

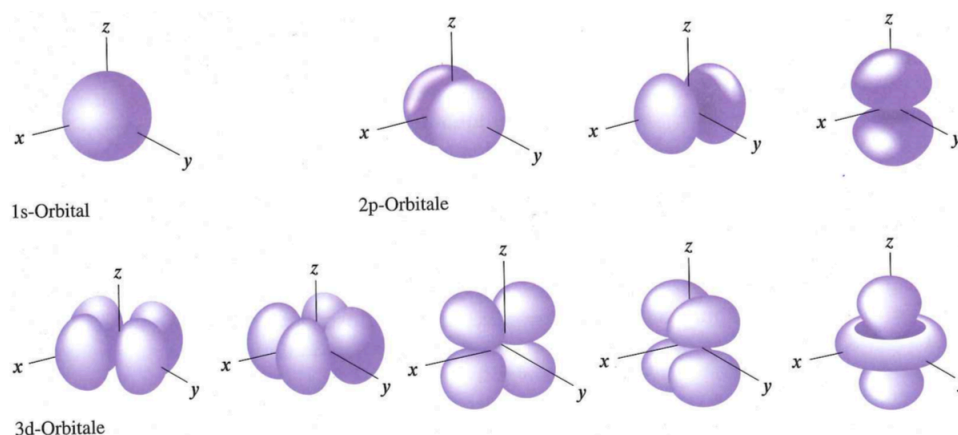
2 Zusammenfassung Chemie - Elektronische Struktur der Atome

Über Atomspektren zu unserem heutigen Orbitalmodell

Bohr postulierte nach seinen Messungen der Atomspektren, dass sich Elektronen nur auf Bahnen mit diskreten Radien und diskreten Energien bewegen können (d.h. auf Kreisbahnen). Diese Bahnen entsprechen diskreten Energieniveaus, welche für ein Ein-Elektronen-System mit Hilfe der Hauptquantenzahl n charakterisiert werden. Dabei wird Energie von einem Elektron nur aufgenommen bzw. emittiert, wenn ein sprunghafter Übergang zwischen zwei Energieniveaus stattfindet.

In Mehr-Elektronen-Systemen treten jedoch eine Vielzahl von Spektrallinien auf, welche nicht mittels des postulierten Modells von Bohr beschrieben werden konnten. Um diese Energieniveaus ebenfalls charakterisieren zu können wurden weitere Quantenzahlen eingeführt - Nebenquantenzahl l , magnetische Quantenzahl m_l und die Spinquantenzahl m_s .

Was war nun nicht korrekt am Bohr'schen Schalenmodelle der Atomhülle? Die Annahme, dass der Ort von Elektronen mit bekannter Energie gleichzeitig exakt bestimmt werden kann (nämlich auf einer diskreten Kreisbahn)^a. Und eine weitere Besonderheit fehlte: Elektronen besitzen eine Eigenrotation, der sogenannte Spin^b.



Nach dem heutigen Orbitalmodell sind Orbitale grafische Darstellungen der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten (Ψ^2)^c von Elektronen innerhalb bestimmter Energieniveaus - einem bestimmten Bereich innerhalb der Elektronenhülle. Mit anderen Worten, in einem Orbital ist die Wahrscheinlichkeit hoch ein Elektron mit einem bestimmten Energieniveau aufzufinden. Resultierend aus den Lösungen der Schrödingergleichung, wurden neben kugelförmigen Elektronenbahnen, elliptische Orbitale ergänzt. Wie wir schon gelernt haben, lassen sich diese Orbitale mittels der vier eingeführten Quantenzahlen charakterisieren:

^aNach der Unschärferelation ist es nicht möglich den Impuls (damit die Energie) und den Ort eines Elektrons gleichzeitig exakt zu bestimmen

^bDer Spin ist ein rein Quantenmechanischer Effekt, welcher mittels des Doppelspaltexperiments gezeigt werden kann - es existiert kein Analogon in der klassischen Physik

^c Ψ^2 ist abhängig von den Raumkoordinaten (x, y, z) und der Zeit t . Sie wird mit Hilfe der Schrödingergleichung beschrieben. Lösungen der Schrödingergleichung sind wiederum Funktionen, welche grafisch die Aufenthaltswahrscheinlichkeit wiedergeben - unsere Orbitale.

Auflistung der Quantenzahlen (bis zur 4. Periode) kann im Anhang gefunden werden.

Quantenzahl	Regel
Hauptquantenzahl n	$n = 1, 2 \dots$
Nebenquantenzahl l	$l = 0, 1, \dots, n - 1$
magnetische Quantenzahl m_l	$m_l \in [-l, l]$
Spinquantenzahl m_s	$m_s = \pm 1/2$

Prinzip der Orbitalbesetzung

Um eine Elektronenkonfiguration richtig aufzustellen sind drei Prinzipien zu beachten:

(1) Pauli-Prinzip:

Jedes Elektron besitzt einen eindeutigen Satz an Quantenzahlen. Dieser Satz kann nicht erneut auftauchen \rightarrow Zwei Elektronen unterscheiden sich mindestens in ihrer Spinquantenzahl m_s (Fall: Zwei Elektronen im gleichen Orbital).

(2) Energetisches Aufbauprinzip:

Die Besetzung der Energieniveaus startet bei dem Orbital mit niedrigster Energie, also dem 1s-Orbital. Achtung: Für Mehr-Elektronen-Systeme ist die energetische Reihenfolge nicht immer identisch mit der Reihenfolge der Hauptquantenzahl (Bsp: 4s niedrigerer Energie als 3s - Tipp: Beachte den Aufbau des PSE).

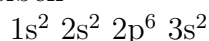
(3) Hund'sche Regel: Entartete Orbitale^d werden zunächst mit Spin-ups besetzt, bevor eine Doppelbesetzung unter Spinpaarung erfolgt.

Grund: Die niedrigste Energie ist gegeben, wenn die Anzahl gleicher Spins maximiert wird (kurz - die Energie des Atoms ist am niedrigstens \rightarrow dadurch am stabilsten).

Atom (Symbol)	Besetzung der Orbitale in Kästchenschreibweise					Vereinfachte Schreibweise
	1s	2s	2p	3s	3p	
Na	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$	\uparrow	$\square\square\square$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$
Mg	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\square\square\square$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$
Al	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\square\square$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$
Si	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow\square$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$
P	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow\uparrow$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$
S	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$
Cl	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$
Ar	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

Verkürzte Elektronenkonfiguration

Schauen wir uns die Elektronenkonfiguration von Magnesium Mg an. Anstelle die Elektronenkonfiguration vollständig aufzuschreiben



^dOrbitale gleicher Energien - z.B.: Die drei Orbitale einer p-Schale sind entartet.

können wir mit Hilfe der verkürzten Schreibweise uns Schreibarbeit ersparen:



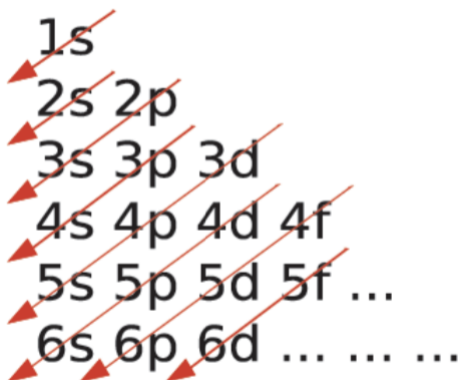
dabei wird das Edelgas der vorangegangenen Periode als Kernelektronenkonfiguration angegeben. Nun müssen wir nur noch die Elektronen der äussersten Schale ausschreiben.

Konstruktion eines Energieniveauschemas

Um ein Energieniveauschema zu konstruieren, müssen die Orbitale entlang der Energieachse mit steigender Energie angeordnet werden. Hier gilt leider nur bis zum Energieniveau 3p die Reihenfolge 1s, 2s, ..., 3p. Nach dem 3p-Orbital folgt leider nicht das 3d-Orbital mit der nächst höheren Energie sondern das 4s-Orbital und erst danach das 3d-Orbital.

Wie können wir uns nun helfen mit der richtigen Reihenfolge der zunehmenden Energien der Orbitale? Ihr könnt euch mit einer der beiden Optionen helfen:

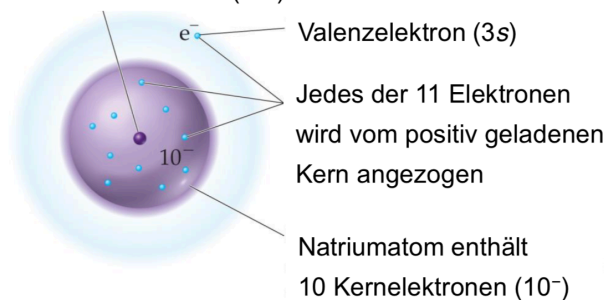
- Das PSE beinhaltet bereits die Information, welche Orbitale höherer Energie sind.
→ Vielleicht habt ihr euch bereits gewundert, wieso das 3d-Orbital im PSE nicht auf der gleichen Höhe, wie das 3s-Orbital und 3p-Orbital angeordnet ist, sondern erst nach dem 4s-Orbital auftaucht. Diese Repräsentation wurde deswegen so gewählt, dass man dem PSE entnehmen kann, dass das 4s-Orbital niedriger Energie ist, als das 3d-Orbital.
- Schreibt die Orbitale wie gezeigt auf und folgt den eingezeichneten Pfeilen. Die Pfeile zeigen den Weg entlang der Orbitale mit aufsteigender Energie:



Effektive Kernladung

Kernnahe Elektronen schirmen die positive Ladung des Kerns ab, wodurch kernfernere Elektronen eine geringere Anziehungskraft durch den Atomkern erfahren. Die effektive Kernladung Z_{eff} entspricht der wirklichen Kernladung, welches ein Elektron nach Abzug der Abschirmungseffekte kernnäherer Elektronen erfährt.

Natrium-Kern
enthält 11 Protonen (11^+)



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

Z = Kernladung

S = Abschirmungskonstante

S ist normalerweise ähnlich der Anzahl Kernelektronen

Bemerkungen:

- (1) Innerhalb einer Gruppe ist Z_{eff} ca. konstant
- (2) Entlang einer Periode nimmt Z_{eff} zu (In der Gleichung nimmt lediglich Z zu.)

Zurück zum PSE

Eigenschaften und Reaktionsverhalten

- (1) **Alkalimetalle** - Hauptgruppe 1A:
Alkalimetalle reagieren heftig mit Wasser zu Metallhydroxiden ($M(\text{OH})$).
Reaktion: $2 M_{(s)} + 2 H_2O_{(l)} \longrightarrow 2 M(\text{OH})_{(aq)} + H_{2(g)}$
- (2) **Halogene** - Hauptgruppe 7A:
Halogene kommen als diatomare Verbindungen vor.

Tendenzen im PSE

- (1) **Metalle/ Nichtmetalle:**
Der metallische Charakter der Elemente nimmt von rechts nach links zu.
- (2) **Atomradius** - kovalenter Atomradius:
Innerhalb einer Gruppe nehmen die Atomradien von oben nach unten zu. Innerhalb einer Periode nehmen die Atomradien von links nach rechts ab.
Bemerkung: kovalenter Atomradius < nicht-bindender Atomradius
- (3) **Ionenradius:**
Innerhalb einer Gruppe nimmt der Ionenradius von oben nach unten zu. Innerhalb einer Periode vergrößert sich der Ionenradius von links nach rechts.
Grund: Je mehr Elektronen sich auf der Valenzschale befinden, desto grösser sind die Abstossungseffekte zwischen den Valenzelektronen, was zu einer Ausweitung der Ionenradien führt.

(4) **1. Ionisationsenergie^e:**

Innerhalb einer Gruppe nimmt die 1. Ionisationsenergie ab. Grund: Innerhalb einer Gruppe bleibt Z_{eff} ca. gleich und der Atomradius nimmt zu. Dies führt zu einer geringeren Anziehung von Elektronen in Schalen mit höherer Hauptquantenzahl n .

Innerhalb einer Periode nimmt die 1. Ionisationsenergie zu. Grund: Innerhalb einer Periode findet eine Zunahme von Z_{eff} statt, sowie eine Abnahme des Atomradius. Dies führt zu einer grösseren Anziehung der Elektronen, welche sich weiter rechts in einer Periode befinden.

Bemerkung: Je grösser die Ionisationsenergie, desto mehr Energie muss aufgebracht werden, um ein Elektron aus der Elektronenhülle zu entfernen.

Zusätzliches

Elektronenaffinität: Gibt an wieviel Energie benötigt wird (bzw. frei wird), um ein Elektron aufzunehmen. In Formelschreibweise findet folgendes statt: $\text{Cl}_{(\text{g})} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Cl}^-(\text{g})$

^eDefinition: Benötigte Energie, um ein Elektron aus dem Grundzustand eines Atoms in der Gasphase zu entfernen, e.g. $\text{Na} \longrightarrow \text{Na}^+ + \text{e}^-$

Anhang

n	l	m_l	m_s	Orbitaltyp
1	0	0	$\pm 1/2$	1s
2	0	0	$\pm 1/2$	2s
	1	1, 0, -1	$\pm 1/2$	2p
3	0	0	$\pm 1/2$	3s
	1	1, 0, -1	$\pm 1/2$	3p
	2	2, 1, 0, -1, -2	$\pm 1/2$	3d
4	0	0	$\pm 1/2$	4s
	1	1, 0, -1	$\pm 1/2$	4p
	2	2, 1, 0, -1, -2	$\pm 1/2$	4d
	3	3, 2, 1, 0, -1, -2, -3	$\pm 1/2$	4f

Quellen

Abbildungen aufgeführt unter *Über Atomspektren zu unserem heutigen Orbitalmodell* habe ich aus folgendem Buch: Chemie - Oberstufe, Gesamtband; Arnold, K. et al., Cornelsen, ISBN: 978-3-06-011179-4