

Grundlagen der Chemie

Allgemeine Chemie Teil 2

Prof. Annie Powell

Institut für Anorganische Chemie – Grundlagen der Chemie



AO-Theorie

- **Wellenmechanik**
- So wie Licht als Teilchenstrahl aufgefasst werden kann, gilt umgekehrt auch, dass jeder Strahl von beliebigen Teilchen als Welle beschreiben werden kann.
- **Die de Broglie - Beziehung**
- Die Energie E eines Photons (Lichtquant) steht mit der Lichtfrequenz über die Planck-Gleichung in Beziehung.

$$E = h * \nu$$

$$E = h * \frac{c}{\lambda}$$

AO-Theorie

- Mit der Einstein-Gleichung $E = mc^2$, (m ist die effektive Masse des Photons) erhält man:

$$mc^2 = h * \frac{c}{\lambda}$$

$$\lambda = \frac{h}{mc}$$

- Nach de Broglie (1924) kann nicht nur einem mit der Lichtgeschwindigkeit c fliegenden Photon, sondern auch jedem anderen fliegenden Teilchen eine Wellenlänge zugeordnet werden:

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

- Dabei ist m die Masse und v die Geschwindigkeit des Teilchens. Das Produkt mv nennt man den Impuls.

AO-Theorie

- Beispiel
- Welche Wellenlänge entspricht einem Elektron, das auf der 1. Bahn im Wasserstoff-Atom mit $2,19 * 10^6 \text{ m/s}$ fliegt?
- $Masse = 9,11 * 10^{-28} \text{ g}$

$$\lambda = \frac{h}{mV} = \frac{6,63 * 10^{-34} \text{ kgm}^2\text{s}^{-1}}{9,11 * 10^{-31} \text{ kg} * 2,19 * 10^6 \text{ ms}^{-1}} = 3,32 * 10^{-10} \text{ m} = 332 \text{ pm}$$

AO-Theorie

■ Wellenmechanik

- Jedes bewegte Objekt kann als Welle aufgefasst werden. Bei gewöhnlichen Objekten sind die zugehörigen Wellenlängen so extrem klein, dass die Welleneigenschaften nicht nachweisbar sind. Bei Teilchen mit sehr kleinen Massen (z.B. Elektronen oder Neutronen) können die Wellenlängen experimentell bestimmt werden.

■ Die Heisenberg-Unschärferelation

- Nach der Heisenberg-Unschärferelation (1926) kann man von kleinen Teilchen wie Elektronen nie gleichzeitig Ort und Impuls bestimmen.

AO-Theorie

- Die Lage von Körpern sehen wir mit Hilfe von Licht. Um ein kleines Objekt wie ein Elektron zu orten, ist Licht mit sehr kurzer Wellenlänge notwendig. Da kurzwelliges Licht eine hohe Frequenz hat und sehr energiereich ist, wenn es das Elektron trifft, erteilt es ihm einen zusätzlichen Impuls. Der Versuch, das Elektron zu orten verändert seinen Impuls drastisch.
- Nach Heisenberg ist die Unschärfe bei der Bestimmung des Orts Δx mit der Unschärfe des Impulses $\Delta(mv)$ verknüpft durch:

$$\Delta x * \Delta(mV) \geq \frac{h}{4\pi}$$

- Ein Elektron in einem Atom wird besser als stehende Welle beschrieben; mathematisch dien dazu die Wellenfunktion, ψ . Jede stehende Welle hat eine definierte Energie und besitzt charakteristische Knotenflächen. Die Ladungsdichte des Elektrons ist ψ^2 und beträgt Null auf die Knotenflächen. Die stehende Welle eines Elektrons in einem Atom heißt Orbital. Zu ihrer Berechnung dient die Schrödinger-Gleichung.

Quantenzahlen

- Jedes Orbital wird durch drei Quantenzahlen bezeichnet und hat eine charakteristische Gestalt für die Ausdehnung der Ladungsdichte.
- Die **Hauptquantenzahl** n entspricht etwa die Zahl n im Bohr-Atommodell. n bezeichnet die Schale, zu der ein Elektron gehört. Die Schale ist ein Bereich, in dem die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons relativ hoch ist. Der Zahlenwert für n muss eine positive ganze Zahl sein:

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

- Je größer der Zahlenwert, desto weiter ist die Schale vom Atomkern entfernt und desto höher ist die Energie des Elektrons.

Quantenzahlen

- Jede Schale kann in **Unterschalen** aufgeteilt werden.
- Die Zahl der Unterschalen ist gleich n .
- Für $n = 1$ gibt es nur eine Unterschale, für $n = 2$ sind es zwei usw. Jede Unterschale wird mit einer **Nebenquantenzahl** l bezeichnet. Die möglichen Zahlenwerte, die l annehmen kann, hängen von der Hauptquantenzahl der Schale ab. l kann die folgenden Werte annehmen:

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

- Wenn $n = 1$ ist, gibt es nur einen Wert für l , nämlich $l = 0$, und damit nur eine Unterschale. Wenn $n = 2$ ist, kann l die Werte 0 oder 1 haben.

Quantenzahlen

- Die Unterschalen werden häufig mit Buchstaben anstelle der l-Werte bezeichnet:

l = 0, 1, 2, 3, 4, ...

Symbol: s, p, d, f, g, ...

- Jede Unterschale besteht aus einem oder mehreren Orbitalen. Die Anzahl der Orbitale ist $2l + 1$:

Unterschale: s p d f g

l: 0 1 2 3 4

Zahl der Orbitale: 1 3 5 7 9

- Zur Unterscheidung der Orbitale in einer Unterschale dient die **Magnetquantenzahl** m. Für eine gegebene Unterschale mit Nebenquantenzahl l kann m folgende Werte annehmen:

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

Quantenzahlen

- Für $l = 0$ gibt es nur den Wert $m = 0$: es gibt ein s-Orbital. Für $l = 1$ kann m gleich -1 , 0 oder $+1$ sein, das sind drei p-Orbitale. Für $l = 2$ gibt es fünf d-Orbitale mit $m = -2, -1, 0, +1$ oder $+2$.
- Jedes Orbital in einem Atom wird durch einen Satz der drei Quantenzahlen, n , l , und m identifiziert.
- Um ein Elektron vollständig zu beschreiben, benötigt man noch eine vierte Quantenzahl, die **Spinmagnetquantenzahl** s . Ein einzelnes Elektron ist ein kleiner Magnet. Man kann dies durch die Annahme einer ständigen Drehung („Spin“) des Elektrons um seine Achse deuten. Eine kreisende Ladung ist ein elektrischer Strom und erzeugt ein Magnetfeld. Die Spinmagnetquantenzahl kann nur einen von zwei Werten annehmen:

$$s = +1/2 \text{ oder } -1/2$$

Quantenzahlen

■ Wellenmechanik

■ Im ganzen lässt sich der Zustand eines Elektrons in einem Atom mit den vier Quantenzahlen erfassen:

1. **n** bezeichnet die Schale und den mittleren Abstand vom Atomkern.
2. **l** bezeichnet die Unterschale und Gestalt des Orbitals. In Abwesenheit magnetischer Felder sind alle Orbitale einer Unterschale energetisch gleichwertig.
3. **m** bezeichnet die Orientierung des Orbitals.
4. **s** bezieht sich auf den Spin des Elektrons.

■ Das Pauli-Prinzip

■ Nach dem Pauli-Prinzip müssen sich die Elektronen eines Atoms in mindestens einer der vier Quantenzahlen unterscheiden.

Orbitalbesetzung und die Hund-Regel

- Nach der Hund-Regel verteilen sich Elektronen auf entartete (energiegleiche) Orbitale so, dass eine maximale Zahl von ungepaarten Elektronen mit parallelem Spin resultiert.
- Die Hund-Regel ist eine Folge der negativen Ladung der Elektronen. Sie stoßen sich gegenseitig ab, und wenn die Wahl unter verschiedenen energetisch gleichwertigen Orbitalen besteht, verteilen sie sich auf verschiedene Orbitale, bevor es zu Paarung im gleichen Orbital kommt.
- Die Zahl der ungepaarten Elektronen in einem Atom, Ion oder Molekül kann mit magnetischen Messungen festgestellt werden. Eine **paramagnetische** Substanz, die ungepaarte Elektronen besitzt, wird in ein Magnetfeld **hineingezogen**. Die Stärke des Magnetismus hängt von der Zahl der ungepaarten Elektronen ab. Eine **diamagnetische** Substanz wird von einem Magnetfeld schwach **abgestoßen**.

Die Wellenfunktion, Eigenfunktionen des Wasserstoffatoms

- In der Schrödinger-Gleichung sind die Wellenfunktion ψ und die Elektronenenergie E miteinander verknüpft.

$$E\psi = H\psi$$

- Hier steht H für den „Hamiltonian“. Die Gleichung kann auch wie folgt geschrieben werden:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V)\psi = 0$$

- V potentielle Energie des Elektrons
- m Masse des Elektron
- h Planck-Konstante
- E Elektronenenergie für eine bestimmte Wellenfunktion ψ .

Die Wellenfunktion, Eigenfunktionen des Wasserstoffatoms

- Diejenigen Wellenfunktionen, die Lösungen der Schrödinger-Gleichung sind, werden **Eigenfunktionen** genannt.
- Die Energiewerte, die zu den Eigenfunktionen gehören, nennt man **Eigenwerte**.
- Die Energiefunktionen beschreiben die möglichen stationären Schwingungszustände im Wasserstoffatom.
- Die Wasserstoffeigenfunktionen haben die allgemeine Form

$$\Psi_{n, l, m} = [N] * [R_{n, l}(r)] * [\chi_{l, m}(\theta, \varphi)]$$

Die Wellenfunktion, Eigenfunktionen des Wasserstoffatoms

- N ist eine Normierungskonstante. Ihr Wert ist durch folgende Bedingung festgelegt:

$$\int |\psi|^2 dV = 1$$

- Die Wahrscheinlichkeit, das Elektron irgendwo im Raum anzutreffen ist gleich 1. Wenn diese Bedingung erfüllt ist, heißen die Wellenfunktionen normierte Funktionen.
- Die Wellenfunktion wird im allgemein nicht als Funktion der kartesischen Koordinaten x, y, z angegeben, sondern als Funktion der Polarkoordinaten r, θ, φ . Die Polarkoordinaten eines beliebigen Punktes P erhält man aus den kartesischen Koordinaten wie folgt:

$$x = r \sin\theta \cos\varphi$$

$$y = r \sin\theta \sin\varphi$$

$$z = r \cos\theta$$

Die Wellenfunktion, Eigenfunktionen des Wasserstoffatoms

- $R_{n,l}(r)$ wird Radialfunktion genannt. $|R_{n,l}(r)|^2$ gibt die Wahrscheinlichkeit an, mit der man das Elektron in beliebiger Richtung im Abstand r von Kern antrifft. Durch die Radialfunktion wird die Ausdehnung der Ladungswolke des Elektrons bestimmt.
- Die Radialfunktion hängt nur von den Quantenzahlen n und l ab.
- Die Winkelfunktion $\chi_{l,m}(\theta, \varphi)$ gibt den Faktor an, mit dem man die Radialfunktion R in der durch θ und φ gegebenen Richtung multiplizieren muss, um den Wert von ψ zu erhalten. Dieser Faktor ist unabhängig von r . $\chi_{l,m}(\theta, \varphi)$ bestimmt also die Gestalt und räumliche Orientierung der Ladungswolke. Diese Funktion wird auch Kugelflächenfunktion genannt, da V die Änderung von ψ auf der Oberfläche einer Kugel von Radius r angibt.
- Die Winkelfunktion hängt nicht von der Hauptquantenzahl n ab.

Die Wellenfunktion, Eigenfunktionen des Wasserstoffatoms

- s-Orbitale besitzen eine konstante Winkelfunktion und sind daher kugelsymmetrisch. Man kann die Wahrscheinlichkeit, das Elektron in einer bestimmten Kugelschale anzutreffen durch eine radiale Dichte angeben. Bei den 2s-, 3s, usw. Orbitalen kommen Knotenflächen an denen die Wellenfunktion ihr Vorzeichen wechselt vor.
- p- und d-Orbitale setzen sich aus einer Radialfunktion und einer winkelabhängigen Funktion zusammen. Alle p-Orbitale und alle d-Orbitale gleicher Hauptquantenzahl besitzen dieselbe Radialfunktion.

Die Winkelfunktion hängt nicht von der Hauptquantenzahl n ab.

- Zur Darstellung der Winkelfunktion als χ oder χ^2 eignen sich Polardiagramme. Solche Darstellungen werden manchmal fälschlich als Orbitale bezeichnet. Hier werden zwar die Richtungen maximaler Elektronendichte richtig wiedergegeben, aber die wahre Elektronendichteverteilung der Orbitale erhält man nur bei Berücksichtigung der gesamten Wellenfunktion

$$\psi_{n, l, m} = [N] * [R_{n, l}(r)] * [\chi_{l, m}(\theta, \varphi)]$$

- und genaugenommen kommt nur der Darstellung von ψ die Bezeichnung Orbital zu.

Molekülorbitale

- Die kovalente Bindung kann als das Resultat des Überlappens zweier Atomorbitale angesehen werden. Das gemeinsame Orbital, das dabei entsteht, nennt man ein Molekülorbital (abgekürzt MO).
- Mathematisch handelt es sich um eine Wellenfunktion, die sich als Lösung der Schrödinger-Gleichung für ein System ergibt, an dem zwei Atomkerne beteiligt sind. Für Molekülorbitale gelten die gleichen Gesetzmäßigkeiten wie für Atomorbitale; insbesondere gilt das Pauli-Prinzip und ein MO kann mit maximal zwei Elektronen von entgegengesetztem Spin besetzt sein.
- Wie bei einem Atom sind zahlreiche Orbitale unterschiedlicher Energie zu berücksichtigen, die von den Elektronen des Moleküls nach dem Aufbauprinzip besetzt werden.
- Entsprechend der Bezeichnung von Atomorbitalen mit den Buchstaben s, p, d, werden MOs mit den griechischen Buchstaben σ , π , δ bezeichnet.

Molekülorbitale

- Bei der Überlappung von AOs überlagern sich deren Wellenfunktionen. Die MOs des Wasserstoff-Moleküls kann man sich als Ergebnis der Überlagerung der AOs von zwei Wasserstoff-Atomen vorstellen. Die additive Überlagerung der beiden 1s-Orbitale führt zu einer Wellenverstärkung, im Bereich zwischen den Atomkernen resultiert eine erhöhte Elektronenladungsdichte. Die Anziehung der Atomkerne durch diese Ladung hält das Molekül zusammen.
- Das so entstehende Molekülorbital nennt man ein bindendes Sigma-Orbital σ .
- Bei der Überlagerung der Atomorbitale muss die Gesamtzahl der Orbitale unverändert bleiben.

Die Anzahl der Atomorbitale von beiden Atomen zusammengenommen muss gleich der Anzahl der gebildeten Molekülorbitale sein.

Molekülorbitale

- Aus den beiden 1s-Orbitalen der zwei H-Atome muß sich außer dem bindenden Sigma-Orbital noch ein zweites MO ergeben. Durch eine subtraktive Überlagerung der Wellenfunktion kommt ein antibindendes Sigma-Orbital σ^* zustande. Dabei resultiert im Bereich zwischen den Atomkernen eine geringe Elektronendichte, genau auf halbem Weg zwischen den Kernen ist sie Null.
- Molekülorbitale sind in der einfachsten Näherung Linearkombinationen von Atomorbitalen.
- Abkürzung: LCAO-Näherung.
- **Energieniveaudiagramm des H₂-Moleküls.**
- Mit diesem Diagramm versteht man, warum ein He₂-Molekül nicht existiert.

MO-Theorie

- Bei den Elementen der zweiten Periode müssen außer den s-Orbitalen auch die p-Orbitale berücksichtigt werden.
- ***Es lassen sich nicht beliebige AOs zu MOs kombinieren, sondern nur Atomorbitale vergleichbare Energie und gleicher Symmetrie bezüglich der Kernverbindungsachse.***
- Die Kombination eines p_x -Orbitals mit einem p_z -Orbital z.B. ergibt kein MO, die Gesamtüberlappung ist null, es tritt keine bindende Wirkung auf.
- Bei den möglichen Linearkombinationen zweier p-AOs entstehen zwei Gruppen von MOs, die sich in der Symmetrie ihrer Elektronenwolken unterscheiden.

MO-Theorie

- Bei den aus p_x -Orbitalen gebildeten MOs ist die Symmetrie ebenso wie bei den aus s-Orbitalen gebildeten MOs rotationssymmetrisch in Bezug auf die Kernverbindungsachse des Moleküls. Solche MOs werden als σ -MOs bezeichnet.
- Die Linearkombination zweier p_y - bzw. zweier p_z -Atomorbitale führt zu einem anderen MO-Typ. Die Ladungswolken sind nicht mehr rotationssymmetrisch zur Bindungsachse. Diese werden π -MOs genannt.

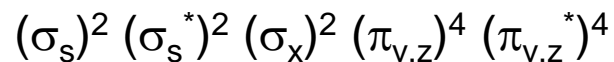
Energieniveaudiagramme für zweiatomige Moleküle

■ Homonukleare zweiatomige Moleküle

■ F₂-Molekül und O₂-Molekül

- Da beim Fluor und beim Sauerstoff die Energiedifferenz zwischen den 2s- und 2p-Atomorbitalen groß ist, erfolgt keine Wechselwirkung zwischen den 2s- und 2p_x-Orbitalen. Die 2s-Orbitale kombinieren daher nur miteinander zu den σ_s - und σ_s^* -MOs und die 2p_x-Orbitale zu den σ_x - und σ_x^* -MOs. Bei gleichem Kernabstand und gleicher Orbitalenergie ist die Überlappung zweier σ -Orbitale stärker als die zweier π -Orbitale. Das σ_x -MO ist daher stabiler als die entarteten $\pi_{y,z}$ -MOs.

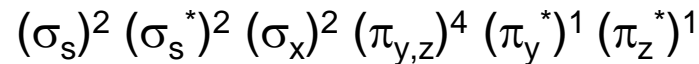
- Für F₂ sind 14 Valenzelektronen vorhanden. Sie besetzen die 7 energieärmsten Molekülorbitale:



- Die Bindungsenergie entsteht durch die Besetzung des σ_x -Molekülorbitals und es gibt eine σ -Bindung.

Energieniveaudiagramme für zweiatomige Moleküle

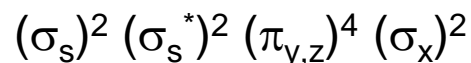
- Das O₂-Molekül hat die Elektronenkonfiguration:



- Die Bindungsenergie entsteht durch die Besetzung des σ_x -Molekülorbitals und eines π -Molekülorbitals. Die Elektronen im π_y^* - und π_z^* -MO haben aufgrund der Hund'schen Regel den gleichen Spin und das Molekül ist paramagnetisch.

Energieniveaudiagramme für zweiatomige Moleküle

- **N₂ - Molekül**
- Wenn die Energiedifferenz zwischen den 2s- und 2p-Atomorbitalen klein ist, tritt eine Wechselwirkung zwischen den Orbitalen auf. Die σ - und σ^* -MOs besitzen jetzt keinen reinen s- oder p-Charakter mehr, sondern sind s-p-Hybridorbitale. Die Hybridisierung führt zu einer Stabilisierung der σ_s -Mos und zu einer Destabilisierung der σ_x -MOs, dadurch werden die $\pi_{y,z}$ -MOs stabiler als das σ_x -MO.
- Die Energiedifferenz 2s-2p nimmt vom Neonatom zum Boratom von 25 eV auf 3 eV ab. Für das N₂-Molekül erhält man daher ein unter Berücksichtigung der 2s-2p-Wechselwirkung anderes Energieniveaudiagramm als bei O₂ und F₂.
- Das N₂-Molekül hat die Elektronenkonfiguration:



Bindungsordnung

- Für Moleküle mit Zweizentrenbindungen definiert man eine Bindungsordnung:

$$\text{Bindungsordnung} = (\text{Anzahl der Elektronen in bindenden MOs} - \text{Anzahl der Elektronen in antibindenden MOs})/2$$

Heteronukleare zweiatomige Moleküle

- Hier müssen wir die Symmetrien der Valenzorbitale der Beiden Atome (A und B) und auch ihre relativen Energien berücksichtigen. Näherungsweise kann man dazu die Ionisierungsenergien benutzen.
- z.B. HF.
- Die 1. Ionisierungsenergie von H beträgt 13,6 eV, die von F 17,4 eV. Die 2p-Orbitale von F sind also stabiler als das 1s-Orbital des H-Atoms.

Heteronukleare zweiatomige Moleküle

- Die günstigste Energie für eine Wechselwirkung mit dem 1s-Orbital von H besitzen die 2p-Orbitale des F-Atoms, die Wechselwirkung mit dem 2s-Orbital des F-Atoms bleibt unberücksichtigt. Nur das p_x -Orbital besitzt die für eine Linearkombination geeignete Symmetrie. Das p_y - und das p_z -Orbital sind π -Orbitale, deren Kombination mit dem 1s-Orbital die Gesamtüberlappung null ergibt. Die Linearkombination des 1s-Orbitals mit dem F- $2p_x$ -Orbital ergibt das bindende σ -MO und das antibindende σ^* -MO. Das Energieniveaudiagramm zeigt, dass das bindende MO mehr dem 2p-Orbital des F-Atoms, das antibindende MO mehr dem 1s-Orbital des H-Atoms ähnelt. Die beiden Bindungselektronen sind mehr beim Kern des F-Atoms lokalisiert als beim Kern des H-Atoms. Die kovalente Bindung ist nicht mehr symmetrisch, sondern es ist eine polare Atombindung.

Heteronukleare zweiatomige Moleküle

- Für den allgemeinen Fall zweiatomiger heteronuklearer Moleküle AB (B elektronegativer als A) gilt:
- Die Linearkombination der Atomorbitale führt zu Molekülorbitalen, bei denen **die bindenden MOs** mehr den Charakter der Orbitale der **elektronegativen B-Atome** besitzen, während **die antibindenden MOs** mehr den Orbitalen der **A-Atome** ähneln.

Mehratomige Moleküle

- ***H₂O-Molekül***
- Bei der Bildung der MOs sind die möglichen Kombinationen der 1s-Orbitale der H-Atome mit dem 2s-Orbital and 2p-Orbital des O-Atoms zu berücksichtigen. Durch Kombination dieser sechs AOs müssen 6 MOs gebildet werden.
- ***CO₂ - Molekül***
- Bei der Bildung der MOs müssen auch π -MOs berücksichtigt werden.