

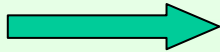
# ATOME UND MOLEKÜLE

# Einführung in die Atomtheorie

---

Erste Vorstellungen: von den altgriechischen Philosophen  
(*Leukipp, Demokrit*)

wiederholte Zerteilung von Materie:



nicht mehr weiter teilbare Teilchen = **Atome**

*atomos* = unteilbar

# Gesetz der Erhaltung der Masse

---

**Während einer chemischen Reaktion lässt sich keine Veränderung der Gesamtmasse beobachten.**



***Antoine Lavoisier***  
**1743-1794**

# Die Daltonsche Atomtheorie

---

## Die Hauptpostulate:

**1. Elemente bestehen aus extrem kleinen Teilchen, den Atomen. Alle Atome eines Elements sind gleich und die Atome verschiedener Elemente sind verschieden.**

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

**3. Eine chemische Verbindung resultiert aus der Verknüpfung der Atome von zwei oder mehr Elementen. Eine gegebene Verbindung enthält immer die gleichen Atomsorten, die in einem festen Mengenverhältnis miteinander verknüpft sind.**



*John Dalton 1766-1844*

# Die quantitativen Aspekte der Daltonschen Atomtheorie

---

## 1. Gesetz der Erhaltung der Masse

Während einer chemischen Reaktion lässt sich keine Veränderung der Gesamtmasse beobachten. Die Summe der Massen aller miteinander reagierenden Substanzen ist gleich der Masse aller Produkte.

## 2. Gesetz der konstanten Proportionen

In einer Verbindung sind stets die gleichen Elemente im gleichen Massenverhältnis enthalten.

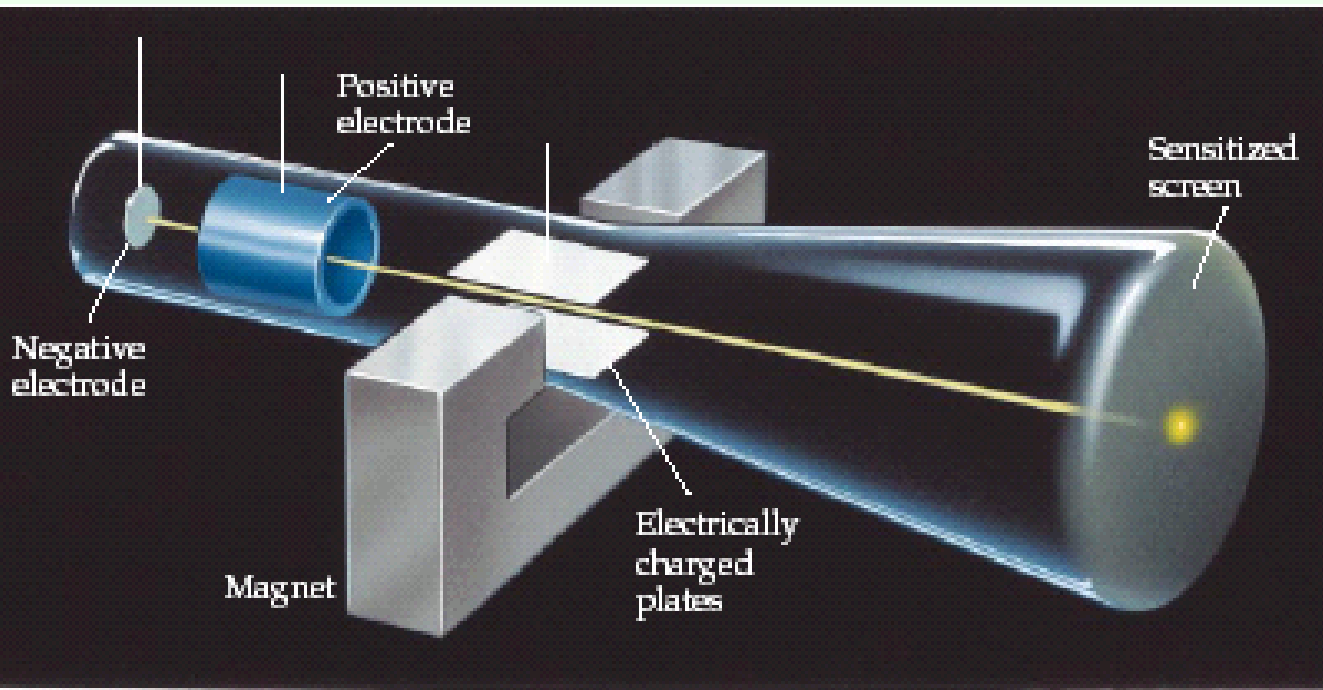
## 3. Gesetz der multiplen Proportionen

Wenn zwei Elemente A und B mehr als eine Verbindung miteinander eingehen, dann stehen die Massen von A, die sich mit einer bestimmter Masse von B verbinden, in einem ganzzahligen Verhältnis zueinander.

# STRUKTUR DER ATOME

## Elektronen

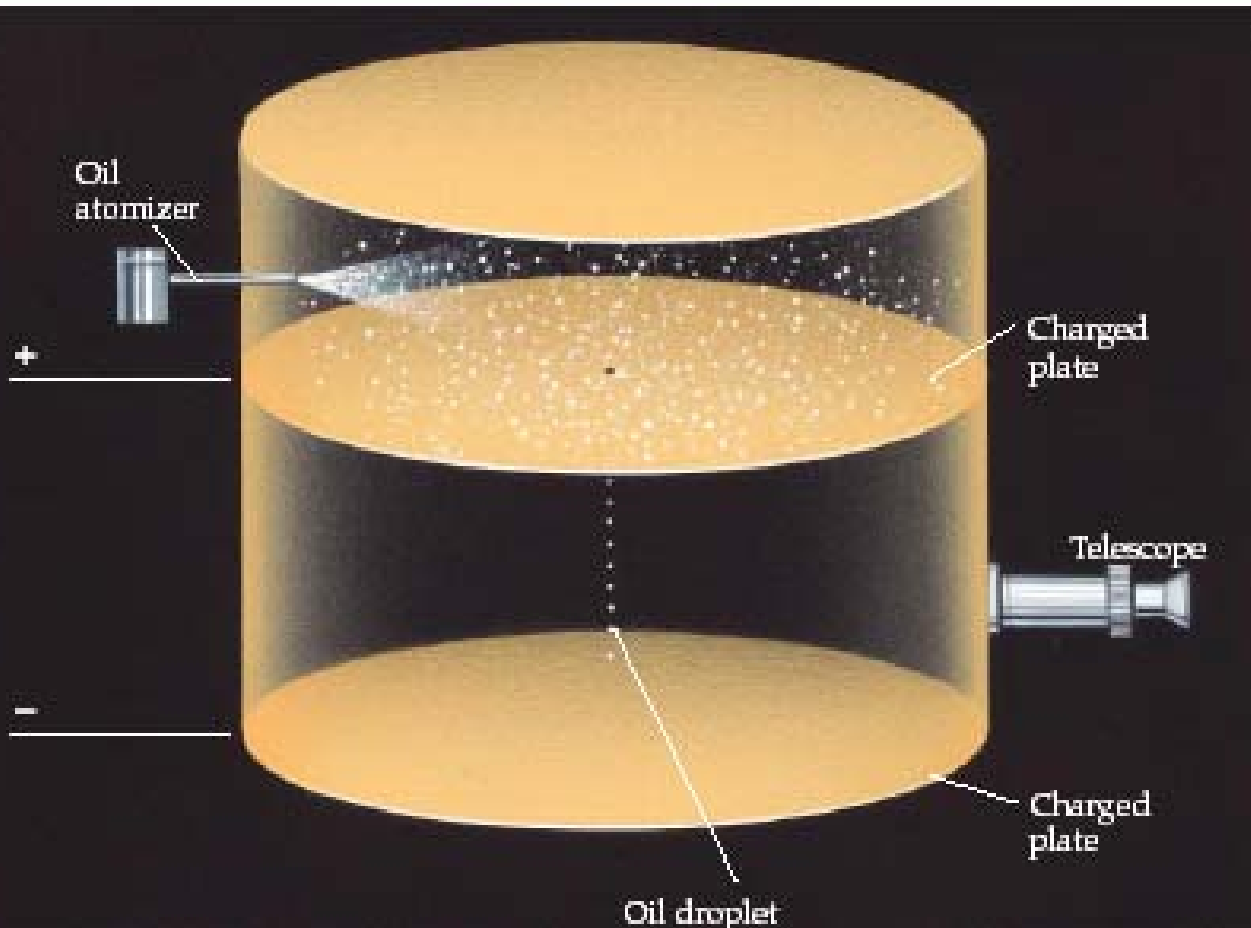
Ablenkung von Kathodenstrahlen in elektrischem Feld (Thomson, 1897)



**Bestimmung der  
Ladung/Masse ( $q/m$ )  
Verhältnis**

**$q/m$  des Elektrons:  
 $-1,7588 \cdot 10^8 \text{ C/g}$**

# Versuchsanordnung von Millikan

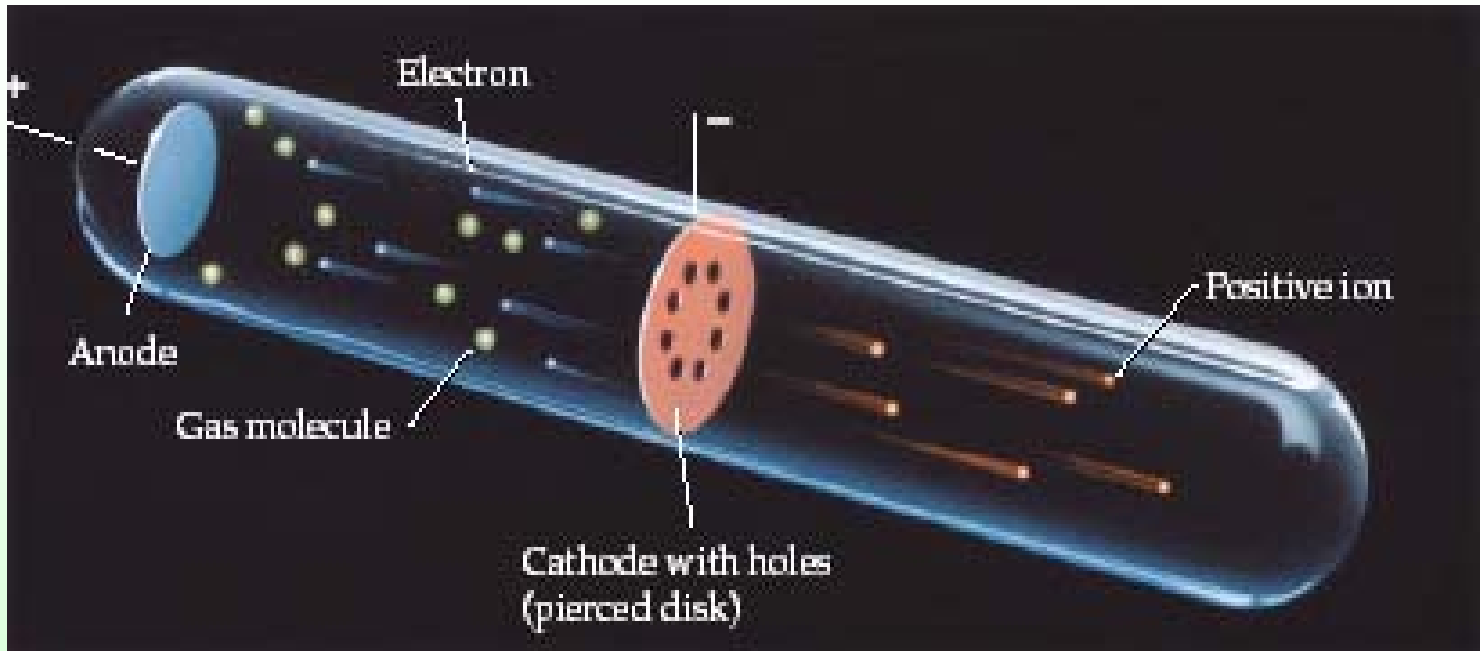


**Bestimmung der Ladung des Elektrons**

**Die Masse des Elektrons kann aus den Werten  $e/m$  und  $e$  berechnet werden.**

# Atomkern: Protonen und Neutronen

## Experimenteller Beweis für die Existenz des Protons



Da Atome elektrisch neutral sind, muss ein Atom gleich viele Elektronen wie Protonen enthalten.

Die tatsächlichen Massen der Atome sind größer als die Summe der Massen der darin enthaltenen Protonen und Elektronen.

Zur Erklärung: Existenz zusätzlicher neutraler (ungeladener) Teilchen

—————> Neutron

Hypothese: *E. Rutherford* (1920)

Experimenteller Beweis: *Chadwick* (1932)

## Eigenschaften der subatomaren Teilchen

---

	Masse (kg)	Atommassen- einheiten	Ladung (C)	Ladung <sup>a</sup>
<i>Elektron</i>	$9,1096 \cdot 10^{-31}$	0,0005485803	$-1,60219 \cdot 10^{-19}$	-1
<i>Proton</i>	$1,6726 \cdot 10^{-27}$	1,007276	$1,60219 \cdot 10^{-19}$	+1
<i>Neutron</i>	$1,6750 \cdot 10^{-27}$	1,008665	0	0

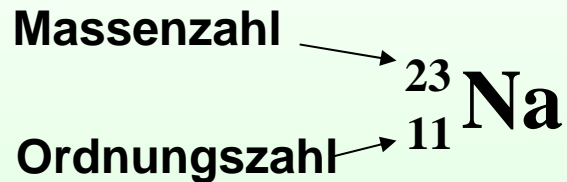
<sup>a</sup>Die Einheit der Ladung ist die Elementarladung, *d.h.*  $e = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{C}$

# Eigenschaften der Atome

---

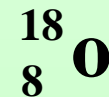
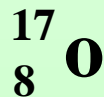
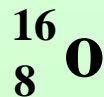
**Ordnungszahl (Z):** Zahl der Protonen im Atomkern

**Massenzahl (A):** Gesamtzahl der *Nucleonen*,  
d.h. der Protonen und Neutronen



**Isotope: Atome gleicher Ordnungszahl, aber unterschiedlicher Massenzahl**

Beispiel: Isotope des Sauerstoffs



Vorkommen **99.759%**

**0,037%**

**0,204%**

# Atommassen

Relative Atommassen,  $A_r$  Bezugselement: Kohlenstoff,  $^{12}_6\text{C}$

Atommasseneinheit:  $\text{amu} = \frac{m(^{12}_6\text{C})}{12}$

Isotope	Masse (amu)	prozentuelle Vorkommen
Chlor-35	34.96885	75,771
Chlor-37	36.96590	24,229

Experimentelle Bestimmung: mit Hilfe des Massenspektrometers

Für Elemente, die aus verschiedenen Isotopen bestehen, wird eine **mittlere Atommasse** angegeben

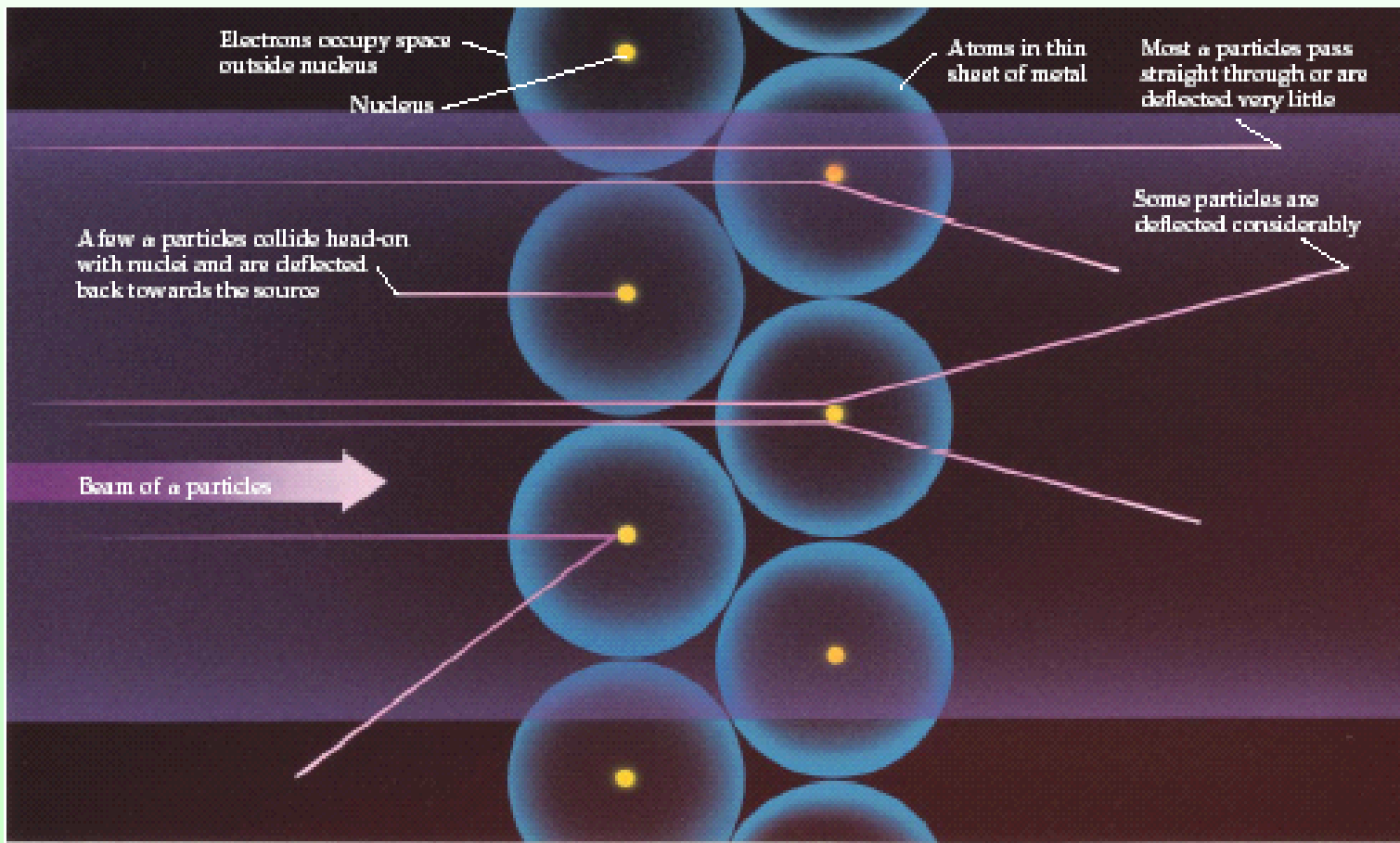
z.B. Atommasse des Chlors:

$$34.96885 \times 0.75771 + 36.96590 \times 0.24229 = 35.453 \text{ amu}$$

# Das Rutherford'sche Atommodell

Untersuchung mit Hilfe von  $\alpha$ -Strahlen:  
Ablenkung und Rückstoß der  $\alpha$ -Teilchen

*Ernest Rutherford*  
1871-1937



## Die Folgerungen

---

1. Im Mittelpunkt des Atoms befindet sich der Atomkern.
2. Der Atomkern besteht aus Protonen und Neutronen, und enthält fast die gesamte Atommasse.
3. Der Atomkern ist positiv geladen.
4. Elektronen nehmen fast das ganze Volumen des Atoms ein. Sie befinden sich außerhalb des Atomkerns und umkreisen ihn in schneller Bewegung.
5. Durchmesser des Atomkerns liegt in der Größenordnung von  $10^{-15}$  m.  
Der Durchmesser des Atoms beträgt  $100-400 \text{ pm} = 1 - 4 \cdot 10^{-10} \text{ m}$   
Das Atom ist somit mehr als 100 000mal größer als der Atomkern.

# Die Elektronenstruktur der Atome

## Elektromagnetische Strahlungen

- Elektromagnetische Strahlen breiten sich mit Lichtgeschwindigkeit,  $c$ , aus.  
 $c = 2,9979 \cdot 10^8 \text{ m/s}$  ( $\approx 300\,000 \text{ km/s}$ )
- Sie können als Welle oder als Teilchenstrahl aufgefaßt werden.
- Die Wellen werden durch ihre Wellenlänge  $\lambda$  charakterisiert.

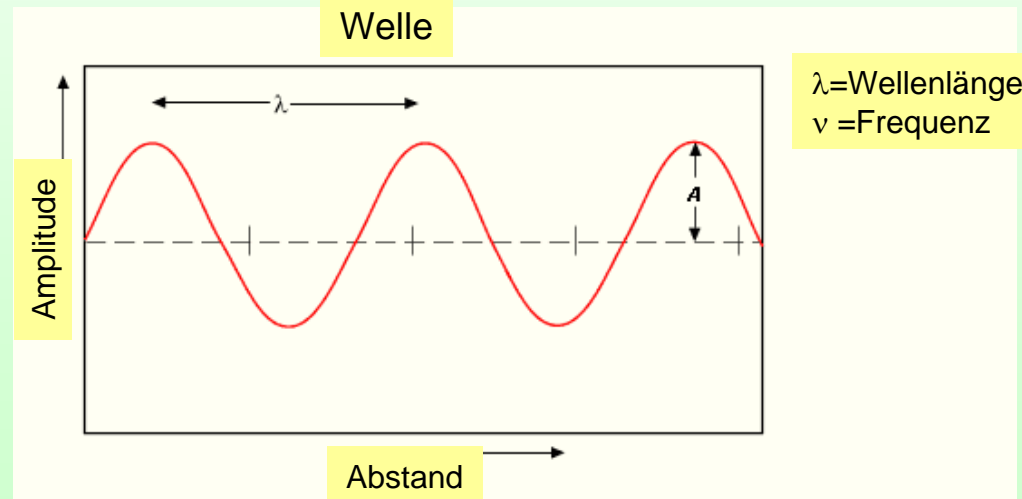
**Wellenlänge** ( $\lambda$ ): der Abstand zwischen zwei benachbarten identischen Punkten einer Welle

**Frequenz** ( $\nu$ ): entspricht der Zahl der Wellen, die an einem gegebenen Ort in jeder Sekunde vorbeikommen.

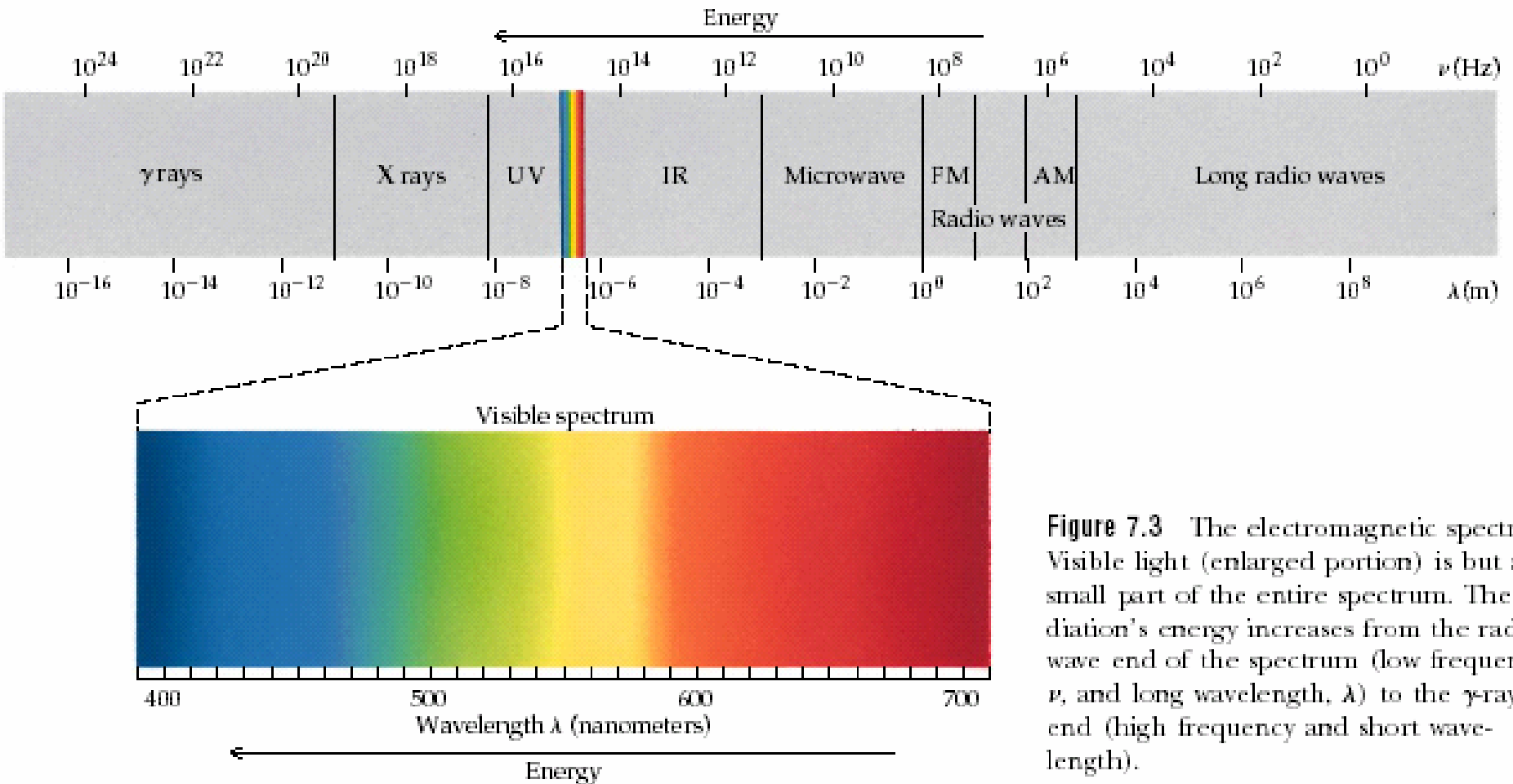
Einheit:  $1 \text{ Hz} = 1 \text{ s}^{-1}$

$$c = \lambda \cdot \nu \quad \text{oder} \quad \nu = c/\lambda$$

**Amplitude** ( $A$ ): die Intensität einer Strahlung ist proportional zu  $A^2$



# Spektrum der elektromagnetischen Strahlung



**Figure 7.3** The electromagnetic spectrum. Visible light (enlarged portion) is but a small part of the entire spectrum. The radiation's energy increases from the radio-wave end of the spectrum (low frequency,  $\nu$ , and long wavelength,  $\lambda$ ) to the  $\gamma$ -ray end (high frequency and short wavelength).

## Das dualistische Konzept der elektromagnetischen Strahlung

Wellenbewegung

Teilchenstrom  
(Quantentheorie, *M. Planck*, 1900)  
ein Quant = eine einzelne Energieportion

$$E = h \cdot \nu \quad \text{Plancksche Gleichung}$$
$$h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ Joule.s}$$

(Plancksche Konstante)

1858-1947  
Nobel Preis 1919



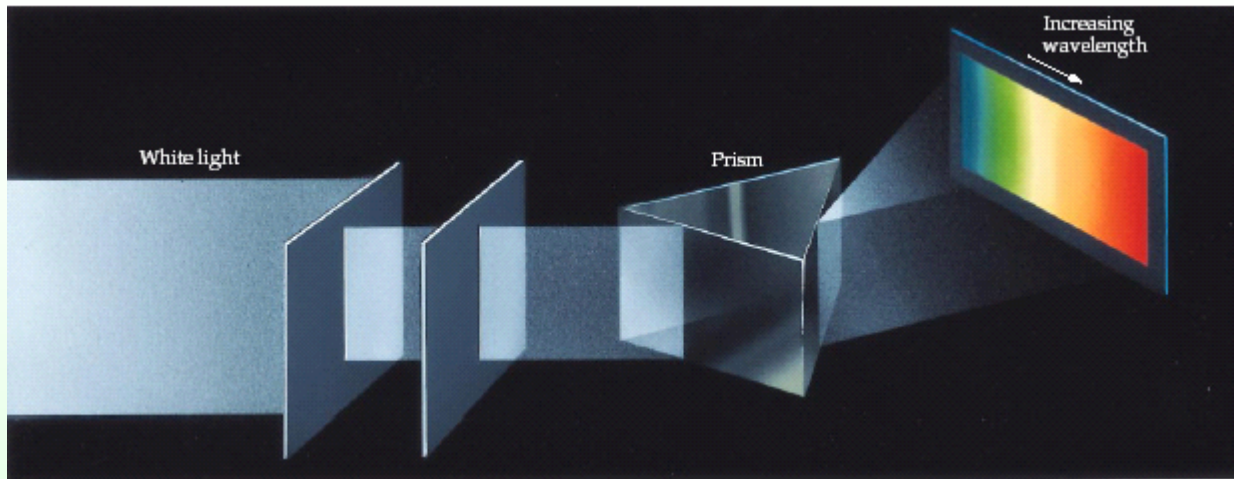
Max Planck

Energie kann in Form von elektromagnetischer Strahlung nur in definierten Portionen absorbiert oder abgestrahlt. Die einzelne Energieportion nennen wir ein **Quant**.

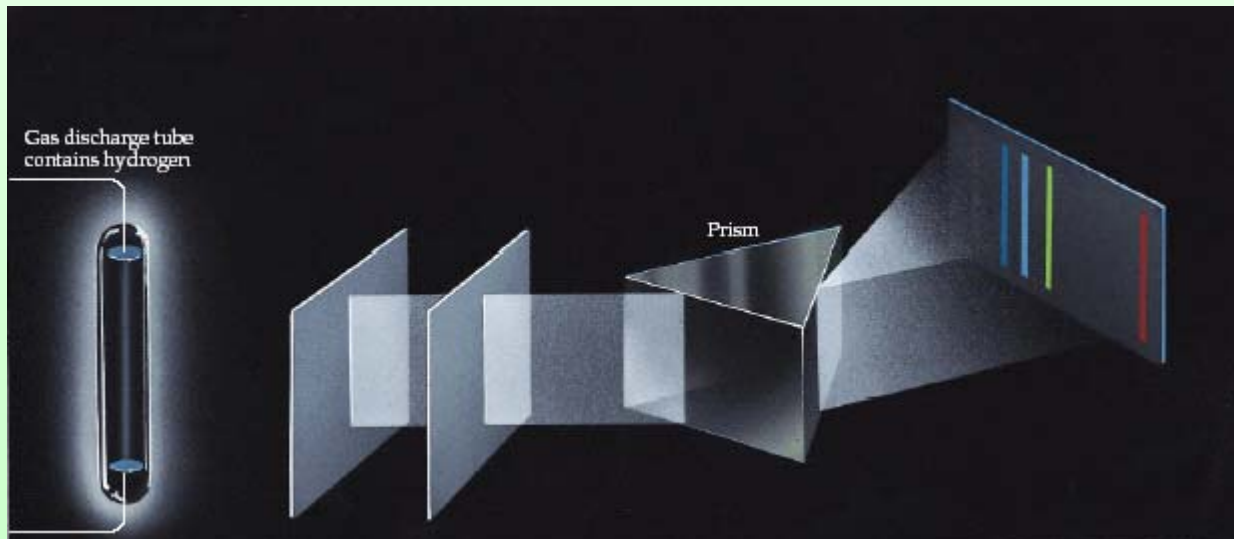
Ein einzelnes Quant kann man sich nach *Einstein* als Teilchen vorstellen, das sich mit Lichtgeschwindigkeit fortbewegt; man nennt es auch ein **Photon**.

# Linienspektren

---



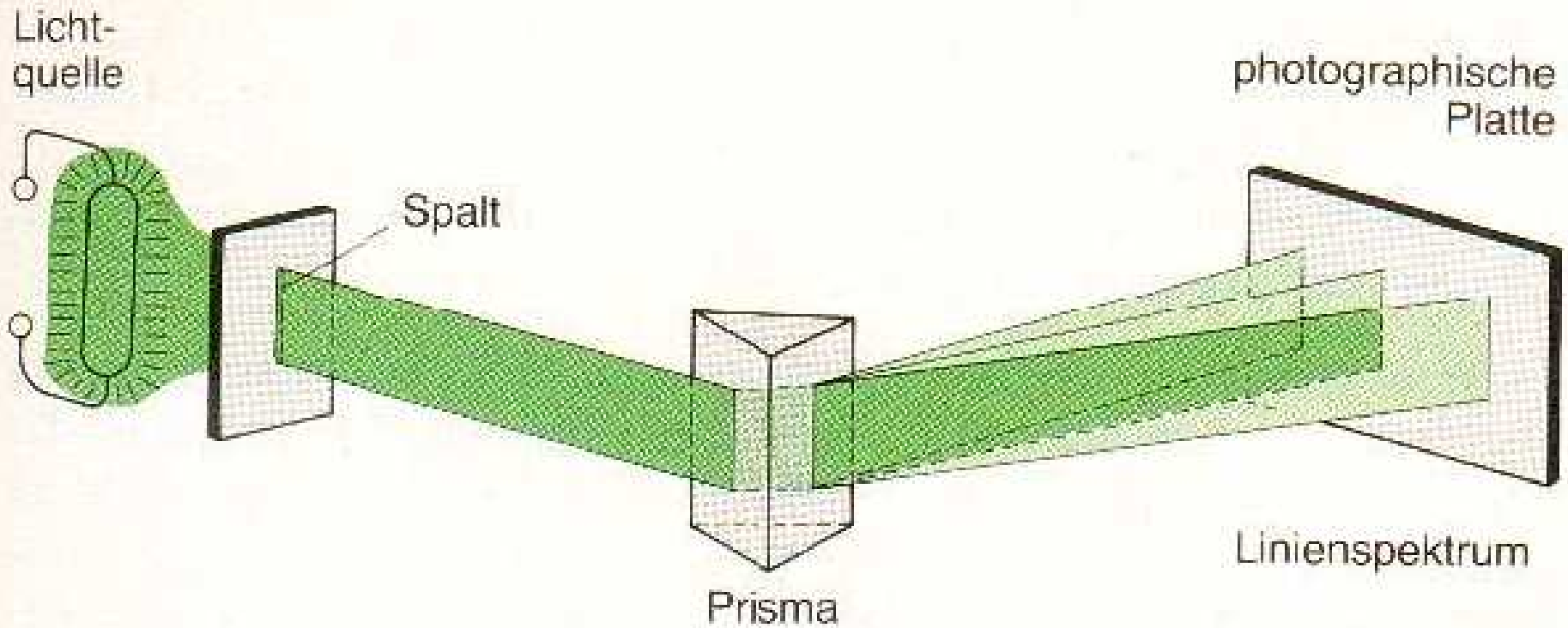
kontinuierliches Spektrum



Linienspektrum

# Linienspektren

---



# Linienpektrum des Wasserstoffs

---

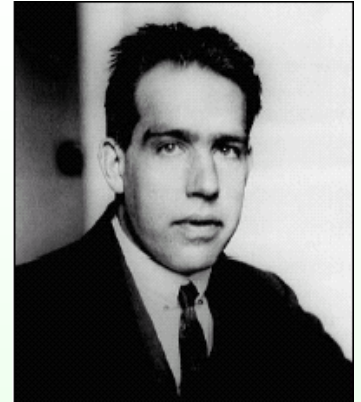


$$\frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

**$n > 2$**  Balmersches Seriengesetz  
(*Balmer*, 1885)

# Bohrsche Atomtheorie

---



*Niels Bohr*  
*1885-1962*

1. Das Elektron des H-Atoms kann sich nur auf **bestimmten** Kreisbahnen aufhalten.  
Bahnen = Energieniveaus, Energiezustände, Schale  
 $n = 1, 2, 3, 4, \dots$  oder *K, L, M, N*
2. Für jede Bahn hat das Elektron eine bestimmte Energie.  
 $n = 1$  (K-Schale):                      geringste Energie  
 $n = 2, 3, 4, \dots$  (L, M, N, ...)      zunehmende Energie
3. Wenn das Elektron sich auf der innersten Bahn befindet, und die geringste Energie hat, befindet sich das Atom im **Grundzustand**.  
Zufuhr von Energie       $\longrightarrow$       **angeregter Zustand**
4. Wenn das Atom von einem angeregten Zustand auf eine weiter innen liegende Bahn, springt, wird ein definierter Energiebetrag freigesetzt.

# Energie der Schalen

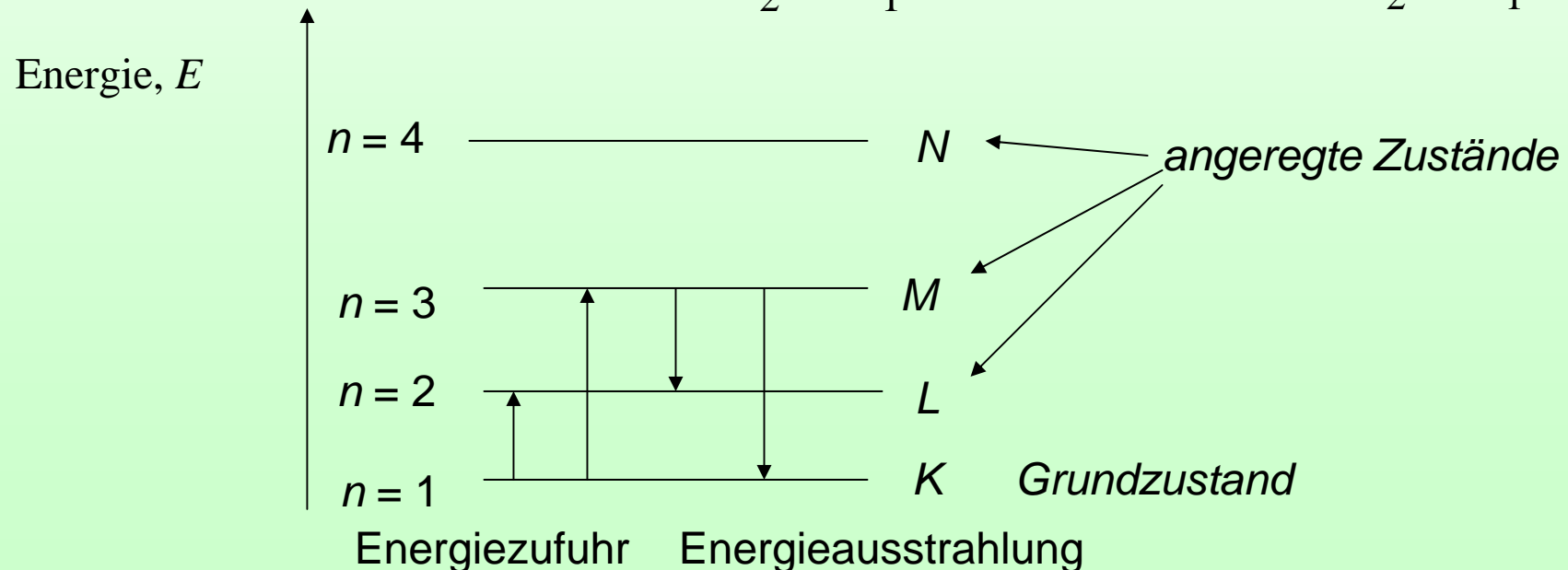
nach Bohr:

$$E_n = -\frac{2,179 \cdot 10^{-18}}{n^2} \quad \text{Joule, } n = 1, 2, 3, \dots$$

Bei Elektronenübergang:

$$E_2 - E_1 = h \cdot \nu = -2,179 \cdot 10^{-18} \cdot \left( \frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right)$$

$$\nu = -\frac{2,179 \cdot 10^{-18}}{h} \left( \frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) = 3,289 \cdot 10^{15} \left( \frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right)$$



# Bohrsche Atomtheorie

---

## **Der Erfolg** der Bohrschen Theorie:

komplette rechnerische Erklärung des Spektrums von Wasserstoff

## **Der Mangel** der Bohrschen Theorie:

die Elektronenstruktur der Atome mit mehreren Elektronen kann mit Hilfe des Bohrschen Modells nicht beschrieben werden.

# WELLENMECHANIK

## Welle – Teilchen Dualismus des Lichts

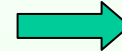
$$\lambda = \frac{c}{\nu}$$

Energie des Photons:

$$E = h\nu$$

da

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

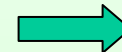


$$E = h \frac{c}{\lambda}$$

Andererseits, nach der Einstein-Gleichung:

$$E = mc^2$$

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



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

L. de Broglie (1924):

Nicht nur dem mit der Lichtgeschwindigkeit fliegenden Photon, sondern auch jedem anderen fliegenden Teilchen kann eine Wellennatur und eine Wellenlänge zugeordnet werden.

Wellenlänge des Elektrons:

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

# Wellenlänge

---

## Baseball

44,1 m/s

146 g

$$\lambda = 1,03 \cdot 10^{-34} \text{ m}$$

## Elektron

$2,19 \cdot 10^6$  m/s

$9,11 \cdot 10^{-28}$  g

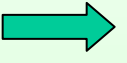
$$\lambda = 1,03 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

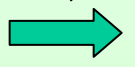


Bei Elektronen, Neutronen, usw. ist die Wellennatur experimentell zu beweisen, kann die Wellenlänge,  $\lambda$  bestimmt werden.

Der experimentelle Nachweis: von Davisson und Germer (1927)

---

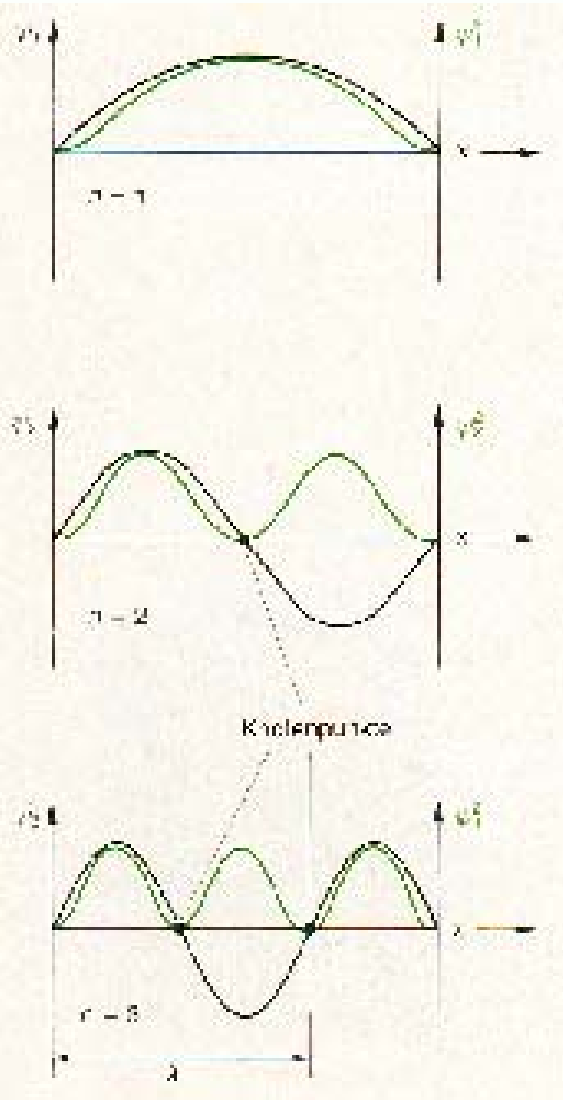
Die Anwendung der *de Broglieschen* Beziehung in der Atomtheorie 

das Elektron im Atom bewegt sich mit einer großen Geschwindigkeit, demzufolge kann das Elektron als eine Welle aufgefaßt werden 

 **Wellenmechanik**

# Das Elektron im Kasten

stehende Welle, stationäre Schwingung,  $\psi = \sin\pi \cdot n \cdot x$



$$d = n \frac{\lambda}{2} \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

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

- Geschwindigkeit des Elektrons:

$$v = \frac{h}{m \cdot \lambda} = \frac{h \cdot n}{2m \cdot d}$$

- Energie des Elektrons:

$$E = \frac{1}{2} m \cdot v^2 = \frac{h^2 \cdot n^2}{8 \cdot d^2 \cdot m}$$

- Knotenpunkte treten auf, wo  $\Psi^2 = 0$  ist
- beim Licht:  $\Psi^2 =$  Lichtintensität
- beim Elektron:  $\Psi^2 =$  Ladungsdichte  
hohe Ladungsdichte = hohe Aufenthaltswahrscheinlichkeit

$\Psi^2 = 0$ , keine Ladung

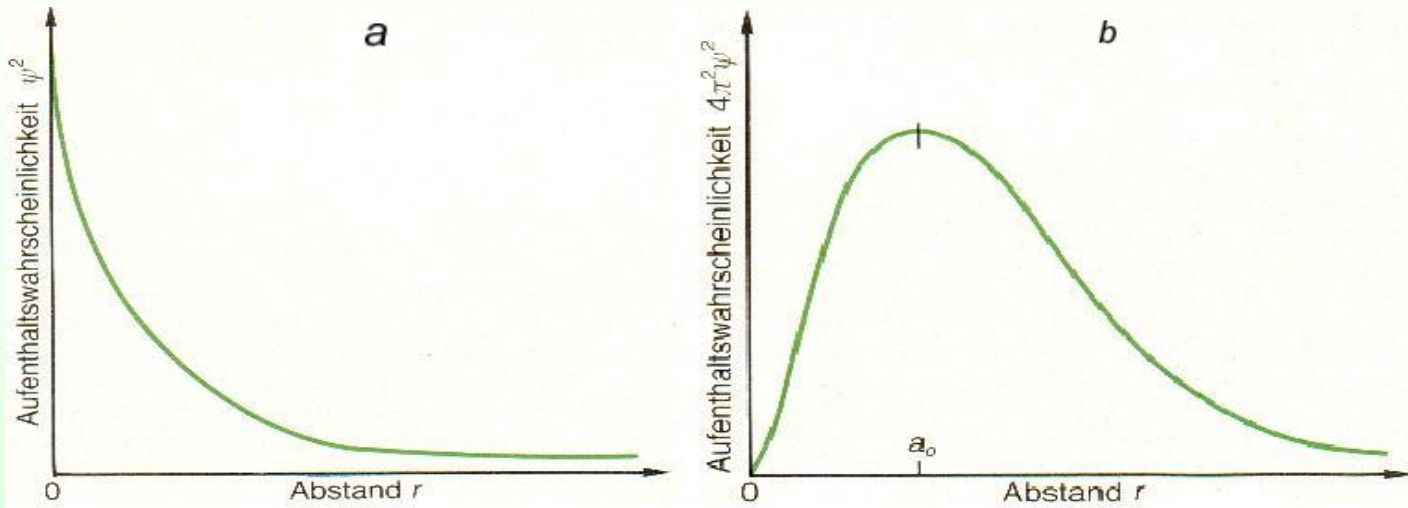
# Das wellenmechanische Atommodell – die Schrödinger-Gleichung

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2}(\mathbf{E} - \mathbf{E}_p)\psi = 0 \quad \text{zwei Unbekannten: } \Psi \text{ und } E$$

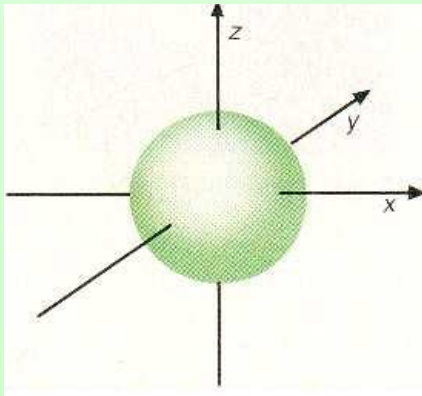
- Die Schrödinger-Gleichung ist die Grundlage der Wellenmechanik.
- Lösungen:  $\Psi$  Wellenfunktionen und die zugehörigen  $E$  Energieniveaus für die Elektronen in Atomen
- Beim Lösen ergeben sich mehrere Wellenfunktionen und Energiezustände.
- Jede Wellenfunktion beschreibt die Ladungsverteilung, d.h. die Aufenthaltsbereiche des Elektrons.
- Wellenfunktion = mathematischer Ausdruck des Orbitals
- Die Wahrscheinlichkeit, das Elektron in einem kleinen Volumenelement zu finden, ist proportional zu  $\Psi^2$ .
- Radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit,  $4r^2\pi \cdot \Psi^2$ :  
das Elektron irgendwo im Abstand  $r$  vom Atomkern anzutreffen

# Wellenfunktion, Aufenthaltswahrscheinlichkeit und die radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit

für ein Elektron im Zustand  $n = 1$



- Grenzflächendarstellung des Orbitals  
(Wasserstoff,  $n = 1$ )



Der Atomkern befindet sich im Ursprung des Achsenkreuzes, die Kugel schließt 90% der Ladung des Elektrons ein.

# Quantenzahlen (Schale, Unterschale, Orbitale)

---

Elektron in einem eindimensionalen Kasten: Charakterisierung der stehenden Wellen mit Hilfe einer ganzzahligen Größe  $n$  ( $n = 1, 2, 3, \dots$ )

Elektron in einem Atom: Charakterisierung des Elektronenzustandes mit drei Quantenzahlen

- **Hauptquantenzahl:** bezeichnet die Schale, zu der ein Elektron gehört. Die Schale ist ein Bereich, in dem die Aufenthaltswahrscheinlichkeit relativ hoch ist.  $n = 1, 2, 3, \dots$

- **Nebenquantenzahl:** bezeichnet die Unterschalen  
 $l = 0, 1, 2, 3, \dots, (n-1)$  ( $n$  Möglichkeiten)

$n = 1$	$l = 0$	1s	1 Unterschale
<hr/>			
$n = 2$	$l = 0$	2s	2 Unterschalen
	$l = 1$	2p	
<hr/>			
$n = 3$	$l = 0$	3s	3 Unterschalen
	$l = 1$	3p	
	$l = 2$	3d	

---

# Quantenzahlen

---

- **Magnetquantenzahl:** dient zur Unterscheidung der Orbitale in einer Unterschale (bestimmt die Zahl der Orbitale)

$m = +l, +(l-1)\dots 0\dots -(l-1), -l$  ( $2l + 1$  Möglichkeiten)

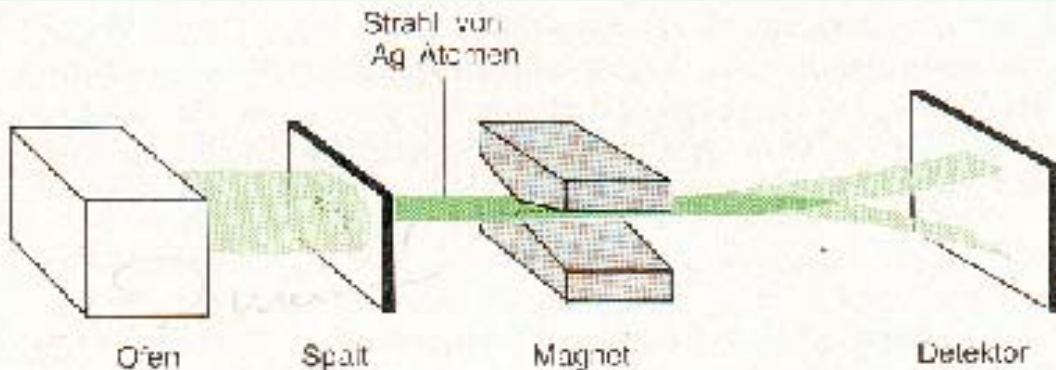
$l = 0$	$m = 0$	1 s Schale
$l = 1$	$m = -1$	} 3 p-Orbitale
	$m = 0$	
	$m = +1$	
$l = 2$	$m = -2$	} 5d Orbitale
	$m = -1$	
	$m = 0$	
	$m = +1$	
	$m = +2$	

# Quantenzahlen

- **Spinquantenzahl:** beschreibt die zwei möglichen Orientierung des Magnetfeldes eines Elektrons

$$s = +1/2 \text{ oder } -1/2 \text{ (entgegengesetzter Spin)}$$

Nachweis des Elektronen-Spins von *Stern* und *Gerlach* (1921)



**Ag: 47 Elektronen**

46 Elektronen:

23 Elektronenpaare mit entgegengesetztem Spin

+

1 ungepaartes Elektron

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



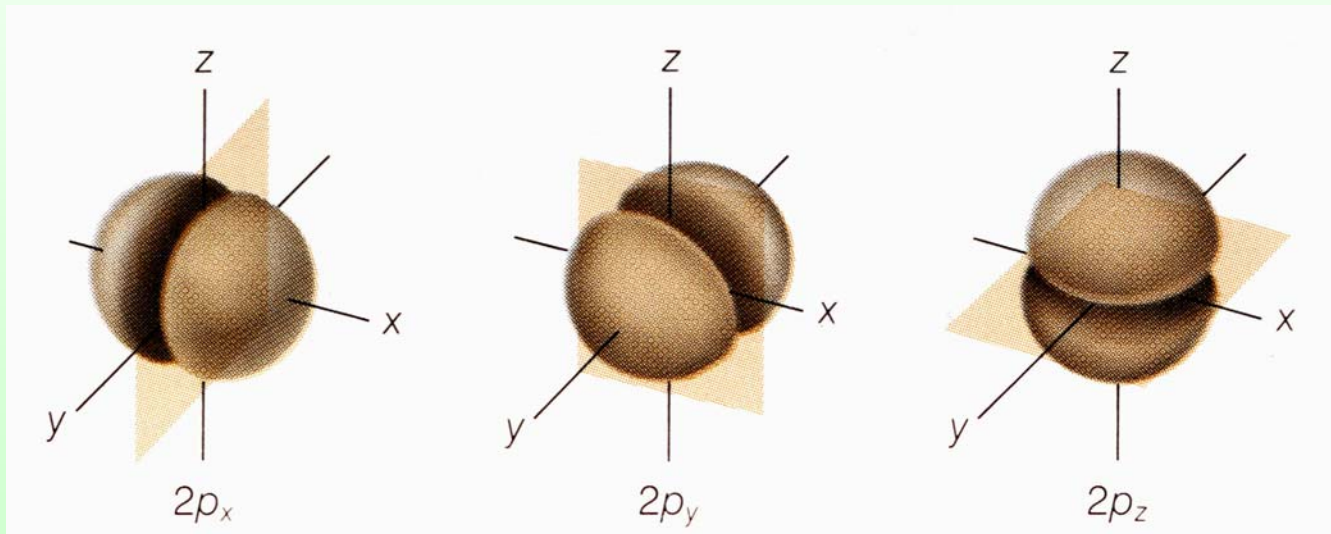
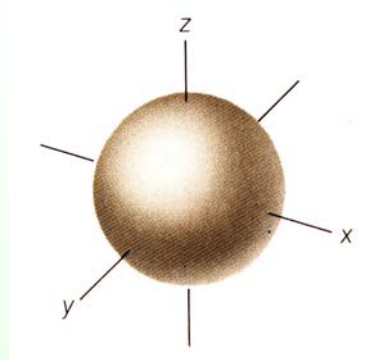
**zwei Teile des Ag-Strahles**

# Die Orbitale der ersten vier Schalen

Schale	Unterschale	Orbital	Unterschalen-Bezeichnung	Anzahl der Orbitale pro Unterschale	Anzahl der Elektronen pro Unterschale
1	0	0	1s	1	2
2	0	0	2s	1	2
	1	+1, 0, -1	2p	3	6
3	0	0	3s	1	2
	1	+1, 0, -1	3p	3	6
	2	+2, +1, 0, -1, -2	3d	5	10
4	0	0	4s	1	2
	1	+1, 0, -1	4p	3	6
	2	+2, +1, 0, -1, -2	4d	5	10
	3	+3, +2, +1, 0, -1, -2, -3	4f	7	14

# Ladungsverteilungen

$n = 1 \quad l = 0$

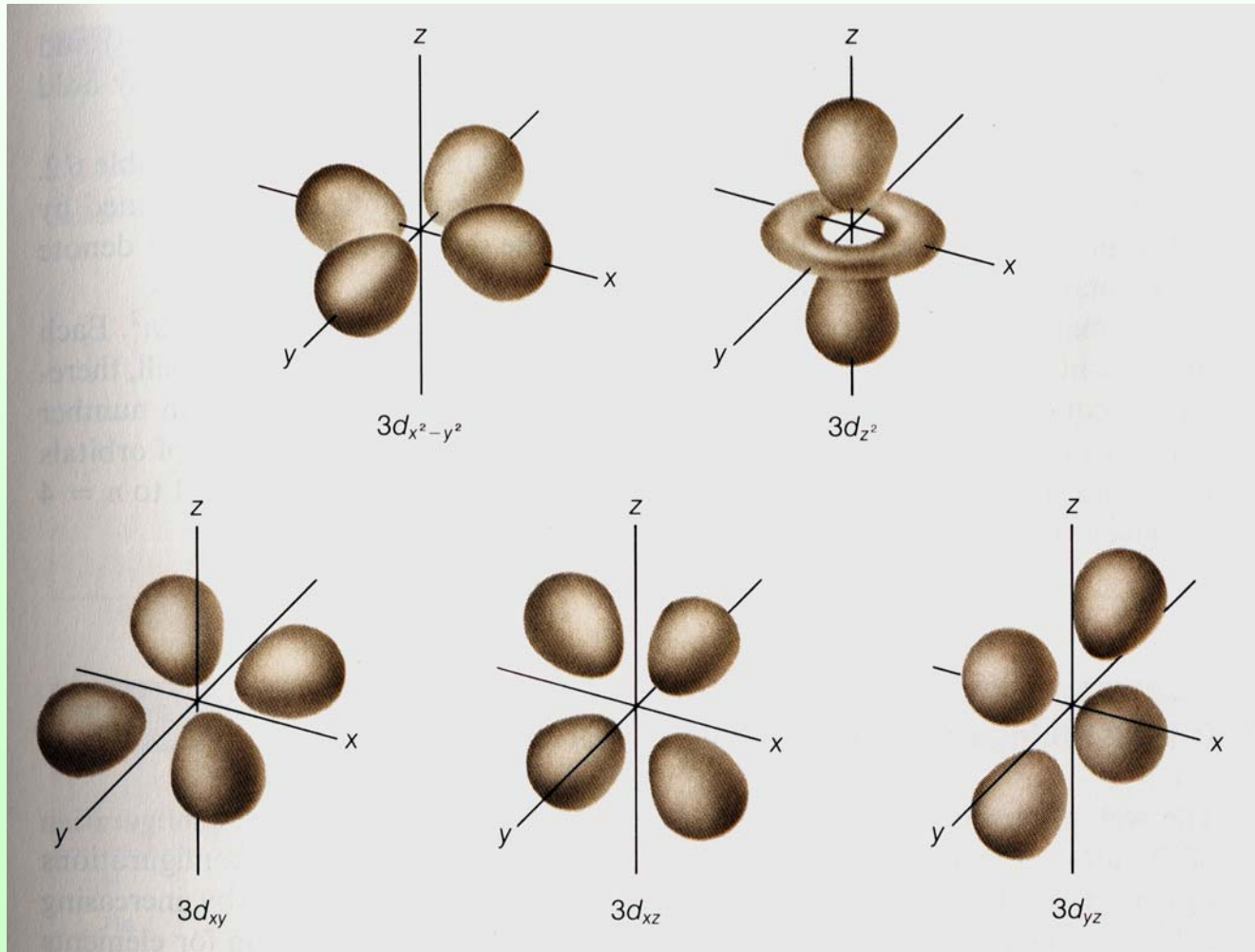


$n = 2 \quad l = 1 \quad m = -1, 0, +1 \quad 3 \text{ Orbitale}$

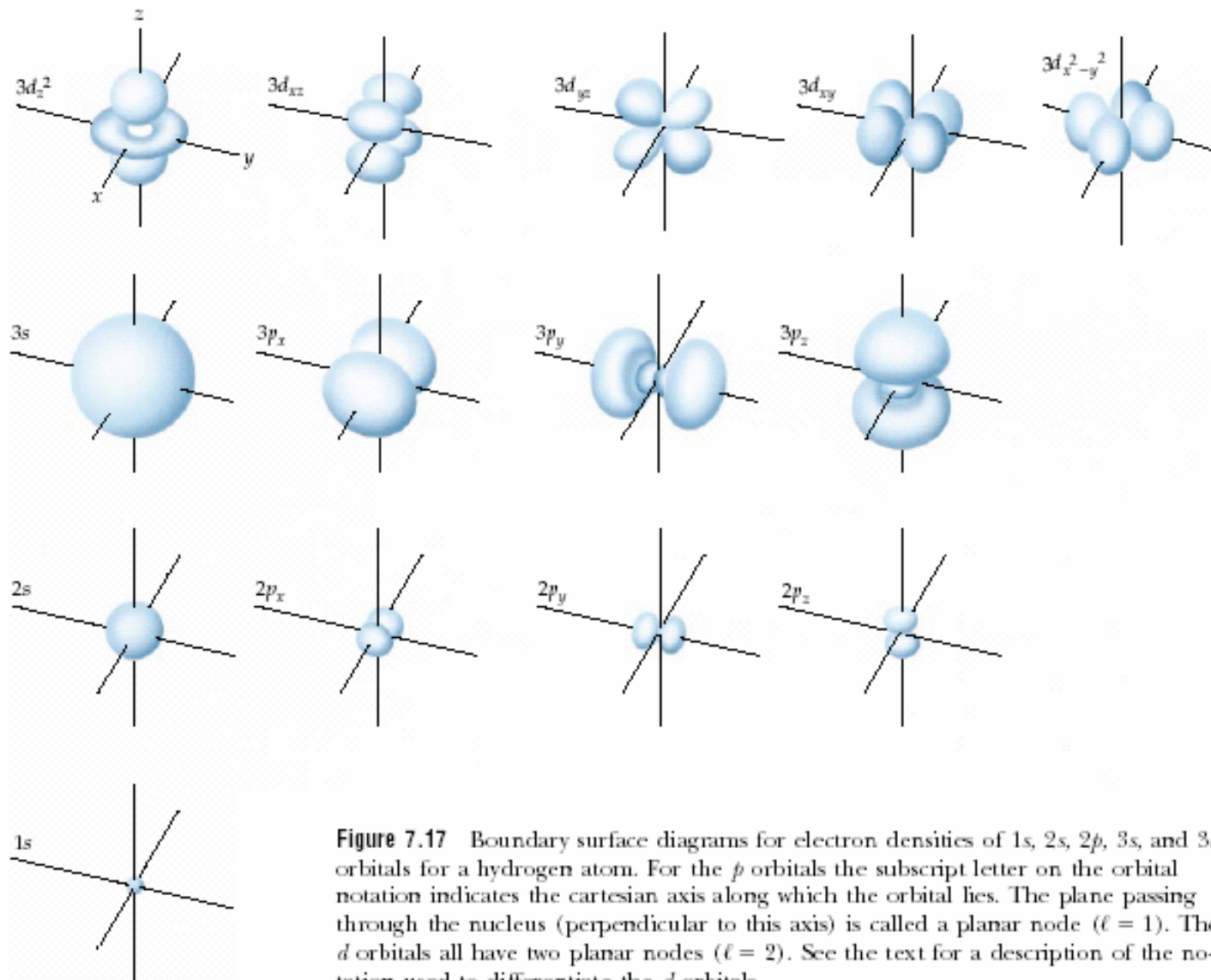
# Ladungsverteilungen

d Orbitale  $n = 3$   
 $l = 2$   
 $m = -2, -1, 0, +1, +2$

5 d Orbitale



# Die Ladungsverteilung der Orbitale



**Figure 7.17** Boundary surface diagrams for electron densities of 1s, 2s, 2p, 3s, and 3d orbitals for a hydrogen atom. For the *p* orbitals the subscript letter on the orbital notation indicates the cartesian axis along which the orbital lies. The plane passing through the nucleus (perpendicular to this axis) is called a planar node ( $\ell = 1$ ). The *d* orbitals all have two planar nodes ( $\ell = 2$ ). See the text for a description of the notation used to differentiate the *d* orbitals.

# Das Pauli-Prinzip

---

Pauli-Prinzip = Ausschließungsprinzip (Pauli, 1925): keine zwei Elektronen dürfen in einem Atom in allen vier Quantenzahlen  $n, l, m, s$  übereinstimmen.

1s Orbital:  $1,0,0,+1/2$  bzw.  $1,0,0,-1/2$  2 Elektronen

---

2s Orbital:  $2,0,0,+1/2$  bzw.  $2,0,0,-1/2$  2 Elektronen

2p Orbital  $\left\{ \begin{array}{l} 2,1,-1,-1/2; \quad 2,1,0,-1/2; \quad 2,1,+1,-1/2 \\ 2,1,-1,+1/2; \quad 2,1,0,+1/2; \quad 2,1,+1,+1/2 \end{array} \right\}$  6 Elektronen

---

3s Orbital 2 Elektronen  
3p Orbital 6 Elektronen  
3d Orbital 10 Elektronen

---

Die maximale Anzahl der Elektronen in der Schale  $n$ :  $2n^2$

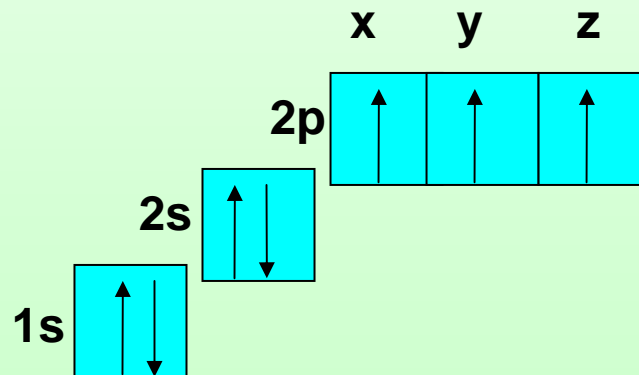
# Hundsche Regel

---

Die elektronen verteilen sich auf die energiegelichen Orbitale so, dass eine maximale Anzahl der ungepaarten Elektronen mit parallelem Spin resultiert.

Die Elektronenverteilung auf den Orbitalen = *Elektronenkonfiguration*

z. B. Elektronenkonfiguration des Stickstoffs:  $1s^2 2s^2 2p^3$

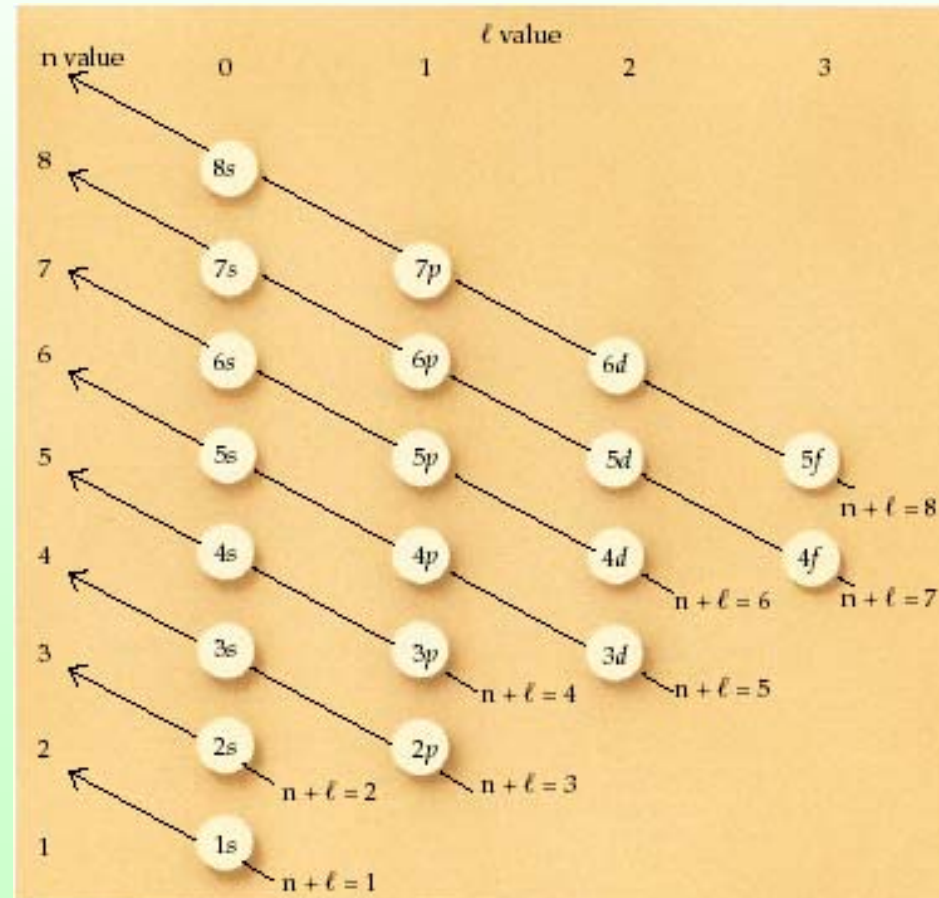
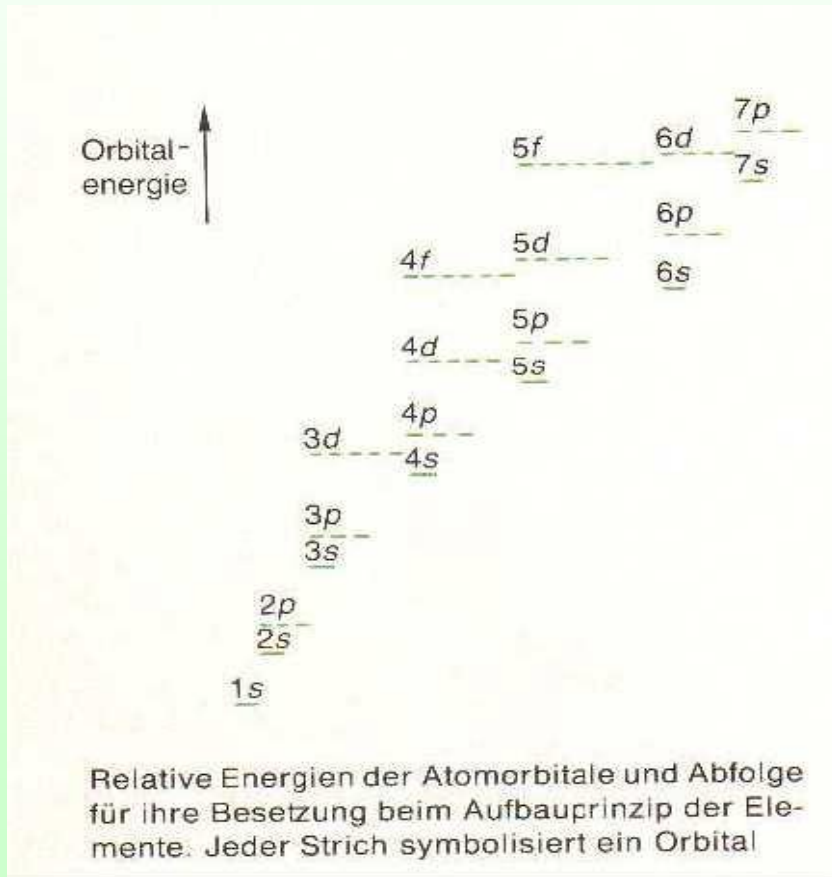


(paralleler Spin = gleiche Richtung des Spins)

# Die Elektronenstruktur der Elemente

**Aufbauprinzip:** jedes neu hinzutretende Elektron besetzt das energetisch am tiefsten liegende, noch verfügbare Orbital

## Relative Energien der Atomorbitale



# Das Periodensystem der Elemente

---

*L. Meyer (1869), D. Mendeleew (1869)*

Ordnung nach zunehmende Atommasse →  
*periodisches* Auftauchen der Eigenschaften

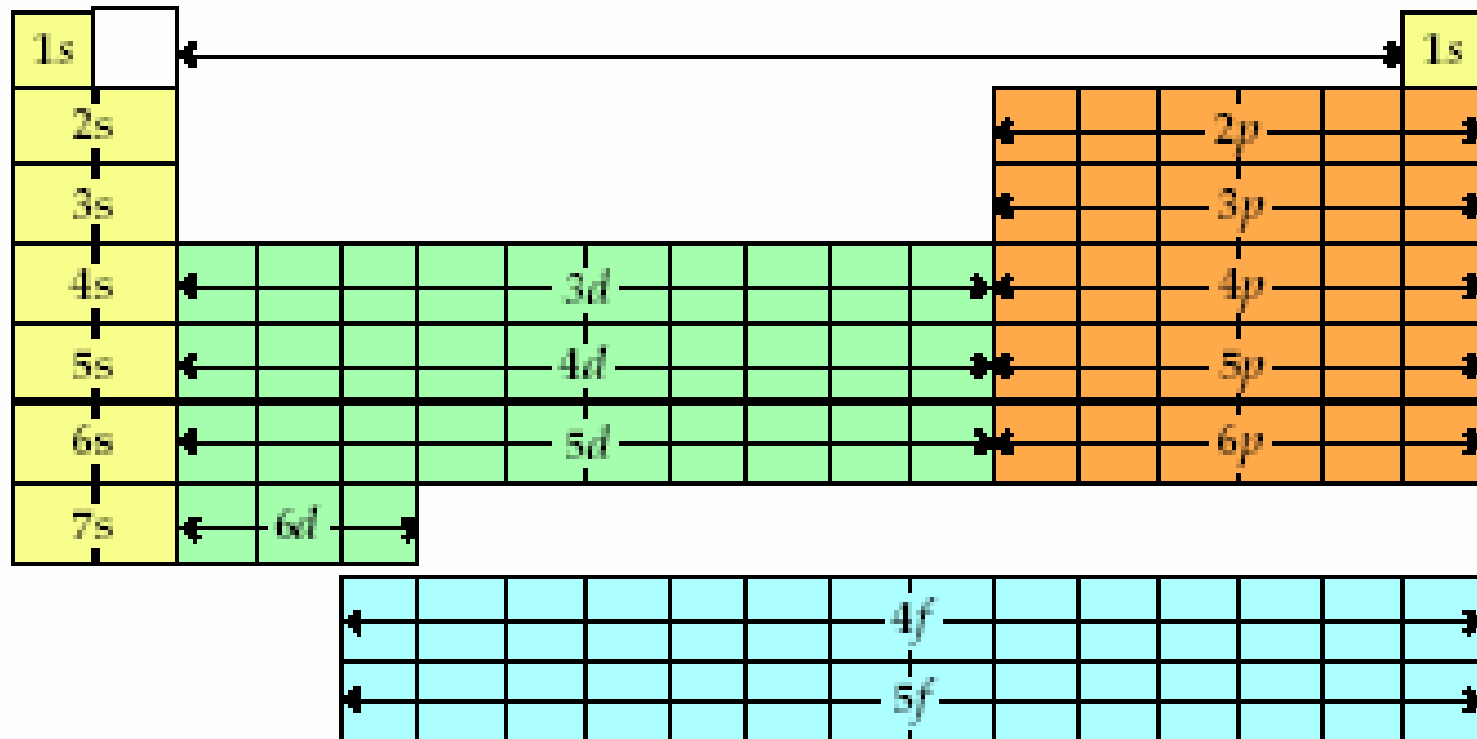
**Gruppen:** Elemente mit ähnlichen Eigenschaften

**Perioden:** Elemente mit stufenweise  
veränderlichen Eigenschaften



*Dimitri Mendeleev*  
1834-1907

# Klassifizierung der Elemente



s-block elements

d-block elements (transition metals)

p-block elements

f-block elements: lanthanides (4f) and actinides (5f)

																Metals							
																Metalloids							
																Nonmetals							
1A (1)													3A (13)	4A (14)	5A (15)	6A (16)	7A (17)	8 (18)					
Hydrogen 1 H	2A (2)												Boron 5 B	Carbon 6 C	Nitrogen 7 N	Oxygen 8 O	Fluorine 9 F	Helium 2 He					
Lithium 3 Li	Beryllium 4 Be											Aluminum 13 Al	Silicon 14 Si	Phosphorus 15 P	Sulfur 16 S	Chlorine 17 Cl	Neon 10 Ne						
Sodium 11 Na	Magnesium 12 Mg	3B (3)	4B (4)	5B (5)	6B (6)	7B (7)	8B (8) (9) (10)			1B (11)	2B (12)												
Potassium 19 K	Calcium 20 Ca	Scandium 21 Sc	Titanium 22 Ti	Vanadium 23 V	Chromium 24 Cr	Manganese 25 Mn	Iron 26 Fe	Cobalt 27 Co	Nickel 28 Ni	Copper 29 Cu	Zinc 30 Zn	Gallium 31 Ga	Germanium 32 Ge	Arsenic 33 As	Selenium 34 Se	Bromine 35 Br	Krypton 36 Kr						
Rubidium 37 Rb	Strontium 38 Sr	Yttrium 39 Y	Zirconium 40 Zr	Niobium 41 Nb	Molybdenum 42 Mo	Technetium 43 Tc	Ruthenium 44 Ru	Rhodium 45 Rh	Palladium 46 Pd	Silver 47 Ag	Cadmium 48 Cd	Indium 49 In	Tin 50 Sn	Antimony 51 Sb	Tellurium 52 Te	Iodine 53 I	Xenon 54 Xe						
Cesium 55 Cs	Barium 56 Ba	Lanthanum 57 *La	Hafnium 72 Hf	Tantalum 73 Ta	Tungsten 74 W	Rhenium 75 Re	Osmium 76 Os	Iridium 77 Ir	Platinum 78 Pt	Gold 79 Au	Mercury 80 Hg	Thallium 81 Tl	Lead 82 Pb	Bismuth 83 Bi	Polonium 84 Po	Astatine 85 At	Radon 86 Rn						
Francium 87 Fr	Radium 88 Ra	Actinium 89 **Ac	Rutherfordium 104 Rf	Hassium 105 Ha	Seaborgium 106 Sg	Nihonium 107 Ns	Hassium 108 Hs	Meitnerium 109 Mt	110 Discovered Nov. 1994	111 Discovered Dec. 1994													

**\*Lanthanide Series**

Cerium 58 Ce	Praseodymium 59 Pr	Neodymium 60 Nd	Promethium 61 Pm	Samarium 62 Sm	Europium 63 Eu	Gadolinium 64 Gd	Terbium 65 Tb	Dysprosium 66 Dy	Holmium 67 Ho	Erbium 68 Er	Thulium 69 Tm	Ytterbium 70 Yb	Lutetium 71 Lu
--------------------	--------------------------	-----------------------	------------------------	----------------------	----------------------	------------------------	---------------------	------------------------	---------------------	--------------------	---------------------	-----------------------	----------------------

**\*\*Actinide Series**

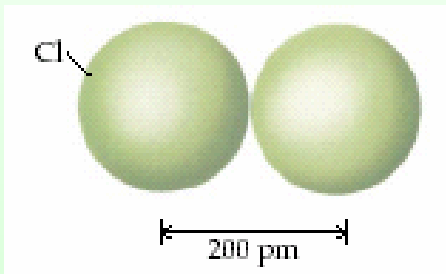
Thorium 90 Th	Protactinium 91 Pa	Uranium 92 U	Neptunium 93 Np	Plutonium 94 Pu	Americium 95 Am	Curium 96 Cm	Berkelium 97 Bk	Californium 98 Cf	Einsteinium 99 Es	Fermium 100 Fm	Mendelevium 101 Md	Nobelium 102 No	Lawrencium 103 Lr
---------------------	--------------------------	--------------------	-----------------------	-----------------------	-----------------------	--------------------	-----------------------	-------------------------	-------------------------	----------------------	--------------------------	-----------------------	-------------------------

# Eigenschaften der Atome

## Atomgröße

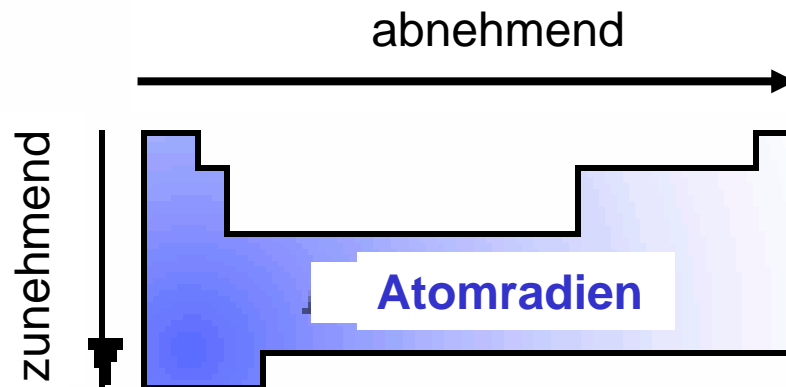
ein Atom hat keine definierte Oberfläche, → kann auch nicht ausgemessen werden.

Der Abstand zwischen den Kernen aneinandergebundener Atome ist jedoch messbar!

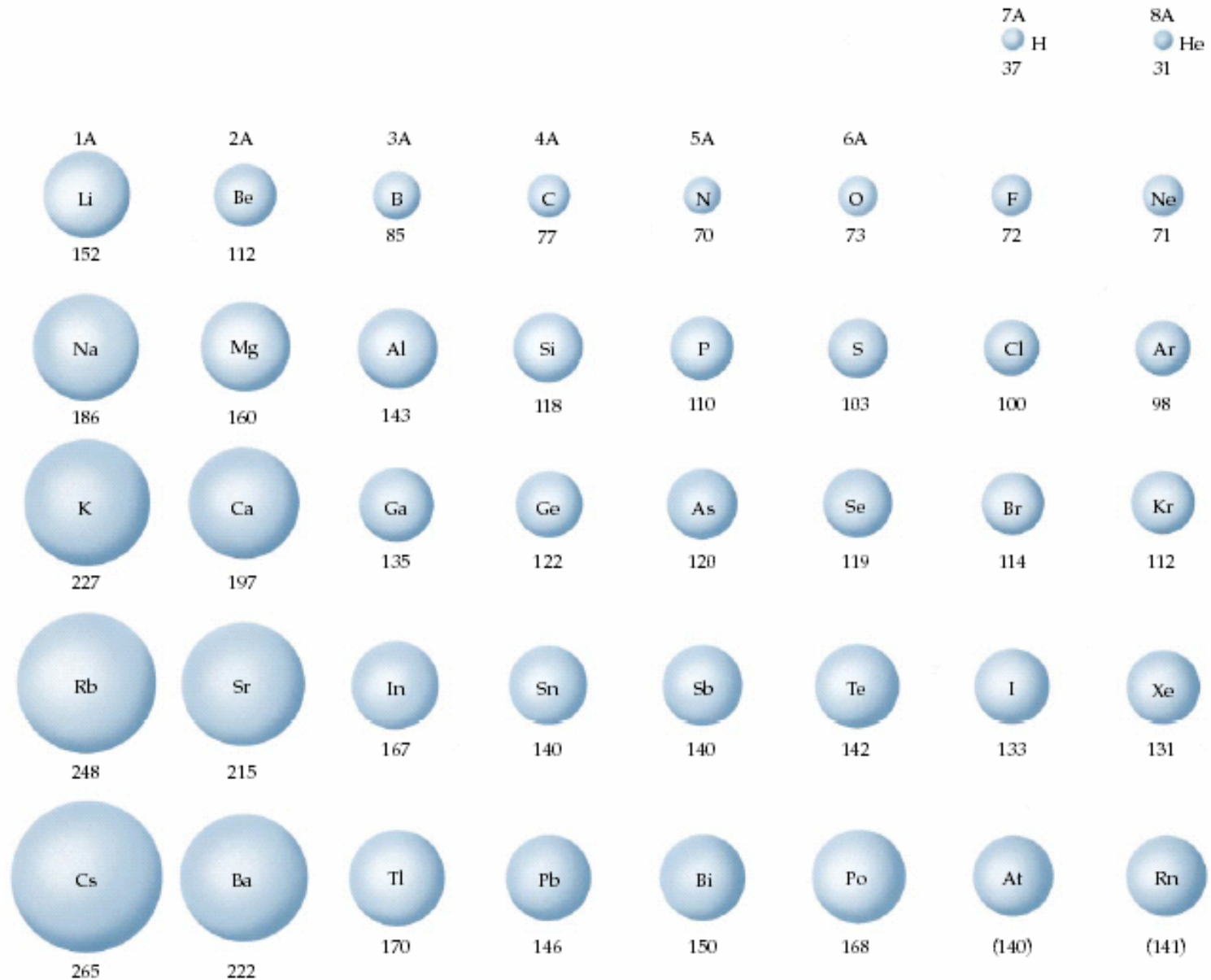


Kovalenzradius = Bindungsabstand/2

Kov.Atomradius von Chlor:  $200/2 = 100$  pm



# Atomradien

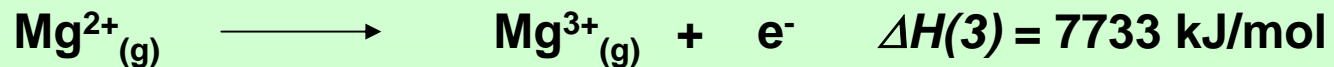
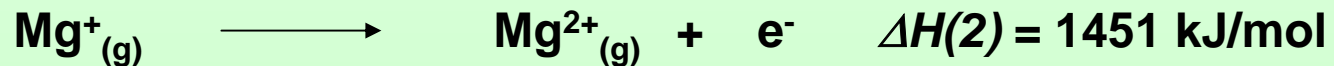
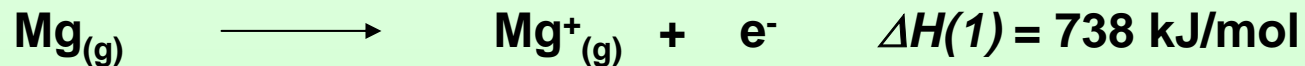
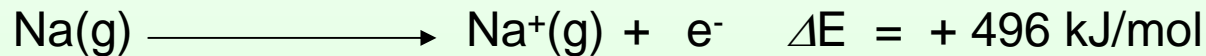
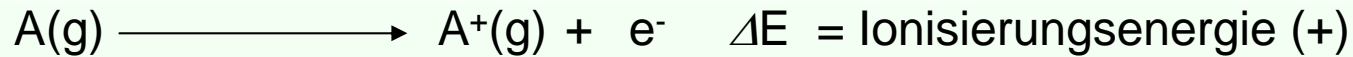


# Ionisierungsenergie

---

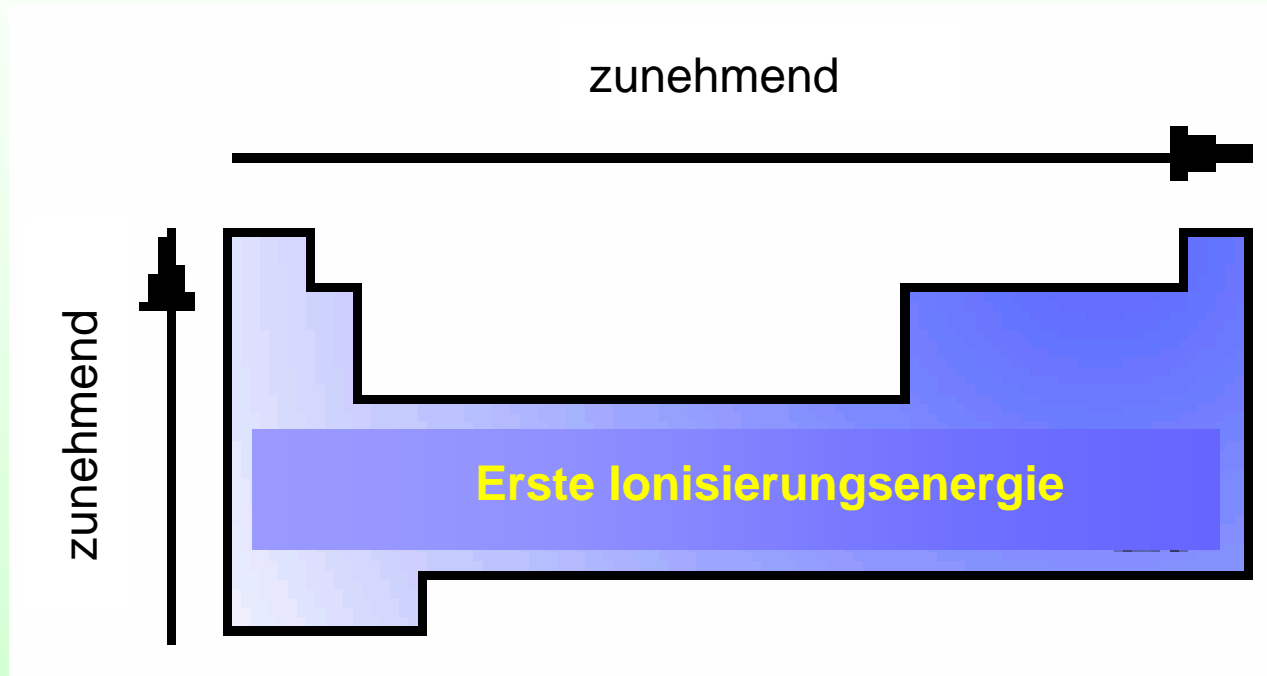
## Ionisierungsenergie:

die aufzuwendende Energie, um das am schwächsten gebundene Elektron im Grundzustand zu entreißen (**erste Ionisierungsenergie**)



# Generelle Tendenzen für die Ionisierungsenergie im Periodensystem

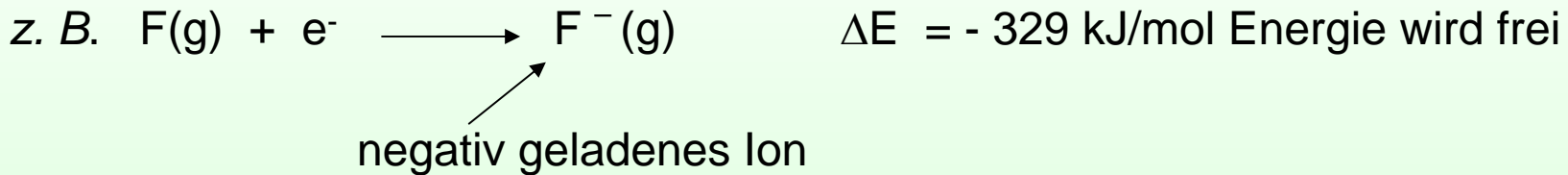
---



# Elektronenaffinität



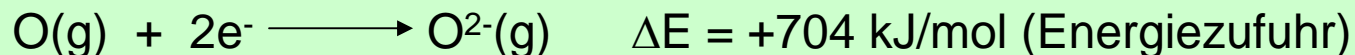
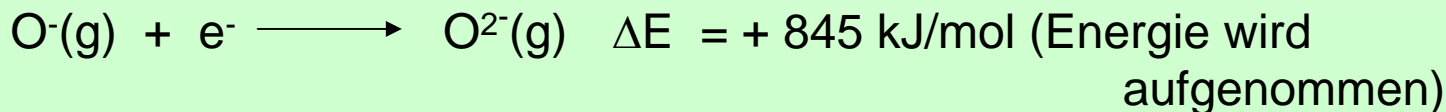
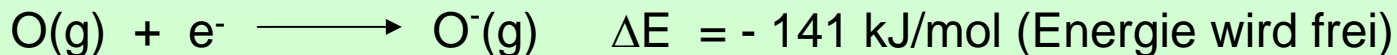
$\Delta E$  = umgesetzte Energie bei der Aufnahme eines Elektrons durch ein Atom in Gaszustand



Beispiele: - Halogene

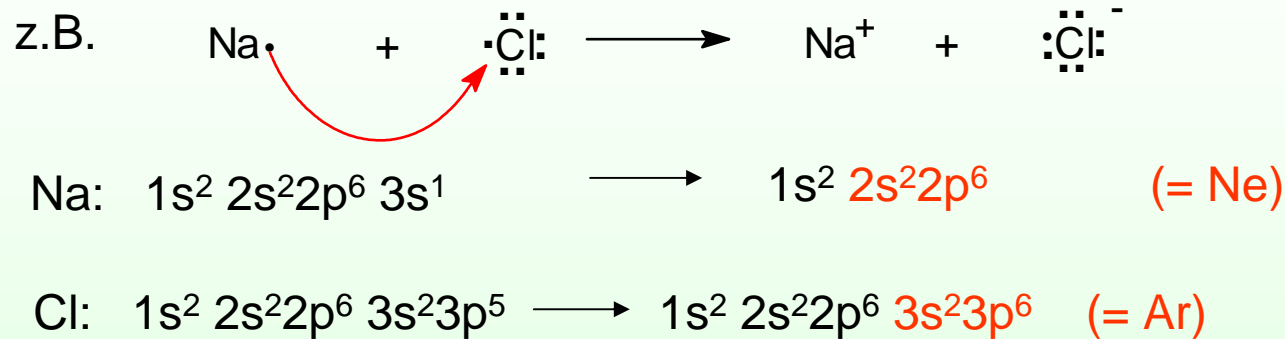
Atom	F	Cl	Br	I
$\Delta E$	-328	-349	-325	-295

- Sauerstoff



# Ionenbindung

## - Bildung der Ionen



Die entstandenen Ionen sind mit den Edelgasen isoelektronisch.

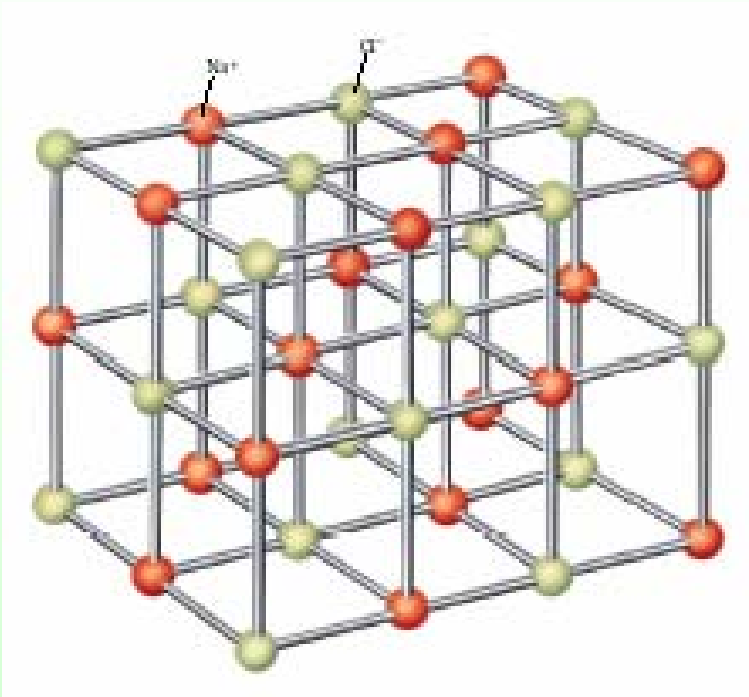
## - Eigenschaften der Ionen

- Kationen: positive elektrische Ladung
- Anionen: negative elektrische Ladung
- Metalle:  $\longrightarrow$  Kationen;  $\text{Mg} \longrightarrow \text{Mg}^{2+} + 2e$
- Nichtmetall-Atome:  $\longrightarrow$  Anionen;  $\text{Cl} + e \longrightarrow \text{Cl}^-$
- Mehratomige Ionen:  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$   
 $\text{OH}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$

# Ionenbindung

Ionenverbindungen im festen Zustand

— Ionenkristall



## Koordinationszahl:

die Zahl der nächsten Nachbarionen um ein Atom.

NaCl-Kristall: 6

Ausschnitt aus der NaCl-Struktur

- Die Linien zwischen den Ionen bedeuten keine kovalente Bindungen.
- Die Ionen werden durch elektrostatische Anziehungskräfte zusammengehalten.

# Ionenradien

Der Ionenradius für ein Kation immer **kleiner**, als der Kovalenzradius für das gleiche Element

Ionenradien einiger Kationen (*pm*)

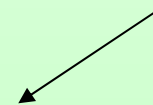
Li <sup>+</sup>	76	Be <sup>2+</sup>	45			Fe	117
Na <sup>+</sup>	102	Mg <sup>2+</sup>	72	Al <sup>3+</sup>	54	Fe <sup>2+</sup>	75
K <sup>+</sup>	138	Ca <sup>2+</sup>	100	Ga <sup>3+</sup>	62	Fe <sup>3+</sup>	60
Rb <sup>+</sup>	152	Sr <sup>2+</sup>	118				
Cs <sup>+</sup>	167	Ba <sup>2+</sup>	135				

Der Ionenradius eines Anions ist immer **größer**, als der Kovalenzradius für das gleiche Element

Ionenradien einiger Anionen (pm)

(O 66)	O <sup>2-</sup>	140	F <sup>-</sup>	133	(F 64)
(S 103)	S <sup>2-</sup>	184	Cl <sup>-</sup>	181	(Cl 99)
			Br <sup>-</sup>	196	(Br 114)
			I <sup>-</sup>	220	(I 133)

*Kovalenzradien*



# Ionenradien

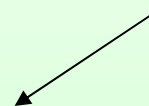
---

Der Ionenradius eines Anions ist immer **größer**, als der Kovalenzradius für das gleiche Element

Ionenradien einiger Anionen (pm)

(O 66)	O <sup>2-</sup>	140	F <sup>-</sup>	133	(F 64)
(S 103)	S <sup>2-</sup>	184	Cl <sup>-</sup>	181	(Cl 99)
			Br <sup>-</sup>	196	(Br 114)
			I <sup>-</sup>	220	(I 133)

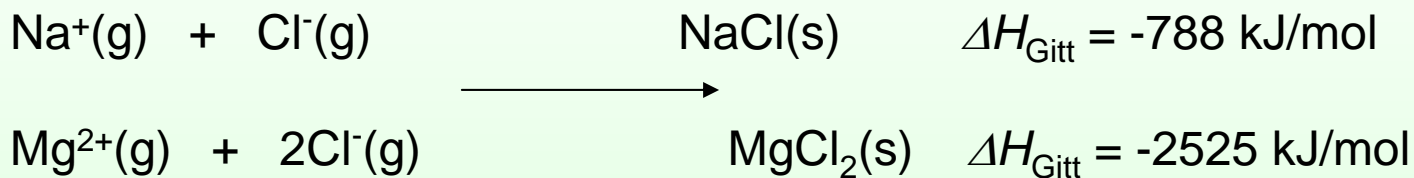
*Kovalenzradien*



## Gitterenergie, $\Delta H$

---

Freigesetzte Energie, wenn Ionen aus dem Gaszustand zu einem Ionenkristall zusammengefügt werden.



Die *Gitterenergie* hängt von

- der **Größe** und
- der **Ladung**

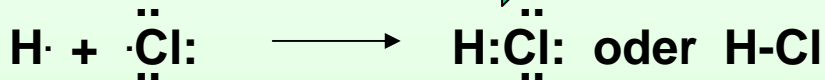
der Ionen ab.

# Die kovalente Bindung

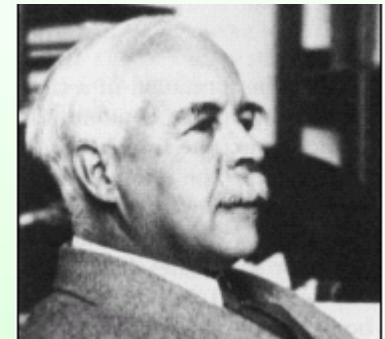


In einem Molekül werden die Atome durch **kovalente Bindungen** zusammengehalten.

- bindendes El.paar
- nichtbindende (einsame, freie) El.paare



kovalente Einfachbindung = ein Elektronenpaar,  
das zwei Atomen gemeinsam angehört  
ein Bindungsstrich = ein Elektronenpaar



G. N. Lewis  
1875-1946

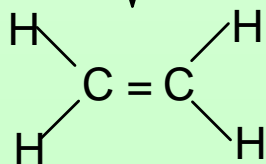
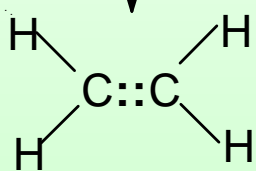
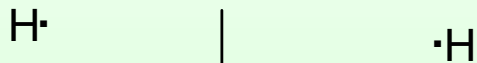
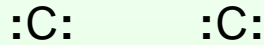
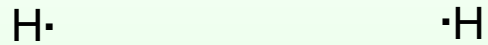
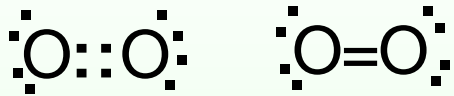
**Lewis-Theorie:** das Erreichen der Edelgaskonfiguration als Ziel für jedes Atom

Die Elektronenkonfiguration der Edelgase:  $ns^2np^6$  Oktett  
Lewis-Theorie  $\longrightarrow$  Oktettregel

# Mehrfachbindungen

Doppelbindung:

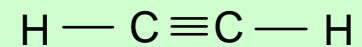
zwei gemeinsame Elektronenpaare



Ethylen (Ethen)

Dreifachbindung:

drei gemeinsame Elektronenpaare



Acetylen (Ethin)

# Mehrfachbindungen

---

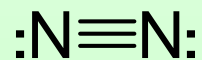
Die Zahl der kovalenten Bindungen:  $8 - N$

$N$  = Hauptgruppennummer im PSE

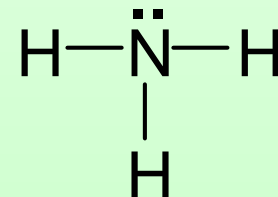
z.B. bei Stickstoff:

$N = 5$

Zahl der kovalenten Bindungen:  $8 - 5 = 3$



Stickstoff



Ammoniak

# Übergänge zwischen Ionenbindung und kovalenter Bindung

## reine Ionenbindung



Metalle mit niedriger Ionisierungsenergie und Nichtmetalle mit hoher Elektronenaffinität

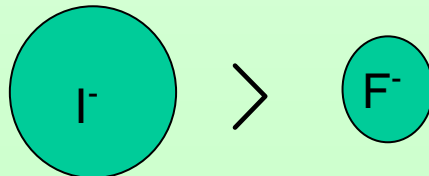
## reine kovalente Bindung



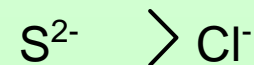
Die **reine Ionenbindung** und die **reine kovalente Bindung** sind nur Extreme.

**Polarisierbarkeit** (Deformierbarkeit) eines Ions abhängig von

- **der Größe** und
- **der Ladung** des Ions



$$r(\text{I}^-) = 220 \text{ pm} \quad r(\text{F}^-) = 133 \text{ pm}$$

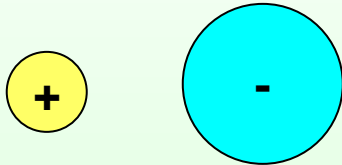


# Übergänge zwischen Ionenbindung und kovalenter Bindung

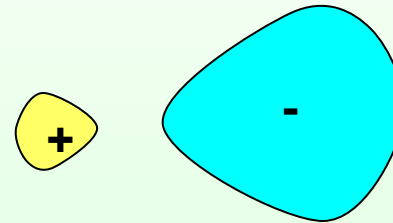
---

## Die Wirkung der Kationen:

**polarisieren** die Elektronenwolke des benachbarten Anions



**Ionenbindung**



**deformierte Ionen**

Die Stärke der Fähigkeit zu polarisieren hängt von der

**Größe und  
Ladung**

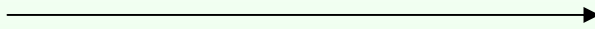
der Kationen ab.

# Übergänge zwischen Ionenbindung und kovalenter Bindung

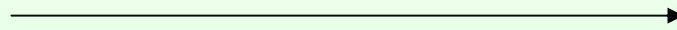
---



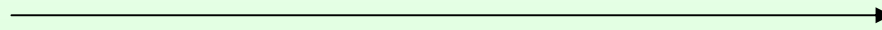
zunehmende Ladung



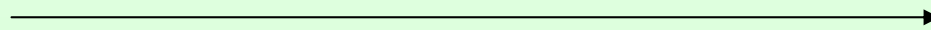
abnehmende Ionengröße



zunehmende Polarisierfähigkeit



zunehmender kovalenter Charakter



**KCl**: typische Ionenverbindung

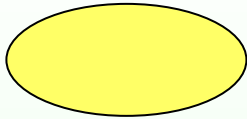
**TiCl<sub>4</sub>**: eine Flüssigkeit

(bei Raumtemp.)

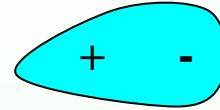
besteht aus Molekülen

# Polare und unpolare Moleküle

---



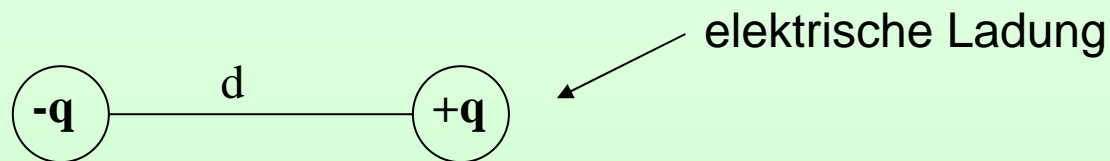
kovalente Bindung:  
gleiche Atome



kovalente Bindung:  
unterschiedliche Atome

**Polare kovalente Bindung:** wenn zwei unterschiedliche Atome durch eine kovalente Bindung verknüpft sind, ist die Elektronenladung nicht symmetrisch zwischen den beiden Atomkernen verteilt.

Ein Dipol:



**Das Dipolmoment:**

$$\mu = q \cdot d$$

(Ladung) x (Abstand)

# Elektronegativität

## - Definition

Die Elektronegativität ist ein Maß für die Fähigkeit eines Atoms, die Elektronen in einem Molekül an sich zu ziehen.

## - Ableitung der Elektronegativität (*Linus Pauling, 1932*)

$$E_{A-B} > 1/2(E_{A-A} + E_{B-B})$$

$$\Delta = E_{A-B} - 1/2(E_{A-A} + E_{B-B})$$

$$X_A - X_B = 0.102\sqrt{\Delta}$$

$E_{A-B}$ : Bindungsenergie des A-B Moleküls

$E_{A-A}$ : Bindungsenergie des A-A Moleküls

$E_{B-B}$ : Bindungsenergie des B-B Moleküls

$\Delta$  = extraionische Energie

$X_A, X_B$  = Elektronegativität von A bzw. B

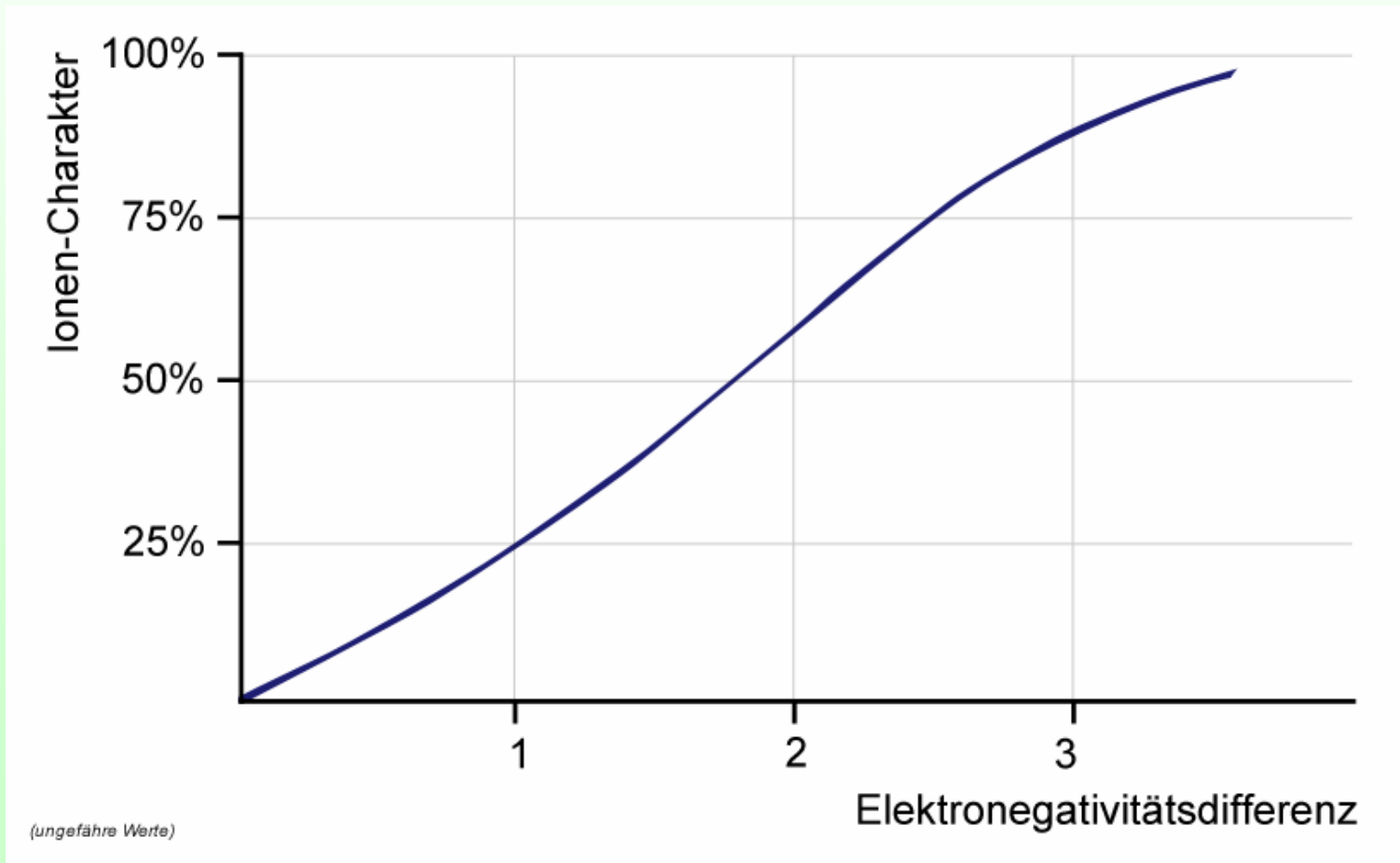
## - Einige Zahlenwerte der Elektronegativität

<b>K</b>	<b>Na</b>	<b>Li</b>	<b>Ca</b>	<b>Mg</b>	<b>B</b>	<b>H</b>	<b>C</b>	<b>N</b>	<b>O</b>	<b>F</b>
<b>0.8</b>	<b>0.9</b>	<b>1.0</b>	<b>1.0</b>	<b>1.3</b>	<b>2.0</b>	<b>2.2</b>	<b>2.6</b>	<b>3.0</b>	<b>3.4</b>	<b>4.0</b>

$X(F) = 4,0$   
willkürliche  
Zuweisung

# Elektronegativität

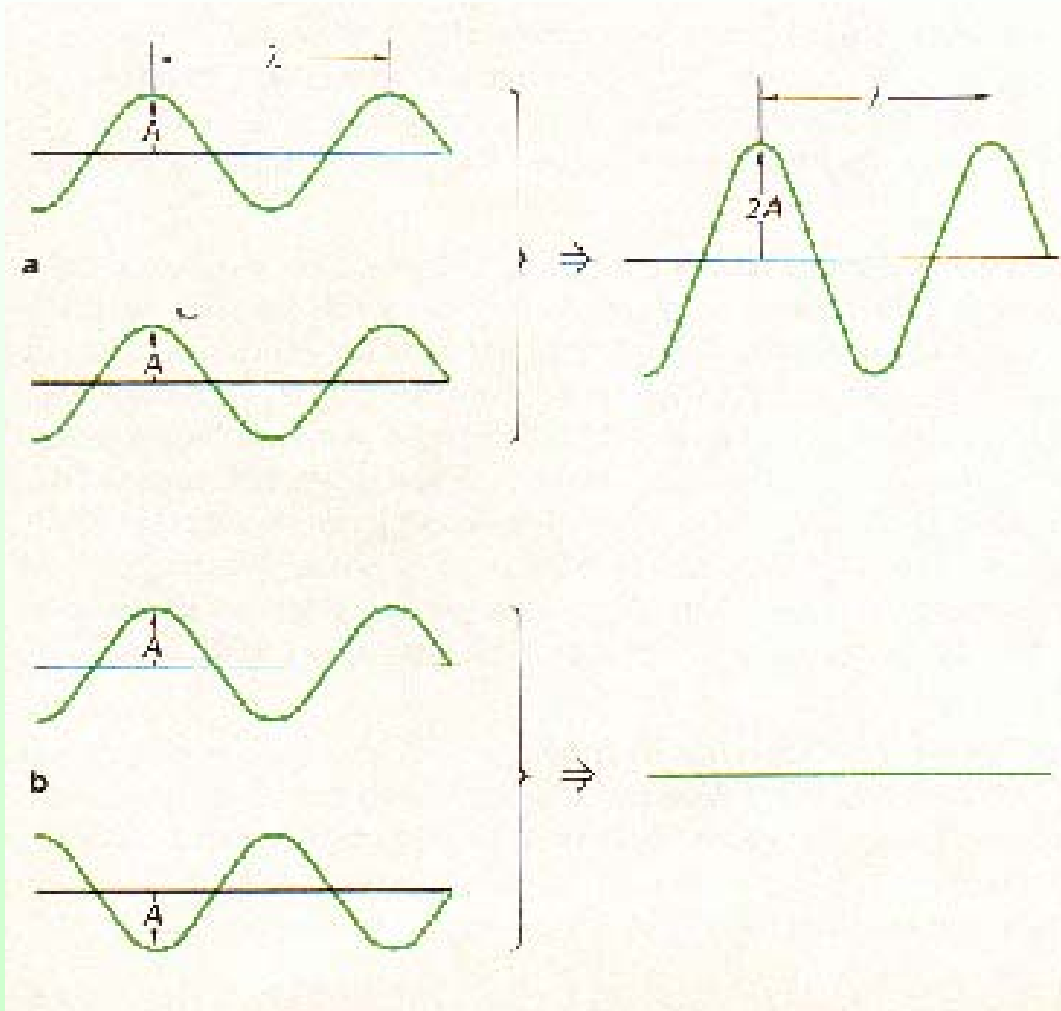
<b>K</b>	<b>Na</b>	<b>Li</b>	<b>Ca</b>	<b>Mg</b>	<b>B</b>	<b>H</b>	<b>C</b>	<b>N</b>	<b>O</b>	<b>F</b>
<b>0.8</b>	<b>0.9</b>	<b>1.0</b>	<b>1.0</b>	<b>1.3</b>	<b>2.0</b>	<b>2.2</b>	<b>2.6</b>	<b>3.0</b>	<b>3.4</b>	<b>4.0</b>



# MOLEKÜLORBITALE

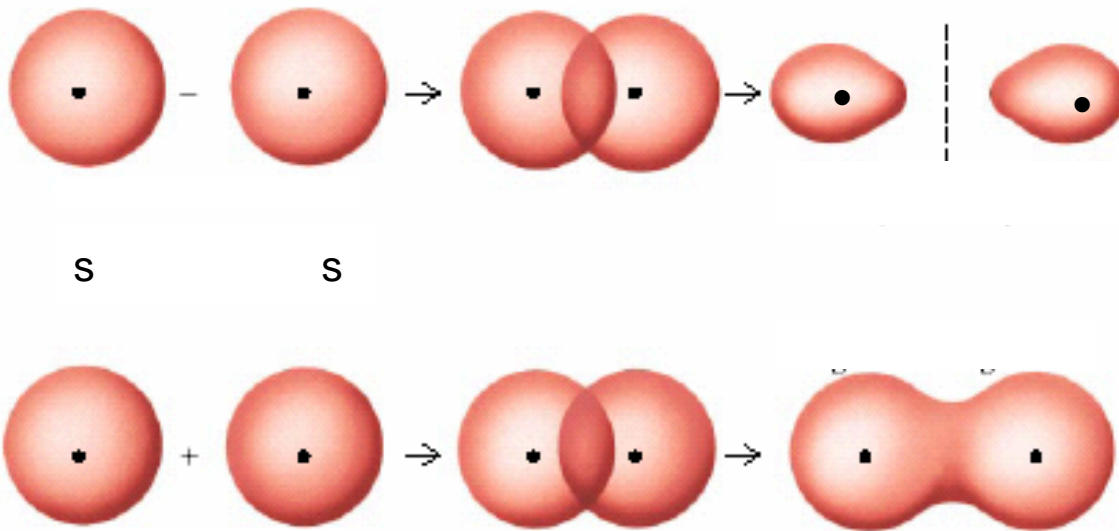
## Überlagerung von zwei Wellen

additive  
Überlagerung



# Molekülorbitale

Überlappen zweier Atomorbitale  $\longrightarrow$  Molekülorbital (MO)



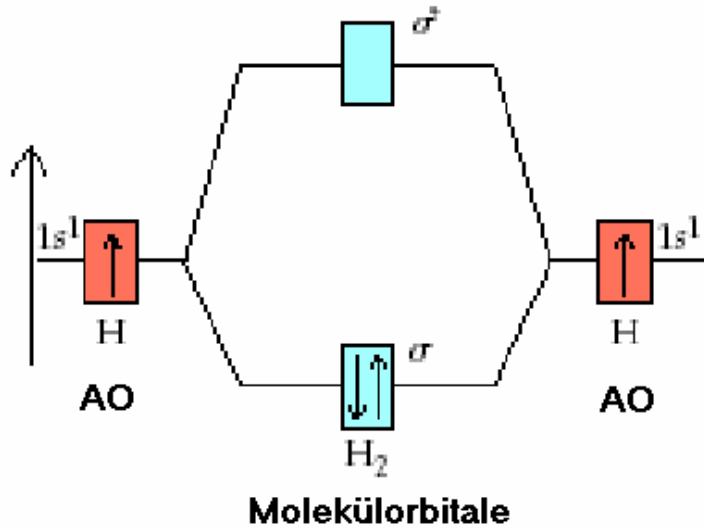
antibindendes  $\sigma^*$ -Orbital

bindendes  $\sigma$ -Orbital

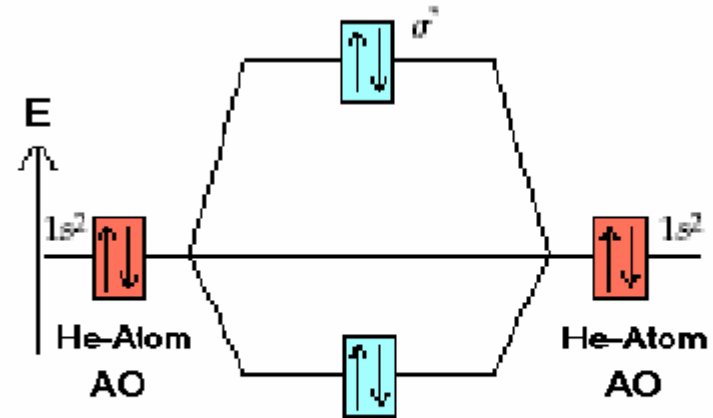
# Energieniveaau-Diagramm

für die Bildung eines  $\sigma$ - und  $\sigma^*$ -Orbitals

H<sub>2</sub>-Molekül



He<sub>2</sub>-Molekül(?)

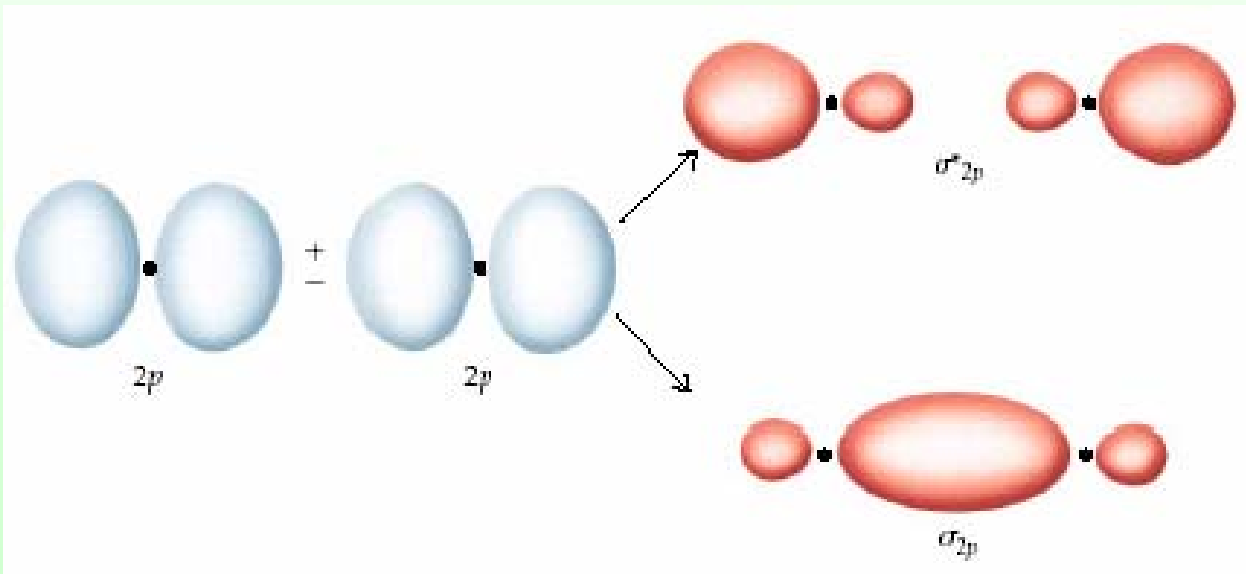


He<sub>2</sub>: kein Energiegewinn, das Element Helium ist einatomig

# Molekülorbitale

Bildung von Molekülorbitalen aus  $p$ -Atomorbitalen  
(Überlagerung der  $p$ -Orbitale)

- Überlagerung der  $2p_x$  Atomorbitale

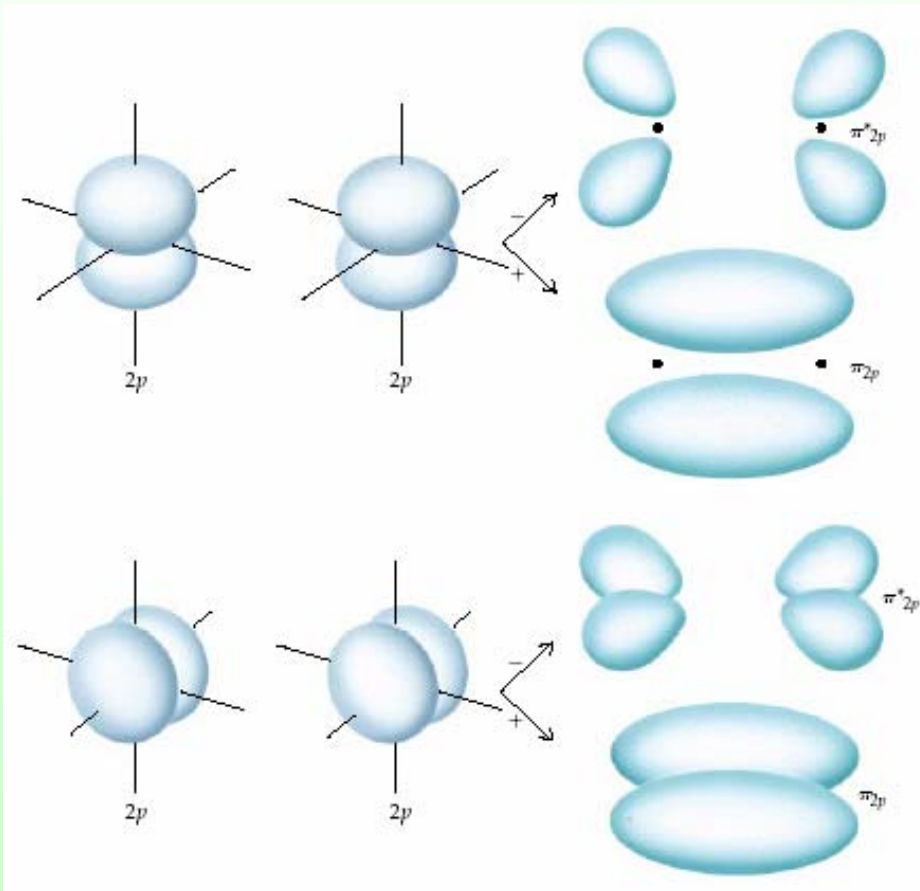


antibindendes  $\sigma^*$ -Orbital  
 $\sigma^*$  Bindung

bindendes  $\sigma$ -Orbital  
 $\sigma$  Bindung

# Molekülorbitale

- Molekülorbitale aus  $2p_y$  und  $2p_z$  Atomorbitalen



$\pi^*$

antibindendes  $\pi^*$ -Orbital

$\pi$

bindendes  $\pi$ -Orbital

energiegleiche (entartete)  
 $\pi$  bzw.  $\pi^*$  Molekülorbitale

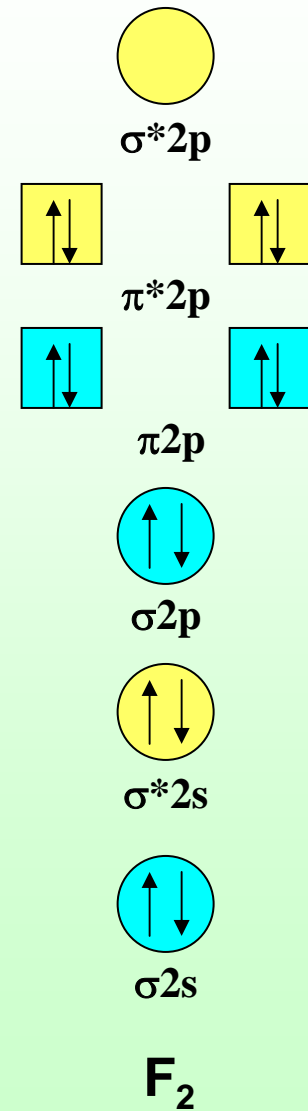
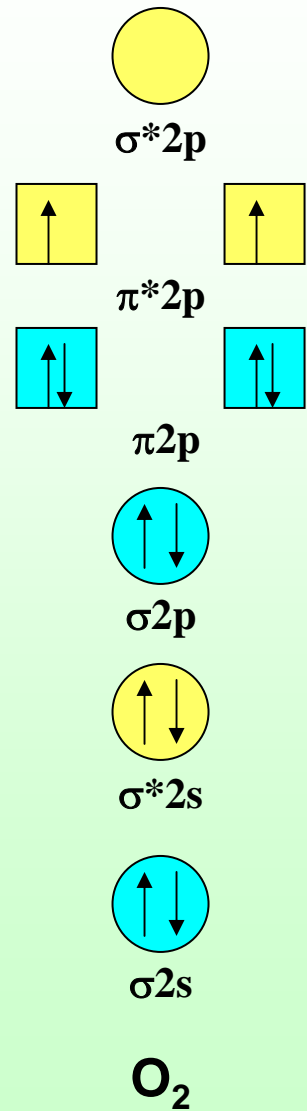
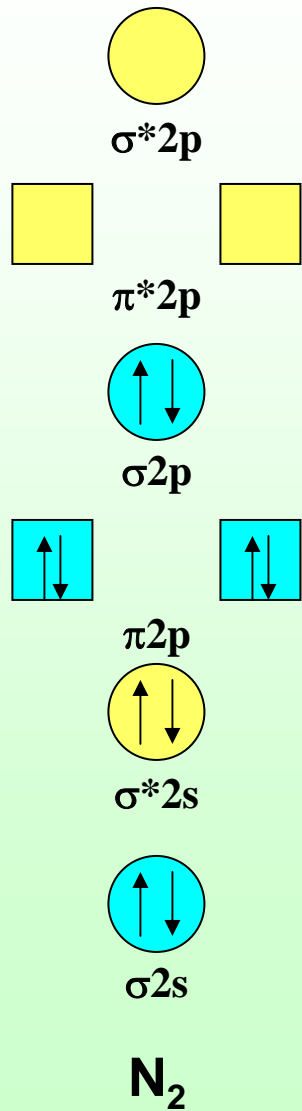
$\pi^*$

antibindendes  $\pi^*$ -Orbital

$\pi$

bindendes  $\pi$ -Orbital

# Abfolge der Energieniveaus für die Molekülorbitale der zweiatomigen Moleküle



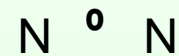
# Bindungsordnung

---

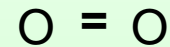
$$\text{Bindungsordnung} = \frac{n_b - n_{ab}}{2}$$

$n_b$  = Anzahl der bindenden  
 $n_{ab}$  = Anzahl der antibindenden  
Elektronen

$$\text{N}_2: \quad \text{BO} = \frac{8-2}{2} = 3$$



$$\text{O}_2: \quad \text{BO} = \frac{8-4}{2} = 2$$



$$\text{F}_2: \quad \text{BO} = \frac{8-6}{2} = 1$$



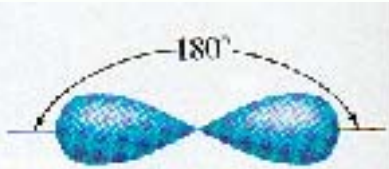


# Typen der Hybridisierung

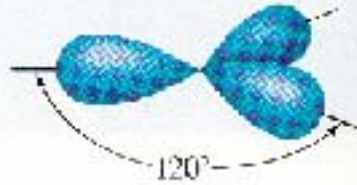
Beteiligte Atomorbitale	Typ der Hybridisierung	Anzahl der Hybridorbitale	Geometrie	Beispiel
$s, p_x$	$sp$	2	linear	$\text{HgCl}_2$
$s, p_x, p_y$	$sp^2$	3	trigonale planare	$\text{BF}_3$
$s, p_x, p_y, p_z$	$sp^3$	4	tetraedrisch	$\text{CH}_4$
$s, p_x, p_y, p_z, d_{x^2-y^2}$	$sp^3d$	5	trigonale bipyramidale	$\text{PF}_5$
$s, p_x, p_y, p_z, d_z^2, d_{x^2-y^2}$	$sp^3d^2$	6	oktaedrisch	$\text{SF}_6$

# Ladungsverteilung in den Hybridorbitalen

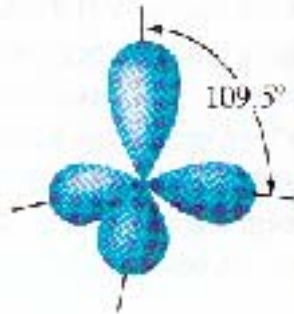
$sp$



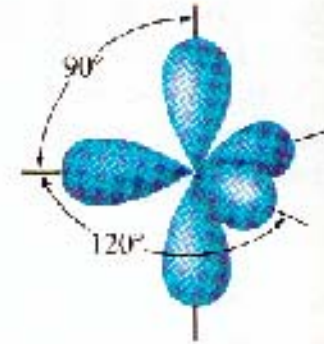
$sp^2$



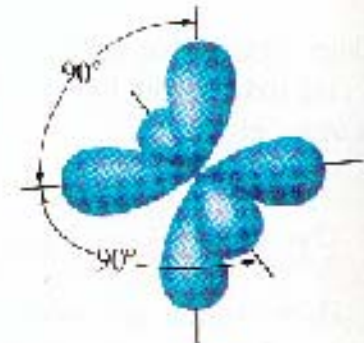
$sp^3$



$sp^3d$



$sp^3d^2$



# Orientierung der Ladungswolken von Hybridorbitalen

Cl-Hg-Cl



BF<sub>3</sub>



$sp^2$  dreieckig eben



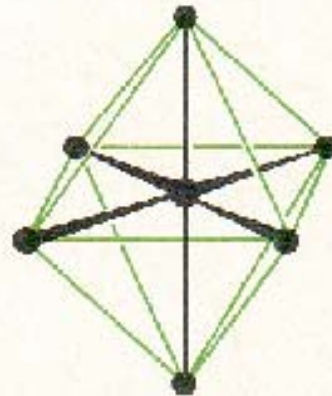
$sp^3$  tetraedisch

CH<sub>4</sub>

PCl<sub>5</sub>



$dsp^3$  oder  $sp^3d$   
trigonal bipyramidal



$d^2sp^3$  oder  $sp^3d^2$   
oktaedrisch

SF<sub>6</sub>

## Hybridisierung (Zusammenfassung)

---

- Erklärung der Bildung von einigen kovalenten Bindungen
- Kombination von mindestens zwei ungleichen Atomorbitalen
- benötigt Energiezufuhr, die während der Bildung der chemischen Bindung zurückgewonnen wird
- Kovalente Bindung wird durch Überlappen von
  - Hybridorbitalen oder
  - Hybrid- und nichthybridisierten Orbitalengebildet.

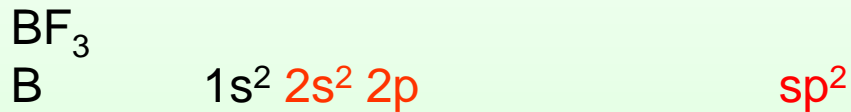
# Ausnahmen zur Oktettregel

---

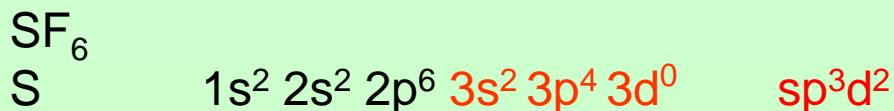
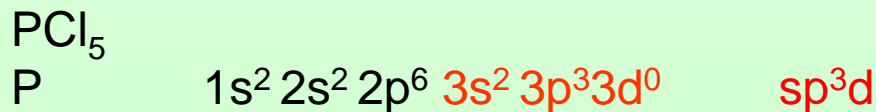
Es gibt Moleküle, deren Atome die Oktettregel nicht erfüllen.

a./ Moleküle mit Atomen, die **weniger als 8 Valenzelektronen** um sich haben

NO, NO<sub>2</sub>: haben eine ungerade Elektronenzahl; man kann keine Formel angeben, bei der alle Atome die Oktettregel erfüllen.



b./ Moleküle mit Atomen, die **mehr als 8 Valenzelektronen** um sich haben



# Ausnahmen zur Oktettregel

---

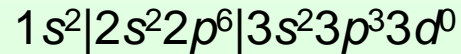
Elemente der 2. Periode (C, N, O, F):

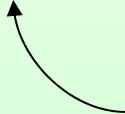
die Oktettregel ist immer gültig

Elemente der 3. (und höheren) Periode (z.B. P, As, S, usw...):

in der Valenzschale sind auch die *d*-Orbitale  
verfügbar

El.konfiguration des Phosphors:



 leere *d*-Orbitale

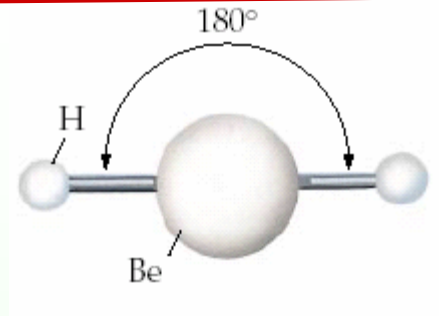
# Valenzelektronenpaar-Abstoßungs-Theorie – Molekülgeometrie

---

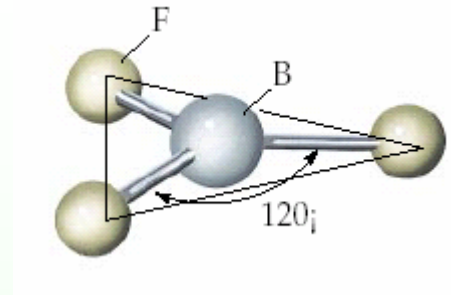
(Gillespie, Nyholm)

- 1./ Die Elektronenpaare der Valenzschale des Zentralatoms werden sich wegen der negativen Ladung der Elektronenpaare **so weit wie möglich voneinander anordnen**.
- 2./ Die **bindenden** und **nichtbindenden** Elektronenpaare der Valenzschale werden berücksichtigt.

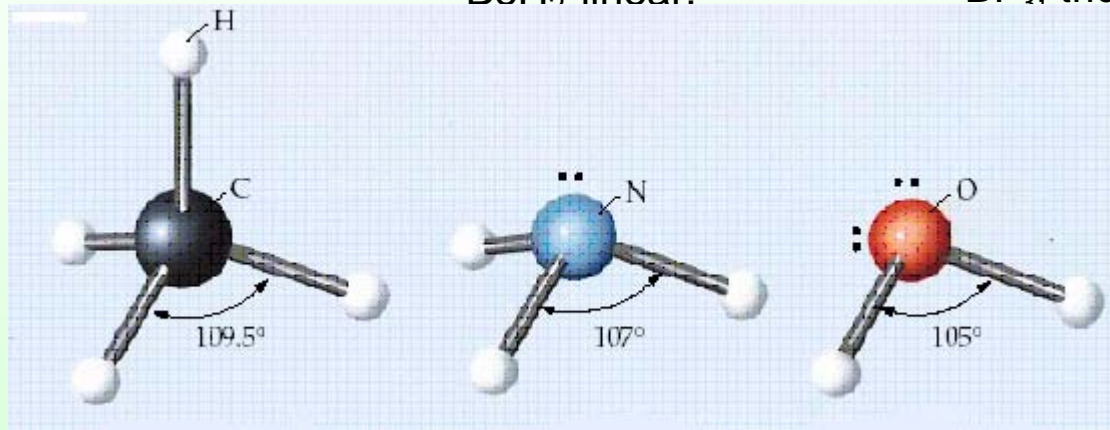
# Molekülgeometrie



BeH<sub>2</sub> linear.



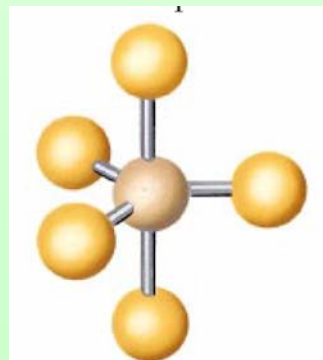
BF<sub>3</sub>, trigonal planar



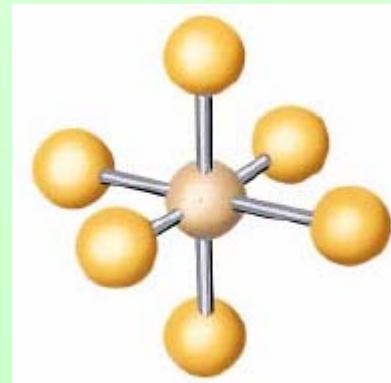
CH<sub>4</sub> tetrahedral

NH<sub>3</sub>, pyramidal

H<sub>2</sub>O, V-förmig



PCl<sub>5</sub>, trigonal bipyramidal

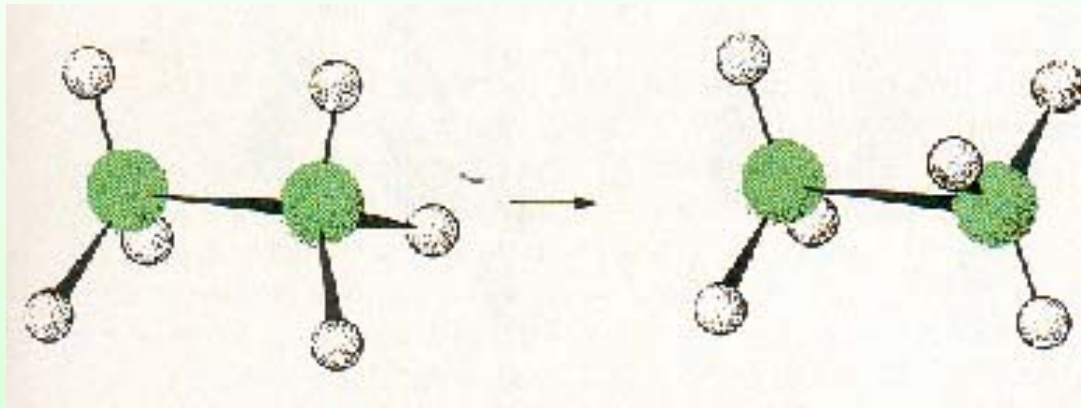


SF<sub>6</sub>, oktaedrisch

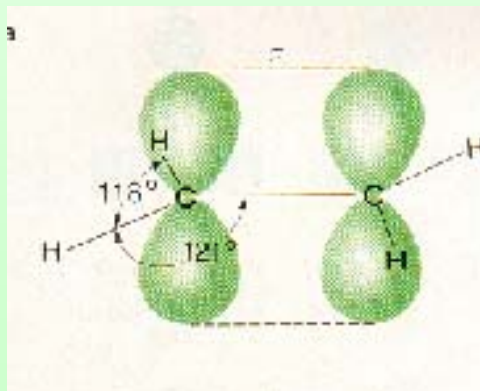
# Molekülorbitale in mehratomigen Molekülen

Bindungsverhältnisse in mehratomigen Molekülen:  
Beschreibung mit Hilfe von Molekülorbitalen

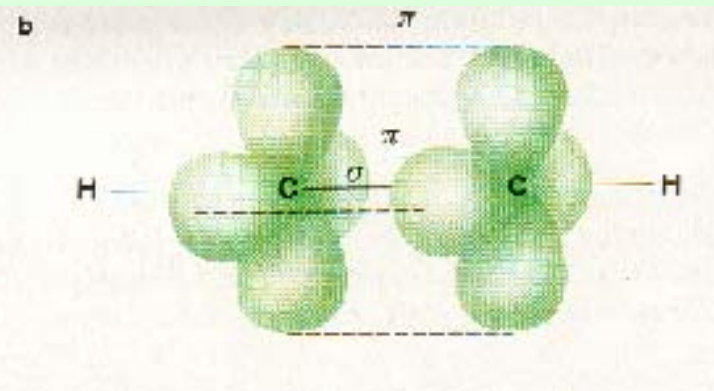
**Lokalisierte Bindungen:** die Molekülorbitale sind zwischen je zwei Atomen lokalisiert



Ethan,  $C_2H_6$



Ethen,  $C_2H_4$ ,  $H_2C=CH_2$

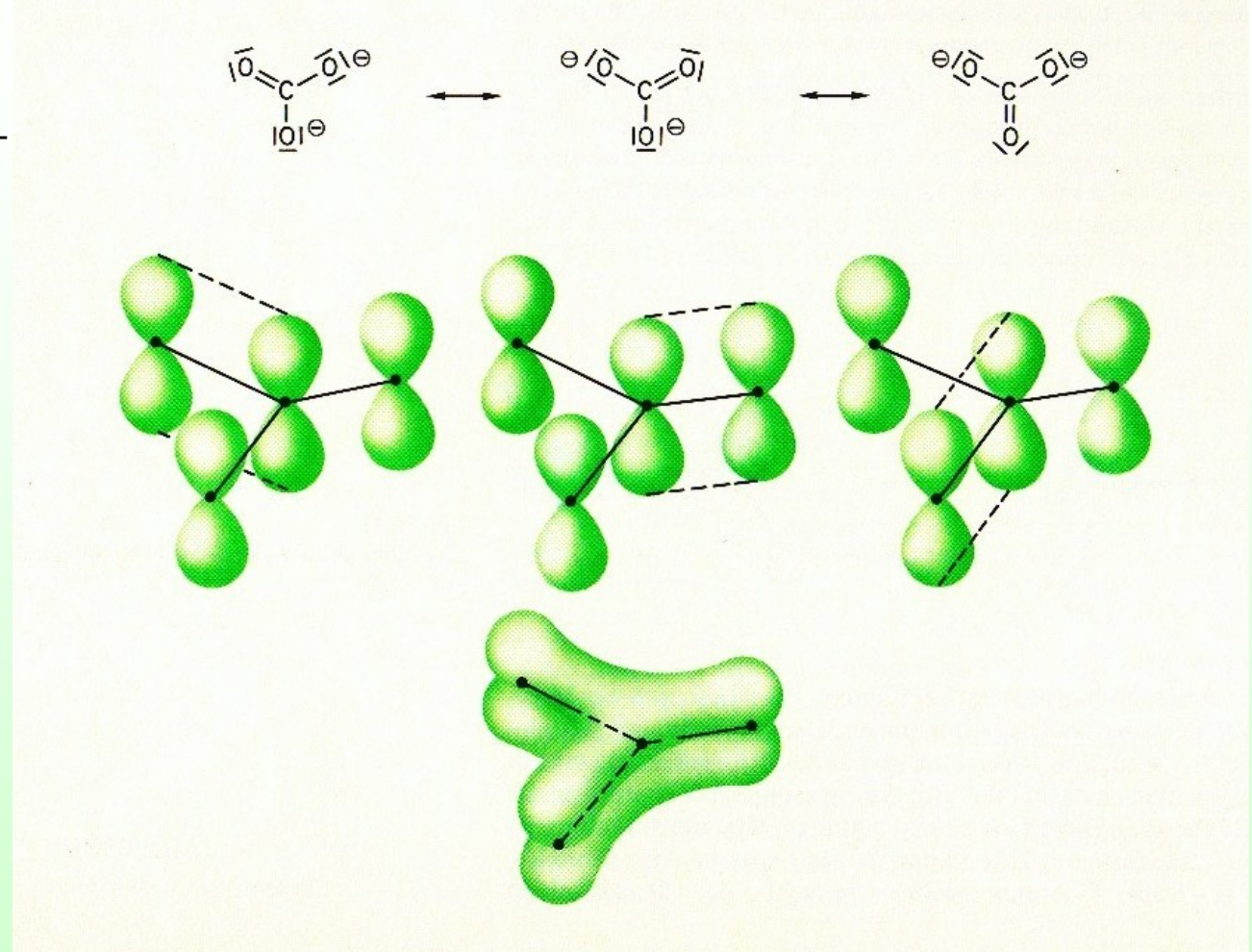


Ethin,  $C_2H_2$ ,  $H-C\equiv C-H$

# Mehrzentrenbindung (delokalisierte Bindung)

## Beispiel:

Carbonat-Anion,  $\text{CO}_3^{2-}$



- symmetrische trigonal-planare Struktur
- Bindungswinkel von  $120^\circ$
- Das  $p_z$ -Orbital des C-Atoms überlappt mit allen drei  $p$ -Orbitalen der O-Atome