

Manuskript zur Vorlesung

Allgemeine und Anorganische Chemie für PhysikerInnen

© Werner Thiel

1. Ausgabe 1999, für Fehler im Skript wird keine Haftung übernommen

Inhaltsverzeichnis

0. Einleitung	4
1. Atombau	5
1.1. Was ist ein Atom (Modellvorstellungen) ?	5
1.2. Aufbau der Atome	6
1.3. Definition des Elementbegriffs aus dem Atombegriff	7
1.4. Exkurs: Radioaktivität	8
1.5. Der Aufbau der Elektronenhülle	10
1.5.1. Rutherford'sches Planetenmodell	10
1.5.2. Wasserstoff-Spektren	11
1.5.3. Das Bohr'sche Atommodell	11
1.5.4. Das erweiterte Bohr'sche Atommodell	12
1.5.5. Die Auffüllung der Orbitale	12
1.5.6. Das wellenmechanische Atommodell	13
1.6. Elementeigenschaften als Funktion der Elektronenzahl, das Periodensystem der Elemente	17
1.7. Periodische Eigenschaften der Elemente	20
1.7.1. Atom-/Ionenradien	20
1.7.2. Ionisierungsenergien ΔG_I	21
1.7.3. Elektronenaffinität E_A	22
1.7.4. Elektronegativität χ	22
1.7.5. chemische Härte (η) und Weichheit ($1/\eta$)	22
1.7.6. Polarisierbarkeit	22
2. Moleküle	23
2.1. Die Elektronenpaarbindung (kovalente Bindung)	23
2.1.1. Atomorbitaltheorie	23
2.1.2. VSEPR-Theorie (Valence Shell Electron Pair Repulsion)	24
2.1.3. Hybridisierung	25
2.2. Exkurs: Molekülsymmetrie	26

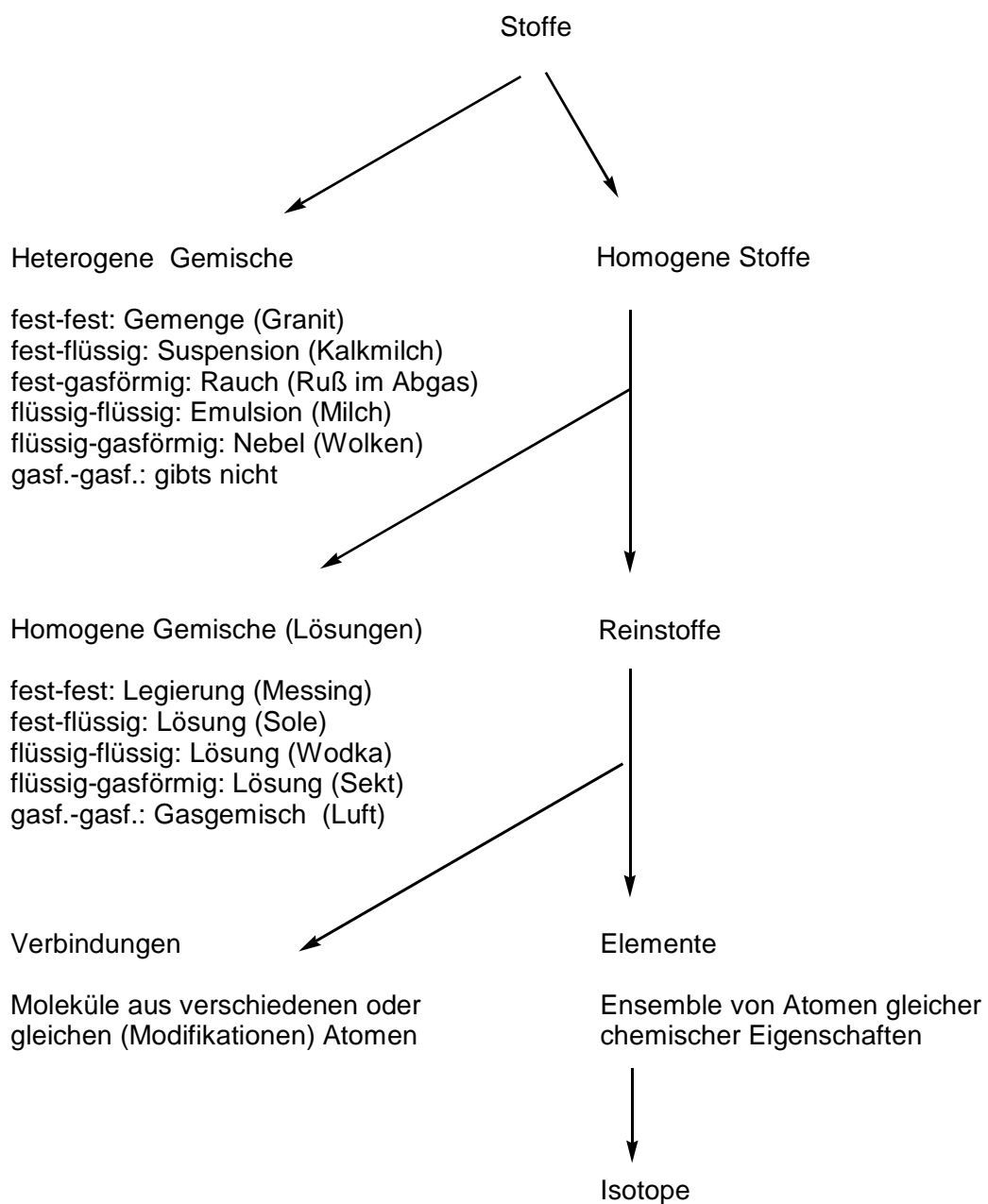
2.3. Molekülorbitaltheorie	27
2.4. Metalle	30
2.4.1. Gittertypen von Metallen	32
2.4.2. Legierungen	33
2.5. Ionische Verbindungen	33
2.5.1. Typische Gitterstrukturen von Salzen des Typs AB	34
2.5.2. Typische Gitterstrukturen von Salzen des Typs AB ₂ oder A ₂ B	35
2.5.3. Typische Gitterstrukturen von Salzen des Typs ABC ₃	36
2.6. Berechnung der Thermodynamik einer chemischen Reaktion	36
3. Chemische Reaktionen	37
3.1. Grundlagen	37
3.2. Stöchiometrisches Rechnen	37
3.3. Die Thermodynamik chemischer Reaktionen	39
3.4. Die Kinetik chemischer Reaktionen	39
3.5 Das chemische Gleichgewicht	41
3.6. Das Löslichkeitsprodukt, Löslichkeiten von Salzen in Wasser	42
3.7. Säuren und Basen	44
3.7.1. Brønsted-Säuren und Basen	44
3.7.1.1. <i>Korrespondierende Säuren und Basen</i>	45
3.7.1.2. <i>Acidität bzw. Basizität einer wässriger Lösungen</i>	45
3.7.1.3. <i>Pufferlösungen</i>	47
3.7.1.4. <i>Säure-Base-Indikatoren</i>	48
3.7.1.6. <i>Neutralisation</i>	48
3.7.2. Lewis-Säuren und –Basen	49
3.8. Komplexchemie	50
3.9. Oxidation und Reduktion	53

0. Einleitung

Die Chemie beschäftigt sich mit den Eigenschaften von Stoffen / Verbindungen:

- physikalische Eigenschaften bzw. Materialeigenschaften
- toxikologische Eigenschaften, Umweltverhalten
- Verhalten von Stoffen gegenüber anderen Stoffen, chemische Reaktionen
- Beweglichkeit von Stoffen in der Umwelt, Transportphänomene, Stoffdynamik

Stoffhierarchie:



1. Atombau

1.1. Was ist ein Atom (Modellvorstellungen)?

Antike: Atome sind die *kleinste, unteilbare Bausteine der Welt* (Demokrit, 5. Jhd. v. Chr.). Dies ist keine schlechte Definition. Sie ist jedoch mit einem *falschen Elementbegriff* (Feuer, Erde, Wasser Luft) verknüpft.

Neuzeit: Einführung eines *neuen Atom- und Elementverständnisses* durch Dalton (18. Jhd.):

Gesetz von den festen Massenverhältnissen: Elemente verbinden sich nur in festen Massenverhältnissen, z. B. Hg, S immer im Verhältnis 200:32 (beide Stoffe waren damals bereits als Elemente erkannt).

1. *Gesetz von der Erhaltung der Masse*: Läßt man beispielsweise Hg und S in einem Reaktionsgefäß, das sich auf einer Waage befindet, *unter Luftabschluß* (Käseglocke) miteinander reagieren, so bemerkt man *weder eine Gewichtszu- noch -abnahme*.

Gesetz von den vielfachen Massenverhältnissen: Gehen zwei Elemente A und B mehrere Verbindungen ein, so stehen die Massen von A, die sich mit der selben Masse B verbinden immer im Verhältnis ganzer Zahlen, z. B. FeS und FeS₂.

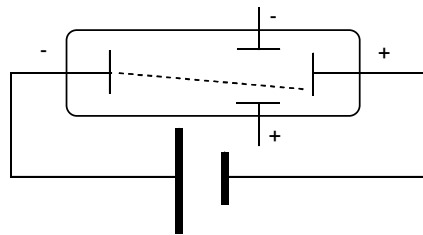
Daraus folgt:

1. Jedes *Element besteht aus Atomen* (kleinste Einheit). Diese sind *unzerstörbar und können aus Verbindungen wiedergewonnen werden*.
2. *Alle Atome* eines Elements sind *gleichartig* und haben die *gleiche Größe und Masse* (s. u. Isotope)
3. Die Bildung von *Verbindungen* erfolgt *atomweise*, es verbinden sich zwei oder mehrere Atome.
4. Die kleinste Einheit einer Verbindung ist ein Molekül.

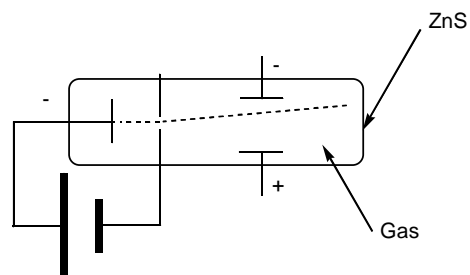
1.2. Aufbau der Atome

Am Anfang des 20. Jahrhunderts werden nach und nach die Elementarteilchen, aus denen sich die Atome aufbauen entdeckt.

Elektronen: 1897 Thomson, *Bestimmung von e/m* , 1909 Millikan, *Kathodenstrahlexperiment*: Elektronen sind *negativ geladene Teilchen* mit der Masse $m_e = 9.11 \cdot 10^{-31}$ kg und der Ladung $-1.602 \cdot 10^{-19}$ C.

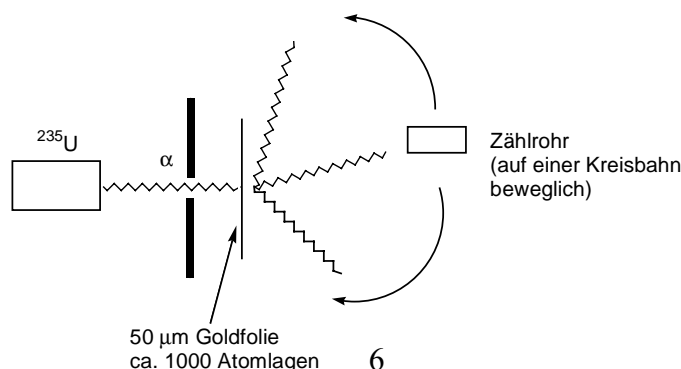


Protonen: 1906 Thomson, *Kanalstrahlexperiment* mit unterschiedlichen Gasfüllungen: Thomson beobachtete die *größte Ablenkung* des Teilchenstrahls (d. h. die kleinste Masse) bei einer *Wasserstofffüllung*. Er berechnete folgende Größen für Protonen: Masse $m_p = 1.6725 \cdot 10^{-27}$ kg (ca. 1838 mal die Masse des Elektrons), Ladung $= +1.602 \cdot 10^{-19}$ C.



Neutronen: wurden bereits früher von Rutherford postuliert, 1932 gelang Chadwick der Nachweis durch *Beschuß von Li, Be, B mit α -Strahlen (^4He -Kernen)*: $^9\text{Be} + ^4\text{He} \rightarrow ^{12}\text{C} + ^1_0\text{n}$. Die *Neutronenmasse* beträgt $m_N = 1.6749 \cdot 10^{-27}$ kg. Dies entspricht ungefähr m_p .

Atomaufbau: 1911, Rutherford, *Streuung von α -Teilchen* (He-Kerne) an einer Goldfolie.



Ca. 0.01 % der α -Teilchen werden *reflektiert*, nur *wenige gestreut*, die meisten passieren die Goldfolie unbeeinflusst. Das bedeutet, daß *Atome* (zumindest Goldatome) einen *positiv geladenen Kern aus Protonen und Neutronen* besitzen. Um diesen Kern existiert eine *negativ geladene Hülle aus Elektronen*. Der *Kerndurchmesser* beträgt ca. 10^{-14} m.

1.3. Definition des Elementbegriffs aus dem Atombegriff

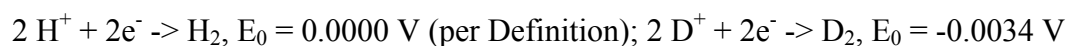
Alle *Atome eines Elements* besitzen die *gleiche Anzahl Protonen* und damit auch die gleiche Elektronenzahl. Deshalb können die Elemente nach *steigender Kernladungszahl Z* (Nachweis der Kernladungszahl über die Röntgenspektren der Elemente, siehe unten) geordnet werden.

Man unterscheidet:

Isotope sind Atome eines Elements mit *unterschiedlicher Neutronenzahl* (d. h. unterschiedlicher Atommasse; z. B. ^1H , ^2H , ^3H , ^{12}C , ^{13}C). Es existieren nur wenige Reinelemente, d. h. Elemente mit nur einem stabilen Isotop (z. B. Fluor: ^{19}F).

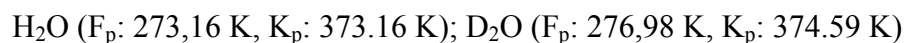
Isotope können getrennt werden aufgrund der:

a) unterschiedlichen chemischen Reaktivität (*Isotopeneffekt*), die verschiedene Isotope in Molekülen induzieren. Beispiel: Elektrolyse von Wasser (E_0 = elektrochemisches Potential, s. u.)



Demnach wird D_2O bei der Elektrolyse eines $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ -Gemisches *angereichert*.

b) unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften, die verschiedene Isotope in Molekülen induzieren. Beispiel: Destillation von Wasser



Beispiel: Gasdiffusion, Thermodiffusion (Trennung von ^{235}U , ^{238}U , ^{239}U als UF_6).

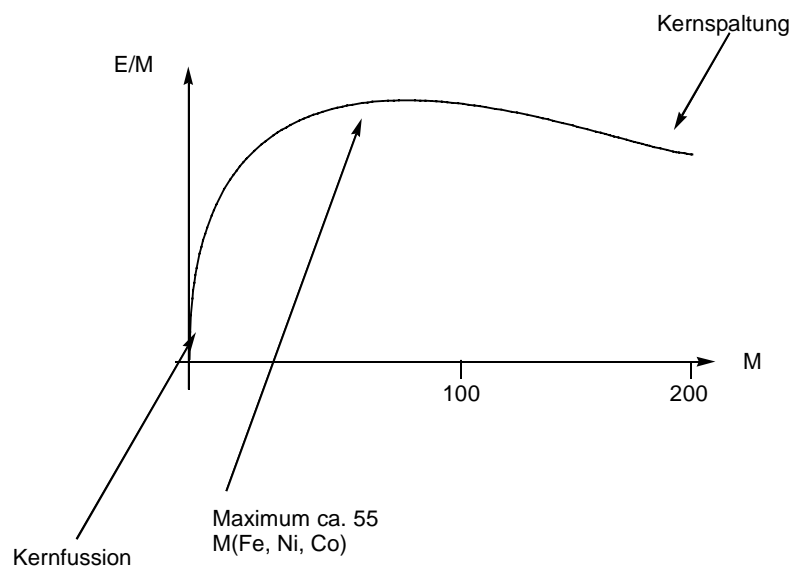
Isobare sind Atome mit „gleichem“ Atomgewicht aber unterschiedlicher Kernladung. Beispiel: $^{40}_{18}\text{Ar}$, $^{40}_{19}\text{K}$, $^{40}_{20}\text{Ca}$.

Isochrome sind Atome mit gleicher Neutronenzahl: z.B. $^{13}_6\text{C}$ und $^{14}_7\text{N}$.

1.4. Exkurs: Radioaktivität

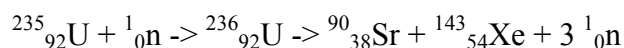
Der sogenannte *Massendefekt* stabilisiert Atomkerne, trotz der starken *gegenseitigen Abstoßung der Protonen*. Beispiel:

${}^4_2\text{He}$ -Kerne (Masse = 4.0015 atomic mass units) bestehen aus je 2 Protonen und Neutronen. Die Summe der Massen von 2 Protonen und 2 Neutronen beträgt $2 \times 1.0073 \text{ a.m.u.} + 2 \times 1.0087 \text{ a.m.u.} = 4.0320 \text{ a.m.u.}$. Die Differenz (Massendefekt) $\Delta M = 0.0305 \text{ a.m.u.}$ ist mit der Energie, die bei der Bildung eines He-Kernes aus 2 Protonen und 2 Neutronen frei wird über die Gleichung $E = mc^2$ verknüpft. Es ergeben sich folgende Werte: $E = 28,5 \text{ MeV} = 2,745 \cdot 10^{12} \text{ J/mol}$.



Durch *Auftragung des relativen Massendefekts E/M gegen M* (Atommasse) erhält man eine Kurve, die die stabilsten Kerne anzeigt. Demnach liefert die *Kernfusion bei besonders leichten Elementen* sehr viel Energie und die *Kernspaltung ist bei besonders schweren Elementen* bevorzugt.

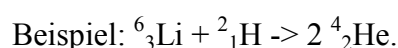
Kernspaltung: entdeckt 1938 von Otto Hahn, Lise Meitner und Fritz Straßmann durch den *Beschuß von schweren Isotopen* (z. B. ${}^{235}\text{U}$) mit Neutronen.



Es entstehen *eine Vielzahl von Spaltprodukten*. Diese weisen *bevorzugt Massen* um $M = 95$ sowie $M = 138$ auf.

Die Spaltung von $1 \text{ kg } {}^{235}\text{U}$ setzt ca. $1.6 \cdot 10^{10} \text{ J}$ frei, der Massenverlust beträgt etwa 0.7 g .

Kernfusion: Verschmelzen leichter Atomkerne unter hohem Druck und hoher Temperatur.



Radioaktivität nennt man den spontanen Zerfall von Atomkernen.

Gründe die Instabilität von Atomkernen:

- 1) *zu hohe Kernmasse*. Dies führt zu α -Zerfall (Freisetzung von ${}^4_2\text{He}$ -Kernen)
- 2) *Neutronenüberschuß*. Dies führt zu β -Zerfall (${}^1_0\text{n} \rightarrow {}^1_1\text{p} + \text{e}^-$, Freisetzung von Elektronen, β^-)
- 3) *Protonenüberschuß*. Dies führt entweder zu *Positronen-Strahlung* (Freisetzung von Positronen β^+ , bevorzugt bei leichteren Kernen) oder zu *K-Einfang* (Elektron einer inneren K-Schale stürzt in den Kern; bevorzugt bei schwereren Kernen).

Es existieren 3 *natürliche radioaktive Zerfallsreihen* (ausgehend von natürlich vorkommenden Radionukliden):

- 1) Thorium-Reihe: ${}^{232}_{90}\text{Th}$ ($t_{1/2} = 1.4 \cdot 10^{10}$ a) \rightarrow ${}^{208}_{82}\text{Pb}$
- 2) Uran-Reihe (Actinium-Reihe): ${}^{235}_{92}\text{U}$ ($t_{1/2} = 7.1 \cdot 10^8$ a) \rightarrow ${}^{207}_{82}\text{Pb}$
- 3) Uran-Reihe: ${}^{238}_{92}\text{U}$ ($t_{1/2} = 4.5 \cdot 10^9$ a) \rightarrow ${}^{206}_{82}\text{Pb}$

Bei allen anderen denkbaren Zerfallsreihen sind die Halbwertszeiten der beteiligten Nuklide (Atomkerne) so kurz, daß die Vorräte dieser Nuklide im Verlauf der Erdgeschichte verbraucht wurden.

Wiederaufarbeitung: Beim *radioaktiven Zerfall und bei der Kernspaltung* entstehen *neue Kerne mit völlig unterschiedlichen chemischen und physikalischen (Halbwertszeit) Eigenschaften* (z. T. Gase: Ra, Xe), die wiederum radioaktiv sein können. Die *Abtrennung* dieser Stoffe (z. B. aus einem Kernbrennstoff) kann nur über sehr *komplizierte, chemische Verfahren* erfolgen (Wiederaufarbeitung). Nicht *verwertbare, radioaktive Spaltprodukte* müssen irgendwo *sicher gelagert* werden, bis ihre Radioaktivität auf ein sehr geringes Maß abgeklungen ist.

Die Halbwertszeit beim radioaktiven Zerfall ist derjenige Zeitraum in dem die *Hälfte aller vorliegenden Kerne zerfallen* ist. Das folgende Geschwindigkeitsgesetz *gilt auch für unimolekulare Reaktionen (A → B)* in der Chemie.

$-dN/dt = \lambda \cdot N$ mit λ = Zerfallskonstante, d. h. die Zerfallsgeschwindigkeit (Wahrscheinlichkeit des Zerfalls eines Atoms) ist konstant (s. u.), N = Teilchenzahl des zerfallenden Nuklids.

Daraus folgt: $dN/N = -\lambda \cdot dt$ und nach Integration ergibt sich: $\ln(N) = -\lambda \cdot t + \ln(N_0)$; d. h. $\ln(N/N_0) = -\lambda \cdot t$ und $N/N_0 = e^{-\lambda \cdot t}$; $N = N_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t}$.

Man definiert: zur Zeit $t = t_{1/2}$ ist $N = N_0/2$ d. h. $\ln(N_0/2 \cdot N_0) = -\lambda \cdot t_{1/2}$ d. h. $\ln(2) = \lambda \cdot t_{1/2}$,

woraus folgt: $t_{1/2} = 0.693/\lambda$.

$t_{1/2}$ und damit auch λ sind *nicht konstant* . Die Halbwertszeit nimmt bei sehr hohen Temperaturen ab (therm. Anregung), bei sehr hohen Kerngeschwindigkeiten zu (Relativitätstheorie) und sie ist schwach abhängig von der chemischen Umgebung. Eine Anwendung der Halbwertszeit liegt in der Altersbestimmung natürlicher Proben (z. B. ^{14}C -Methode).

1.5. Der Aufbau der Elektronenhülle

Über die *Kernladungszahl* (Protonenzahl) ist die *Zahl der Elektronen eines Elements* definiert. Sie *bestimmt die chemischen Eigenschaften eines Atoms* oder Ions. Seit dem ausgehenden 19. Jahrhundert wurden verschiedene Modelle zur Beschreibung des Aufbaus der Elektronenhülle entwickelt.

1.5.1. Rutherford'sches Planetenmodell

Hierbei *umkreisen die Elektronen den Kern* wie Planeten die Sonne. Ein grundlegendes Problem dieses Modells ist sein *Widerspruch zur Elektrodynamik* . Demnach müssen bewegte Ladungen Energie abstrahlen. Man postulierte deshalb ohne nähere Begründung, daß sich die *Elektronen strahlungsfrei bewegen* .

Ein weiteres Problem des Planetenmodells ist folgendes: wenn die Elektronen eine diffuse Hülle um den Atomkern bilden, dann lassen sich die Spektren des Wasserstoff nicht erklären.

1.5.2. Wasserstoff-Spektren

Wasserstoff-Spektren sind die *zu beobachtende Strahlung bei elektrischen Entladungen im Wasserstoffgas*. Dabei entstehen H-Atome, die die Strahlung aussenden. Man beobachtet *keine kontinuierliche Strahlung, sondern scharfe Linien*, die man in fünf „Serien“ einteilen kann (nach Entdeckern benannt) und deren Emissionsfrequenzen sich nach folgenden Formeln berechnen lassen:

- a) Lyman-Serie (UV): $\nu = R \cdot (1/1^2 - 1/n^2)$; $n = 2, 3, 4, 5, \dots$
- b) Balmer-Serie (sichtbares Licht): $\nu = R \cdot (1/2^2 - 1/n^2)$; $n = 3, 4, 5, 6, \dots$
- c) Paschen-Serie (IR): $\nu = R \cdot (1/3^2 - 1/n^2)$; $n = 4, 5, 6, 7, \dots$
- d) Brackett-Serie (IR): $\nu = R \cdot (1/4^2 - 1/n^2)$; $n = 5, 6, 7, 8, \dots$
- e) Pfund-Serie (IR): $\nu = R \cdot (1/5^2 - 1/n^2)$; $n = 6, 7, 8, 9, \dots$

Allgemein: $\nu = R \cdot (1/n_1^2 - 1/n_2^2)$; $n_2 = n_1 + 1, n_1 + 2, n_1 + 3$; $R = \text{Rydbergkonstante} = 3.29 \cdot 10^{15} \text{ Hz}$

1.5.3. Das Bohr'sche Atommodell

Die *Elektronen bewegen sich auf bestimmten Kreisbahnen* um den Kern. Für eine stabile Bahn gilt, daß die elektrostatische Anziehung genauso groß wie die Fliehkraft sein muß, die durch die Kreisbewegung induziert wird.

$$Z \cdot e_0 \cdot e_0 / r^2 = m_0 \cdot v^2 / r$$

Plank postulierte, daß Energien nur als *ganzzahlige Vielfache einer kleinsten Energie (Quant)* übertragen werden. D.h. der Drehimpuls des Elektrons auf einer Kreisbahn (!) ist ein Vielfaches eines kleinsten Impulses.

$$m_0 \cdot v \cdot r = n \cdot h / 2\pi \quad (h = \text{Planck-Konstante: } 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s})$$

Für den Radius einer Kreisbahn gilt also:

$r = (n^2 \cdot h^2) / (4 \cdot \pi^2 \cdot m_0 \cdot Z \cdot e_0^2)$; n wird als *Hauptquantenzahl* bezeichnet. Sie beschreibt eine Art Kugelschale (Bahn, *Orbital*) auf der sich das Elektron bewegt.

Vorteile dieses neuen Modells:

- 1) *Auf diesen Bahnen (Schalen !!!) verlieren Elektronen keine Energie*. Für den Sprung auf eine kernfernere Bahn wird eine diskrete Energie benötigt, beim Sprung auf eine innere Bahn wird eine bestimmte Energie frei.
- 2) Daraus lassen sich die *Spektren von Atomen mit genau einem Elektron exakt berechnen*, u. a. die des Wasserstoffatoms, leider nicht Spektren von Teilchen mit mehr als einem Elektron.

Röntgenspektren (Mosley 1913):

Aus Röntgenspektren lassen sich die *chemischen Elemente nach steigender Kernladungszahl ordnen*. Man beschießt dabei eine Anode aus einem bestimmten Element (Metall) mit Elektronen. Es werden *Elektronen aus der innersten Schale herausgeschlagen*. Diese Schale wird durch *Elektronen aus der nächst höheren Schale wieder aufgefüllt*. Dabei wird eine *scharfbandige Röntgenstrahlung* frei. Für die Frequenz dieser Röntgenstrahlung gilt:

$$\nu = (c \cdot 3 \cdot R / 4 \cdot \lambda) (Z-1)$$

D. h. die Auftragung von $(1/\lambda)^{1/2}$ gegen Z ergibt eine Gerade

1.5.4. Das erweiterte Bohr'sche Atommodell

Bei *Systemen mit mehr als einem Elektron* treten *Wechselwirkungen* auf, die mit dem Bohr'schen Modell nicht mehr beschrieben werden können. Man beobachtet eine *Vielzahl neuer Übergänge*. Die Lösung dieses Problems liegt in der Einführung von 3 weiteren Quantenzahlen:

- *Nebenquantenzahl l* (Bahndrehimpulsquantenzahl, Sommerfeld)

Für l gilt: $0 \leq l \leq n-1$ (n = Hauptquantenzahl)

l definiert die Bahngeometrie (*Orbitalgestalt*): l = 0, s-Orbital; l = 1, p-Orbital; l = 2, d-Orbital; danach folgen f-, g-, h-Orbital usw.

Elektronenübergänge sind nur für $\Delta l = \pm 1$ erlaubt (sog. *Auswahlregeln*).

- *Magnetquantenzahl m* (Zeeman)

m kann nur bei *Elektronenübergängen in magnetischen Feldern* beobachtet werden.

Für m gilt: $-l \leq m \leq +l$

m definiert die *Orientierung der Orbitale im Raum*. Für l = 0 gilt m = 0, d. h. es ist nur eine räumliche Orientierung möglich. D. h. *s-Orbitale haben Kugelgestalt*

- *Spinquantenzahl s*:

s beschreibt den Eigendrehimpuls des Elektrons und kann die Werte $\pm 1/2$ einnehmen.

Der *Zustand eines bestimmten Elektrons* in einem Atom wird durch 4 *Quantenzahlen festgelegt*.

1.5.5. Die Auffüllung der Orbitale

Die Auffüllung der Orbitale *beginnt bei der Schale mit der niedrigsten Energie*.

Pauli-Prinzip:

In einem Mehrelektronensystem (Atom) müssen sich alle *Elektronen in mindestens einer Quantenzahl unterscheiden*. D. h. in *einem Orbital* (n, l, m) können *maximal 2 Elektronen* Platz finden, die sich dann durch ihre Spinquantenzahl s unterscheiden. *Auf der n-ten-Schale haben maximal $2n^2$ Elektronen Platz*

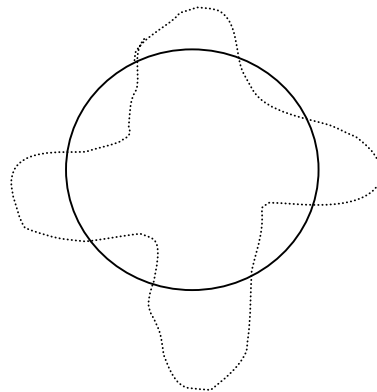
1.5.6 Das wellenmechanische Atommodell

Elektronen besitzen sowohl Teilchen- als auch Wellencharakter

DeBroglie: $\lambda = h/m \cdot v$ (v = Geschwindigkeit des Teilchens)

Eine *Schale ist nur dann stabil*, wenn das Elektron auf ihr eine *stehende Welle* ausbilden kann. Daraus ergibt sich folgende Gleichung:

$$2 \cdot r \cdot \pi = n \cdot \lambda; \text{ d. h. (s. o.) } m_0 \cdot v \cdot r = n \cdot h / 2 \cdot \pi$$



Schrödinger stellte dann den Zusammenhang zwischen der Amplitude Ψ einer Materiewelle, der Geschwindigkeit, der Zeit, und den Raumkoordinaten her (hier ohne math. Ableitung):

$$\Delta \Psi + (8 \cdot \pi^2 \cdot m_0 / h^2) \cdot (E_{ges} - E_{pot}) \cdot \Psi = 0 ;$$

Δ = Laplaceoperator (2. Ableitung in alle Raumrichtungen)

Gesucht sind also die Lösungen dieser Gleichung, d. h. eine Beschreibung für die Amplitude Ψ einer Materiewelle. Diese Lösungen sind wiederum Funktionen. Bei der *Lösung der Gleichung für das H-Atom* (und nur dafür geht es ohne die Einführung von Näherungen), erhält man wiederum *3 Quantenzahlen*.

Die Schrödinger-Gleichung kann man einfach für eine eindimensionale Welle lösen (*Teilchen im Kasten* der Länge L):

Da stehende Wellen ausgebildet werden müssen (vgl. Gitarrensaite) sind nur bestimmte Wellenlängen erlaubt. Es gilt: $\lambda = 2L/n$ (λ = Wellenlänge, L = Kastenlänge)

Die Wellenfunktionen haben eine Sinus-Form (Stetigkeit): $\Psi = \sin(2\pi x / \lambda) = \sin(n\pi x / L)$

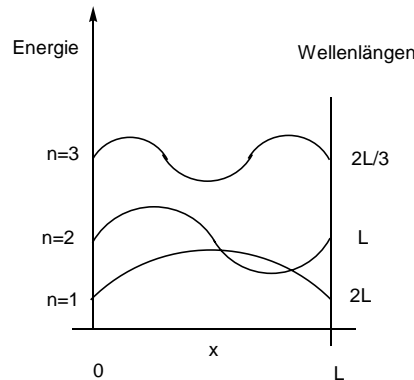
Nach de Broglie ist die Wellenlänge eines Teilchens mit seinem Impuls verbunden:

$$\lambda = h/m \cdot v = h/p; \text{ daraus folgt } p = h/\lambda = h \cdot n/2L$$

Für die Energie eines Teilchens gilt:

$E = p^2/2m = n^2 \cdot h^2/8m \cdot L^2$ ($n = 1,2,3..$). Dies sind die einzigen erlaubten Energien des Teilchens.

Beachtenswert: das niedrigste Niveau hat innerhalb des Kastens keinen Knoten (Änderung des Vorzeichens). Mit jeder Erhöhung von n um 1 erhöht sich die Anzahl der Knoten um 1



Aus der Lösung eines analogen Ansatzes für ein dreidimensionales System (Schrödinger-Gleichung) ergibt sich die Energie der Schalen (Orbitale) für ein Eielektronensystem, sie ist nur abhängig von n , der Hauptquantenzahl:

$$E = -(Z^2 m_e e^4 / 32 \pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2) (1/n^2) \quad e = \text{Elementarladung, } m_e = \text{Masse des Elektrons, } \epsilon_0 = \text{Dielektrizitätskonstante des Vakuums, } \hbar = h/2\pi.$$

Demnach steigt (wird immer positiver) die Energie der Schalen mit $1/n^2$ (d. h. sie liegen mit steigendem n immer näher zusammen). Der Nullpunkt ist die Ionisierungsbarriere, d. h. die Energie, die nötig ist, um das Elektron vollständig aus der Anziehungskraft eines Kerns der Ladung Z zu entfernen.

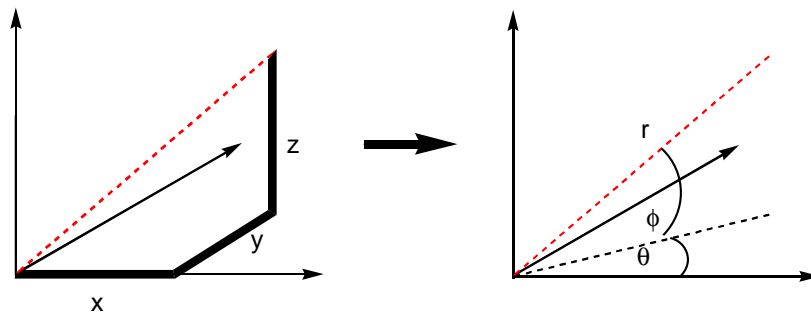
Aus der Lösung der Schrödinger-Gleichung für ein eindimensionales System (Teilchen im Kasten) ergibt sich eine Quantenzahl. Für ein dreidimensionales System (kartesisches Koordinaten x, y, z) erhält man drei äquivalente Quantenzahlen n . Daraus ergeben sich folgende Probleme:

- 1) in einem kartesischen Koordinatensystem ist die mathematische Behandlung schwierig.
- 2) eigentlich interessiert v. a. die Radialverteilung der Elektronendichte um den Atomkern, also in welchem Abstand vom Kern besteht welche Elektronendichte. Diese Beschreibung liefert ein kartesisches Koordinatensystem nicht.

Als Lösung bietet sich der Übergang von kartesischen zu Kugelkoordinaten an:

Man transformiert $x, y, z \rightarrow r, \theta, \phi$ (Abstand vom Kern, 2 Richtungen).

Löst man die Schrödinger-Gleichung in einem Kugelkoordinatensystem ergeben sich wiederum *drei neue Quantenzahlen*, eine für den Radius (n) und zwei für die Orientierung (l, m) im Raum. Diese sind nun nicht mehr äquivalent.



Eine mathematische Vereinfachung ergibt sich dadurch, daß die aus diesem Verfahren resultierenden Lösungen der Schrödinger-Gleichung (Wellenfunktionen) $\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)$ als Produkt eines Radialteils $R_{n,l}(r)$, der die Elektronenverteilung als Funktion des Abstandes r vom Atomkern beschreibt, und einen richtungsabhängigen Teil $Y_{l,m}(\theta, \phi)$, welcher eine Funktion der Winkelkoordinaten θ und ϕ ist, geschrieben werden können.

$$\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \cdot Y_{l,m}(\theta, \phi)$$

Der radiale Anteil der Wellenfunktionen $R_{n,l}(r)$ ist eine Funktion der Quantenzahlen n und l :

$R_{n,l}(r) = f(r) \cdot (Z/a_0)^{3/2} \cdot e^{-\rho/2}$ $a_0 = \text{Bohr'scher Radius (54 pm)}$ und $\rho = 2 \cdot Z \cdot r / n \cdot a_0$, Z ist die *Kernladungszahl*, n ist die *Hauptquantenzahl*. Sie kann folgende Werte einnehmen: $n = 1, 2, 3$ usw.

Für $f(r)$ existieren verschiedene Lösungen in Abhängigkeit von n und l

n	l	f(r)
1	0	2
2	0	$(1/2\sqrt{2})(2-\rho)$
2	1	$(1/2\sqrt{6})\rho$
3	0	$(1/9\sqrt{3})(6-6\rho+\rho^2)$
3	1	$(1/9\sqrt{6})(4-\rho)\rho$
3	2	$(1/9\sqrt{30})\rho^2$

Der richtungsabhängige Anteil $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ der Wellenfunktionen ist eine Funktion der Quantenzahlen l und m :

$Y_{l,m}(\theta, \phi) = (1/4\pi)^{1/2} y(\theta, \phi)$ wobei für $y(\theta, \phi)$ gilt:

l	m	$y(\theta, \phi)$
0	0	1
1	0	$(3)^{1/2} \cos\theta$
1	± 1	$-(\pm(3/2)^{1/2} \sin\theta e^{\pm i\theta})$
2	0	$(5/4)^{1/2} (3\cos\theta - 1)$
2	± 1	-
		$(\pm(15/4)^{1/2} (3/2)^{1/2} \cos\theta \sin\theta e^{\pm i\theta})$
2	± 2	$(15/8)^{1/2} \sin^2\theta e^{\pm 2i\theta}$

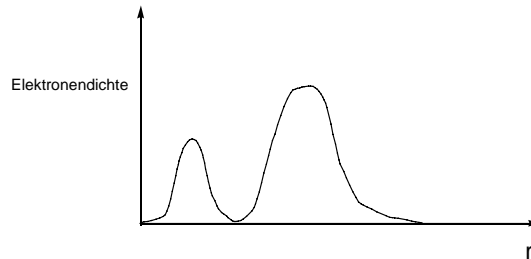
Die Wellenfunktionen $\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)$ können sowohl negative als auch positive Werte annehmen. Damit können sie nicht geeignet sein, beispielsweise eine Elektronenverteilung in einem Orbital zu beschreiben (es gibt keine negativen Elektronendichten !!). Hierzu dient das Quadrat von $\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)$. $\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)^2$ entspricht der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons an einem durch r, θ und ϕ definierten Ort.

Aus den Wellenfunktionen lassen sich sehr einfach qualitative Eigenschaften von Orbitalen ableiten, hier einige Beispiele:

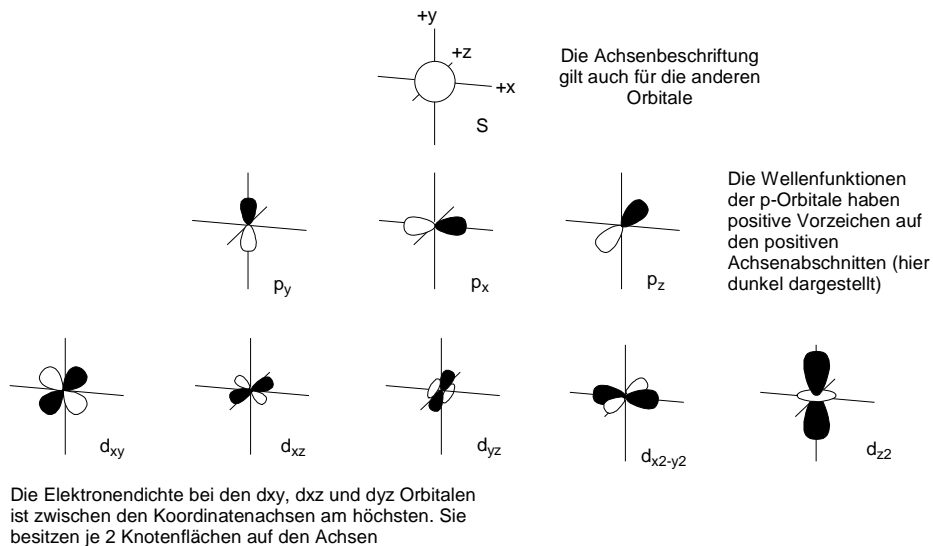
- 1) Alle Wellenfunktionen $\Psi_{n,0,0}(r, \theta, \phi)$ ($l = 0$, damit ist auch $m = 0$, s.o.) haben keinen Radialanteil, d. h. sie sind kugelsymmetrisch. Daraus ergeben sich kugel- ($n = 1$) bzw. zwiebelschalenförmige ($n > 1$) s-Orbitale.
- 2) $R_{2,0}$ ist proportional zu $2-\rho$ wobei ρ proportional zu r ist. Für $\rho = 2$ gilt $R_{2,0} = 0$, d. h. das Orbital (Aufenthaltswahrscheinlichkeit Ψ^2 des Elektrons in $\Psi_{2,0,0}$) ist für $r = 2a_0/Z$ gleich Null. Das bedeutet, daß das Orbital an diesem Kernabstand eine radiale Knotenfläche hat.
- 3) $R_{3,0}$ hat zwei radiale Knoten, die sich aus der Lösung der Gleichung: $(6-6\rho+\rho^2) = 0$ ergeben.
- 4) Alle Wellenfunktionen mit $l = 0$ haben am Kernort ($\rho = 0$) einen endlichen Wert. Alle anderen Wellenfunktionen haben dort den Wert 0.

Knotenflächen

Mit jeder Erhöhung einer der Quantenzahlen n und l um den Wert 1 nimmt die Zahl der Knotenflächen um 1 zu. Knotenflächen entsprechen einem Vorzeichenwechsel von $\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)$ bzw. einem Nullpunkt von $\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)^2$. Beispiel: die Radialverteilung eines 2s-Orbitals ($n = 2, l = 0$).



Die Art der Orbitaldarstellung, die der Chemiker benützt:



1.6. Elementeigenschaften als Funktion der Elektronenzahl, das Periodensystem der Elemente

In der Neuzeit wurde der griechische Elementbegriff langsam abgewandelt. Man erkannte, daß Elemente Stoffe sind, die sich nicht aus anderen Stoffen aufbauen. Von der Antike bis zum *Ende des 18 Jahrhunderts* waren *ca. 12 Elemente bekannt*: u. a. Eisen, Silber, Gold, Arsen, Antimon, Schwefel, Quecksilber, Kupfer, Blei, Zinn. Ab 1750 erfolgte mit dem Aufbau der Chemie als Wissenschaft (vorher: Alchimie) die rasche Entdeckung neuer Elemente: Sauerstoff (Säurebildner), Stickstoff (erstickt Flammen), Chlor, etc. Bis ca. 1850 waren 50-60 Elemente bekannt die z. T. *ähnliche chemische und physikalische Eigenschaften* aufwiesen.

So setzen sich Sauerstoff und Schwefel mit Quecksilber zu HgO bzw. HgS um, Chlor, Brom und Iod reagieren zu HgCl₂, HgBr₂, HgI₂. Man kannte die Halogene (Salzbildner) Fluor (Gas), Chlor (Gas), Brom (flüssig), Jod (fest) als Elemente mit niedrigen Schmelz- bzw. Siedepunkten. Daraus ergab sich eine grobe *Einteilung der Elemente in Gruppen mit gleichen chemischen Eigenschaften*.

1869 etablierten Mendelejew und Mayer unabhängig voneinander das uns heute bekannte *Periodensystem der Elemente*. Bestätigt wurde es durch die *ziemlich exakte Vorhersage von Eigenschaften damals noch unbekannter Elemente* (Lücken im PSE) wie z. B. des Germaniums. Dies initiierte eine intensive Suche nach neuen Elementen, um die verbleibenden Lücken zu schließen. Bis 1900 waren fast alle Elemente bekannt.

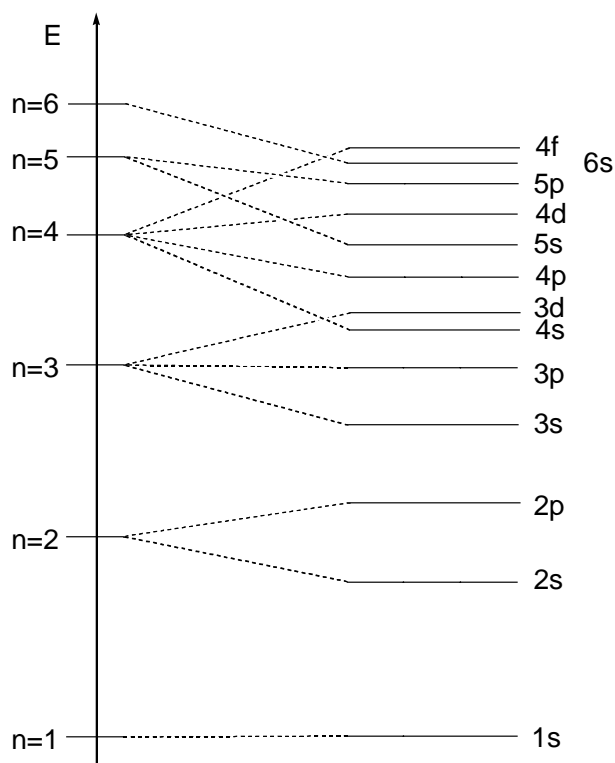
Das PSE ist in Spalten (*Gruppen*, Elemente mit ähnlichen chemischen Eigenschaften) und Reihen (*Perioden*) eingeteilt. Die Kernladung und damit die *Elektronenkonfiguration eines Elements bestimmt seinen Platz im PSE*.

Für die Beschreibung der Elektronenkonfiguration gibt es eine bestimmte Notation. Dies sollen die folgenden Beispiele verdeutlichen:

- H ($1s^1$), d. h. ein Wasserstoffatom (im Grundzustand = energetisch günstigster Zustand) besitzt ein Elektron, das im 1s-Orbital sitzt.
- Li ($1s^2, 2s^1$), d. h. ein Lithiumatom (im Grundzustand) besitzt zwei Elektronen im 1s-Orbital (damit ist dieses gefüllt) und ein Elektron im 2s-Orbital.
- Na ($1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^1$), K ($1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^1$), usw.

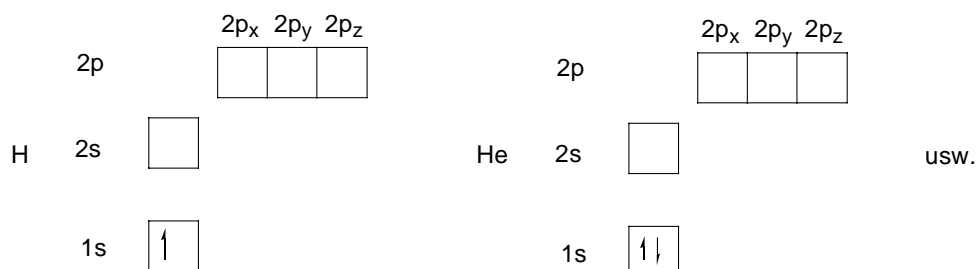
Die Elektronen werden in möglichst niedrig liegende Orbitale eingefüllt. In kursiver Schrift sind die sogenannten Valenzorbitalkonfigurationen angegeben, die die chemischen Eigenschaften der Elemente bestimmen. Man erkennt, daß H, Li, Na und K jeweils ein einzelnes Elektron in einem s-Orbital besitzen. Damit ist zu erwarten, daß diese Elemente eine gewisse Ähnlichkeit in ihrem, chemischen Verhalten aufweisen sollten.

Mit zunehmender Hauptquantenzahl n steigt die Energie der Orbitale



Für die *Auffüllung der Orbitale mit Elektronen* gelten folgende Regeln:

1. 1. *Pauli-Prinzip*: jedes Orbital kann nur von maximal 2 Elektronen besetzt werden. Damit unterscheiden sich diese beiden Elektronen zumindest in der Spinqantenzahl s .
2. 2. Die Orbitale werden nach steigender Energie aufgefüllt.
3. *Hund'sche Regel*: bei Orbitalen gleicher Energie (sogenannte entartete Orbitale) werden diese jeweils erst einfach besetzt. Beispiele:



4. *Energetisch besonders günstig sind leere, halbvolle und gefüllte Schalen*

Beispiel: die Elektronenkonfiguration von ^{24}Cr . Aus der Kernladungszahl ergeben sich 24 Elektronen. Man füllt die Orbitale der Reihe nach auf: d. h. $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3p^2, 3p^6$. Bis hierher wurden 18 Elektronen eingesetzt, diese Elektronenkonfiguration entspricht dem Edelgas Argon (Ar). Es verbleiben 6 Elektronen. Dafür gibt es 2 Möglichkeiten: $1s^2, 2s^2,$

$2p^6, 3p^2, 3p^6, 4s^2, 3d^4$ oder $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3p^2, 3p^6, 4s^1, 3d^5$. Bei der zweiten Möglichkeit sind sowohl das 4s (ein Elektron) als auch das 3d-Orbital (fünf Elektronen) halbbesetzt. Damit dieser Fall energetisch günstiger (Grundzustand) als der erste.

5. *Elemente mit 4f-Elektronen, die sog. Lanthaniden: die 4f-Schale liegt zwar energetisch über der 6s-Schale (wird also nach dieser aufgefüllt) allerdings liegt der mittlere Aufenthaltsort der 4f-Elektronen näher am Kern als der der 6s-Elektronen; d. h. die 4f-Elektronen spielen für die chemischen Eigenschaften nur eine kleine Rolle. Deshalb sind sich alle Lanthaniden in ihrem chemischen Verhalten sehr ähnlich.*

Wichtig für die Beurteilung der chemischen Eigenschaften von Elementen: *Elemente mit gleicher Elektronenkonfiguration in den äußeren Schalen (Valenzschale) haben ähnliche chemische Eigenschaften.* Beispiele: Edelgase; Alkalimetalle, Halogene. D. h. in den Perioden des PSE wiederholen sich verwandte Elemente. Eine weitere (grobe) Einteilung des PSE erfolgt in die sogenannten s- und p-Blockelemente (*Hauptgruppenelemente*), die d-Blockelemente (*Übergangsmetalle*) und f-Blockelemente (*Lanthaniden, Actiniden*).

1.7. Periodische Eigenschaften der Elemente

1.7.1 Atom-/Ionenradien

Der Atomradius ist die kürzeste Entfernung bis zu der sich ein anderes, möglichst gleichartiges Atom nähern kann. Meist nimmt man dafür den Abstand zwischen zwei Atomen des gleichen Elements in einer Verbindung bzw. einem Metall. Unter Vernachlässigung der Schalenstruktur der Elektronenhülle würde gelten, daß mit der Zahl der Elektronen der Atomradius ansteigt. Durch die Schalenstruktur ergeben sich Besonderheiten im Verlauf der Atomradien:

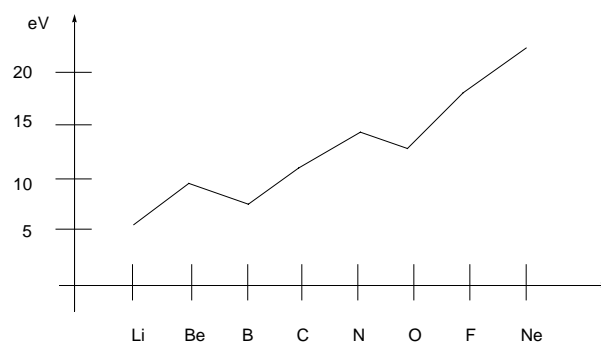
- 1) *Innerhalb einer Gruppe steigt der Atomradius.* Beispiel: Li, 152; Na, 186; K 231; Rb, 244; Cs 262 pm (10^{-12} m).
- 2) *Innerhalb einer Periode nimmt der Atomradius zu den Edelgasen hin ab.* Beispiel: Li, 152; Be, 112; B, 88; C, 77; N, 70; O 66; F, 64; Ne, 131 pm. Als Faustregel gilt: *voll besetzte Schalen sind besonders groß* (siehe Be und B).
- 3) Die Radien der einwertigen Kationen zeigen einen ähnlichen Verlauf wie die Atomradien.

- 4) Bei isoelektronischen Teilchen (Atomen und Ionen mit gleicher Elektronenzahl) nimmt der Radius mit steigender Kernladung ab: N^{3-} , 171; O^{2-} , 140; F^- , 136; Ne, 131; Na^+ , 102; Mg^{2+} , 72 pm.
- 5) Lanthanidenkontraktion: Die 4f-Elektronen werden in eine innere Schale eingefüllt, wirken also der steigenden Kernladung nicht entgegen. Auf die Lanthaniden folgen die Elemente der 3. Übergangsmetallreihe (-periode). Diese haben nun z. T. kleinere Atom-/Ionenradien als die Elemente der 2. Übergangsmetallreihe. Beispiel: Zr 160; Hf, 159 pm. D. h. diese Elemente sind sich in ihren chemischen Eigenschaften extrem ähnlich

1.7.2. Ionisierungsenergien ΔG_I

- 1) Die Ionisierungsenergie ΔG_I ist diejenige Energie (eV) die nötig ist (*Ionisierung ist immer energetisch ungünstig, endotherm*), ein (oder mehrere) Elektron(en) (I_1 , I_2 , usw.) vollständig aus der Anziehung des Kerns zu entfernen.
- 2) Ionisierungsenthalpien ΔH_I (kJ/mol) werden für thermodynamische Berechnungen verwendet. ΔH_I ist um RT größer als ΔG_I ($\Delta G_I = \Delta H_I - T\Delta S_I$), da sich bei der Ionisierung die Entropie erhöht (aus 1 Teilchen werden zwei !!).
- 3) Die Ionisierungsenergien nehmen innerhalb einer Gruppe von oben nach unten ab. Grund hierfür ist, daß die effektive Kernladung mit zunehmendem Atomradius immer kleiner wird. Das heißt, die inneren Elektronen wirken abschirmend (kompensieren die Kernladung).
- 4) Innerhalb einer Periode ist der Verlauf komplizierter. Grund dafür ist, daß volle- (leere) Schalen stabiler sind als halbbesetzte Schalen, diese sind wiederum stabiler als teilbesetzte (Hund'sche Regel) Schalen.

Der Verlauf der Ionisierungsenergie innerhalb der ersten Periode:



1.7.3. Elektronenaffinität E_A

- 1) Die Elektronenaffinität ist *die Energie (eV) / Enthalpie (kJ/mol), die frei (exotherm) oder verbraucht (endotherm) wird um einem Atom in der Gasphase ein Elektron zuzuführen.*
- 2) Sie sollte korrekterweise für exotherme Prozesse negativ sein. Grundsätzlich gilt: wenn die E_A eines Elements positiver ist als die eines anderen, dann ist seine Tendenz zum Elektroneneinfang größer.
- 3) Für den Verlauf der EA gelten die gleichen Regeln wie für die Ionisierungsenergie.

1.7.4. Elektronegativität χ

- 1) Pauling: Die Elektronegativität beschreibt die *Eigenschaft von Elementen in Molekülen Elektronendichte anzuziehen* (je positiver, desto stärker). Konkrete Zahlenwerte ergeben sich aus dem Vergleich der Dissoziationsenergien von A-A und B-B (rein kovalent, D_{AA} , D_{BB}) mit A-B (polarisiert, $D_{AB} > (D_{AA} \cdot D_{BB})^{1/2}$); $\chi = (D_{AB} - (D_{AA} \cdot D_{BB})^{1/2})^{1/2}$. Der Nullpunkt ist willkürlich gesetzt.
- 2) Nach Mulliken berechnet sich die Elektronegativität aus dem Mittelwert von IE und EA:
 $\chi = (IE + EA)/2$.

1.7.5. chemische Härte (η) und Weichheit ($1/\eta$)

Als *chemische Härte* versteht man den Mittelwert zwischen der ersten IE eines Atoms (Energie des *HOMOs*, highest occupied molecular orbital) und seines Anions (Energie des *LUMOs*; lowest unoccupied molecular orbital).

$$\eta = (IE_{\text{Atom}} - IE_{\text{Anion}})/2$$

Daraus folgt eine große Härte bei großem HOMO-LUMO Abstand. Als Faustregel gilt: kleine Atome / Ionen sind i. A. hart.

Die chemische Weichheit ist der Kehrwert der chemischen Härte.

1.7.6. Polarisierbarkeit

Die Polarisierbarkeit beschreibt die Leichtigkeit mit der die Elektronenhülle eines Atoms oder Ions durch eine Ladung verformt werden kann. Je größer und diffuser und je weniger geladen ein Teilchen ist, desto leichter ist es polarisierbar.