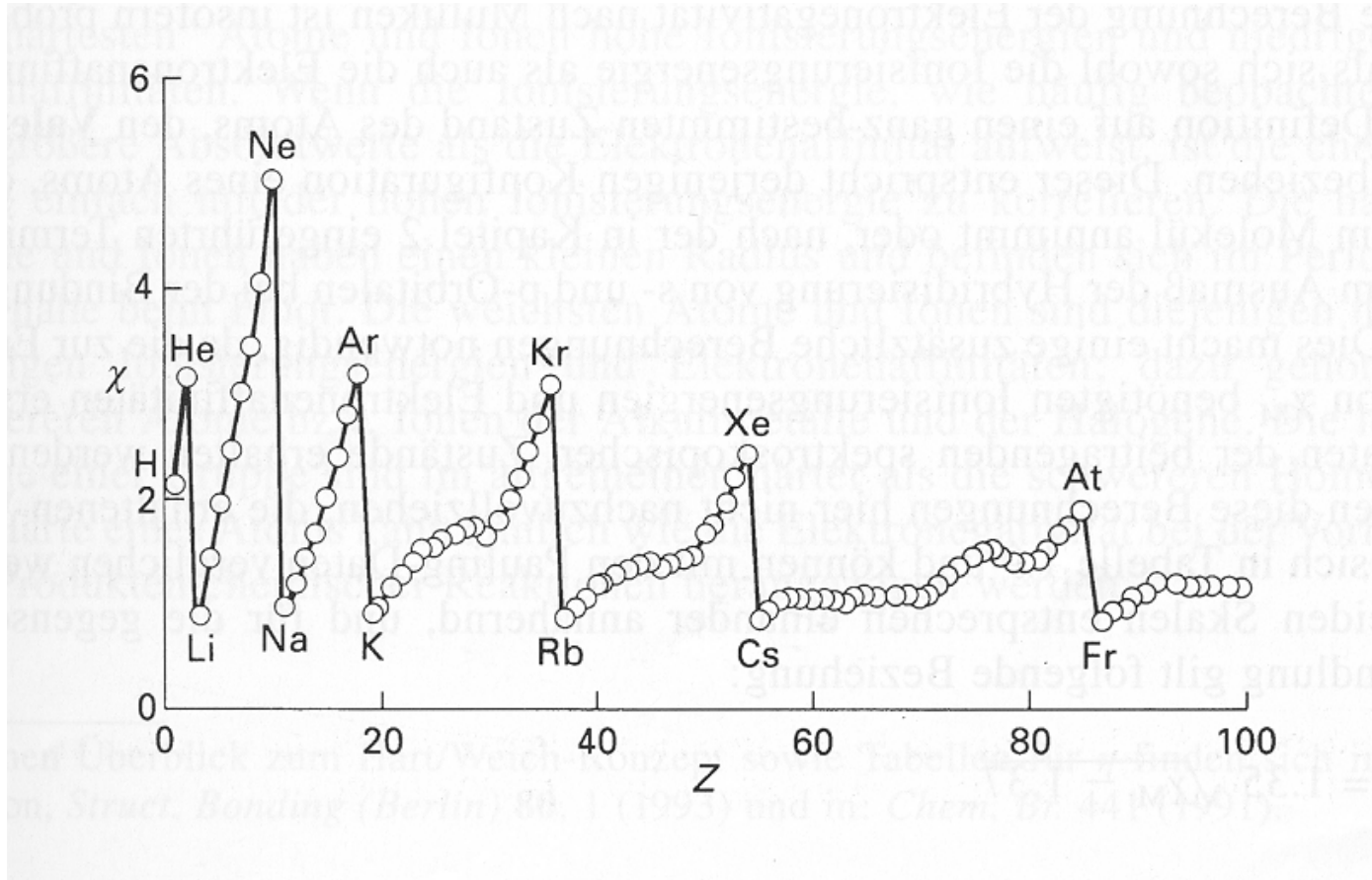
Trend der Ionisierungsenergien im PSE



Links unten im PSE sind die Werte am kleinsten (nahe Cs) und rechts oben am grössten (nahe He).

Das Muster der effektiven Kernladung wird abgebildet.

Trend der Elektronegativität im PSE



Definition (unscharf): Fähigkeit eines Atoms, in einer Bindung Kontrolle über die gemeinsamen Elektronen zu erhalten