

ÜS 1 - Grundlagen 1

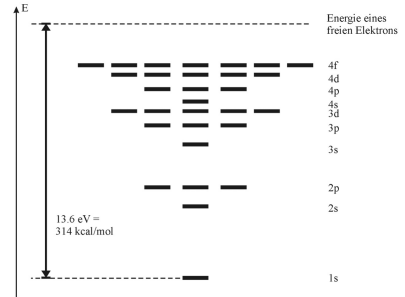
Orbitale

In der Schule wird häufig das Schalenmodell für die Elektronenkonfiguration gelehrt. Die bessere Beschreibung erfolgt durch Orbitale. Quantenmechanisch lassen sich Moleküle nur sehr eingeschränkt berechnen. (Analytisch lösbar nur mit H-Atom, H_2^+ -Molekül numerisch, Rest nicht). Da sich die exakten Aufenthaltswahrscheinlichkeiten eines Elektrons (Orbital) nur für H berechnen lässt, gehen wir einfach davon aus, dass die Orbitale der schwereren Elemente gleich aussehen.

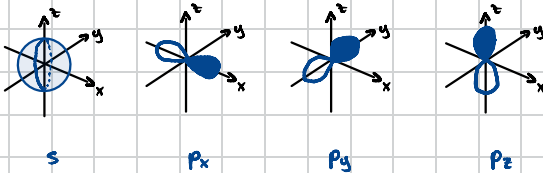
Jedes Elektron im Atom hat vier Quantenzahlen, die für jedes Elektron unterschiedlich sein müssen.

- Hauptquantenzahl n Schale $n=1,2,3,\dots$
- Nebenquantenzahl l Orbitalform $l=0,1,\dots,n-1$ (s,p,d,f,...)
- Magnetische Quantenzahl m_l Orbitalausrichtung $m_l = -l, -l+1, \dots, l-1, l$
- Spinquantenzahl m_s Elektronenspin $s = \pm 1/2$ (Deswegen passen $2e^-$ in ein Orbital)
- Orbitale mit derselben Energie heißen "entartet"

	n	l	m	Symbol
vierte Schale	4	3	-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3	4f
		2	-2, -1, 0, 1, 2	4d
		1	-1, 0, 1	4p
		0	0	4s
dritte Schale	3	2	-2, -1, 0, 1, 2	3d
		1	-1, 0, 1	3p
		0	0	3s
zweite Schale	2	1	-1, 0, 1	2p
		0	0	2s
		0	0	1s



In ACAC II interessieren uns eigentlich nur s und p Orbitale.



Für 1-Elektronensysteme sind alle Orbitale mit gleicher Hauptquantenzahl entartet, wohingegen in Mehr-Elektronensystemen Orbitale mit gleicher Nebenquantenzahl entartet sind.

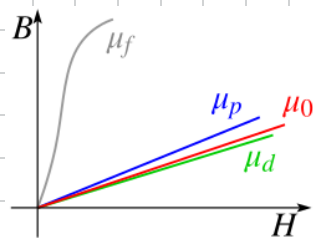
Der **Gesamtelektronenspin** S ist die Summe aller Einzelspins und die **Spinmultiplizität** M berechnet sich wie folgt:

$$M = 2S + 1 \quad \begin{cases} M=1 & \text{Singulett} \\ M=2 & \text{Dublette} \\ M=3 & \text{Triplett} \end{cases} \quad \begin{matrix} \cancel{1} & S=0 \\ & M=1 \end{matrix} \quad \begin{matrix} 1 & S=1/2 \\ & M=2 \end{matrix} \quad \begin{matrix} 1 & S=1 \\ 1 & M=3 \end{matrix}$$

Der Spin ist ein Drehimpuls und als solcher als **magnetisches Moment** (magnetischer Dipol) zu verstehen. Man unterscheidet zwischen magnetischer Feldstärke \vec{H} und magnetischer Induktion \vec{B} . \vec{H} ist immer da und unabhängig vom Medium, sondern nur vom Magneten, wohingegen \vec{B} quasi das reale Magnetfeld im Medium ist, da bspw. Spins das Magnetfeld verstärken oder schwächen können.

$$\vec{B} = \underbrace{\mu_0 \vec{H}}_{\text{Beitrag im Vakuum}} + \underbrace{\mu_0 \chi_M \vec{H}}_{\text{in der Materie}} \quad \chi_M \hat{=} \text{Magnetische Suszeptibilität}$$

- Paramagnetisch: $S > 0 \Rightarrow$ Verstärkung des Felds
- Diamagnetisch: $S = 0 \Rightarrow$ Schwächung des Felds
- Ferromagnetisch: Fe, Co, Ni \Rightarrow starke Magnetisierung



Nach dem **Pauliprinzip** dürfen nie zwei Elektronen im Atom existieren, die in allen vier Quantenzahlen (n, l, m_l, m_s) übereinstimmen, also dürfen Orbitale maximal doppelt besetzt sein mit spin-up und spin-down. Im energetisch günstigsten Zustand (Grundzustand) erfolgt die Elektronenbesetzung den empirischen **Hund'schen Regeln** zur Energieminimierung.

① Maximale Multiplizität M : In entarteten Orbitalen werden die Elektronen zunächst einzeln eingefüllt.



② Maximaler Bahndrehimpuls L : Bei gleicher Multiplizität ist der Bahndrehimpuls L zu maximieren.



③ Spin-Bahn-Kopplung: (wichtig für Termsymbol nicht für die Besetzung)

- Für weniger als halbgefüllte Unterschalen $J = |L - S|$ (kleinster J-Wert)
- Für mehr als halbgefüllte Unterschalen $J = L + S$ (grösster J-Wert)

Das Term symbol $^{2S+1}L_J$ bündelt alle Besetzungsinformationen.

L	Gesamtbahndrehimpulsvektor $\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$	Summe aller m_l -Quantenzahlen $2p \begin{array}{ c c c } \hline \uparrow & \downarrow & \uparrow \\ \hline 1 & 0 & -1 \\ \hline \end{array} \Rightarrow L = 2 \cdot 1 + 0 + (-1) = 1 = P$ <table border="1"> <tr><td>L</td><td>0</td><td>1</td><td>2</td><td>3</td><td>4</td><td>5</td></tr> <tr><td></td><td>S</td><td>P</td><td>D</td><td>F</td><td>G</td><td>H</td></tr> </table>	L	0	1	2	3	4	5		S	P	D	F	G	H	
L	0	1	2	3	4	5											
	S	P	D	F	G	H											
S	Gesamtelektronenspin-drehimpulsvektor $\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$	Alle Elektronenspins zusammen (Spinmultiplizität = $2S + 1$) $2p \begin{array}{ c c c } \hline \uparrow & \downarrow & \uparrow \\ \hline \end{array} \Rightarrow S = 3 \cdot \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 1$ <table border="1"> <tr><th>S</th><th>$2S + 1$</th><th>Zustand</th></tr> <tr><td>0</td><td>1</td><td>Singulett-Zustand</td></tr> <tr><td>1/2</td><td>2</td><td>Dublett-Zustand</td></tr> <tr><td>1</td><td>3</td><td>Triplet-Zustand</td></tr> <tr><td>3/2</td><td>4</td><td>Quartett-Zustand</td></tr> </table>	S	$2S + 1$	Zustand	0	1	Singulett-Zustand	1/2	2	Dublett-Zustand	1	3	Triplet-Zustand	3/2	4	Quartett-Zustand
S	$2S + 1$	Zustand															
0	1	Singulett-Zustand															
1/2	2	Dublett-Zustand															
1	3	Triplet-Zustand															
3/2	4	Quartett-Zustand															
J	Gesamtdrehimpulsvektor $\vec{J} = \sum_i \vec{j}_i$	$J = \begin{cases} L + S & \text{für mehr als halb gefüllte Schalen} \\ L - S & \text{für weniger als halb gefüllte Schalen} \end{cases}$ $2p \begin{array}{ c c c } \hline \uparrow & \downarrow & \uparrow \\ \hline \end{array} \Rightarrow S = 1 \quad L = 1 \Rightarrow J = L + S = 2$															
Term symbol $^{2S+1}L_J$		$2p \begin{array}{ c c c } \hline \uparrow & \downarrow & \uparrow \\ \hline \end{array} \Rightarrow \begin{cases} S = 1 \\ L = 1 \\ J = 2 \end{cases} \Rightarrow O : ^3P_2$															

• **Exemple 1.1 – Grundzustandsterm von Kohlenstoff.** Kohlenstoff hat die Elektronenkonfiguration $1s^2 2s^2 2p^2$. Die beiden 2p-Elektronen bestimmen den Grundzustandsterm.

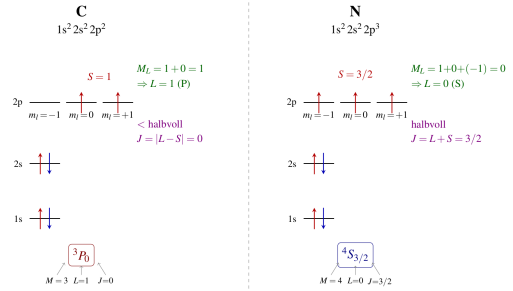
1. Maximiere S. Die beiden Elektronen besetzen verschiedene 2p-Orbitale mit parallelen Spins: $S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$, also $2S + 1 = 3$ (Triplet).
2. Maximiere L. Mögliche Verteilung mit $m_l = +1$ und $m_l = 0$: $M_L = 1 + 0 = 1$, also $L = 1$ (P-Term).
3. Bestimme J. Die Unterschale ist weniger als halbgefüllt (2 von 6 Elektronen), daher $J = |L - S| = |1 - 1| = 0$.

Der Grundzustandsterm von Kohlenstoff ist somit 3P_0 .

• **Exemple 1.2 – Grundzustandsterm von Stickstoff.** Stickstoff hat die Elektronenkonfiguration $1s^2 2s^2 2p^3$. Die drei 2p-Elektronen bestimmen den Grundzustandsterm.

1. Maximiere S. Die drei Elektronen besetzen jeweils ein verschiedenes 2p-Orbital mit parallelen Spins: $S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$, also $2S + 1 = 4$ (Quartett).
2. Maximiere L. Bei maximaler Spinmultiplizität muss jedes Elektron ein anderes m_l -Orbital besetzen: $m_l = +1, 0, -1$. Damit $M_L = 1 + 0 + (-1) = 0$, also $L = 0$ (S-Term).
3. Bestimme J. Die Unterschale ist genau halbgefüllt (3 von 6 Elektronen), daher $J = L + S = 0 + \frac{3}{2} = \frac{3}{2}$.

Der Grundzustandsterm von Stickstoff ist somit $^4S_{3/2}$.



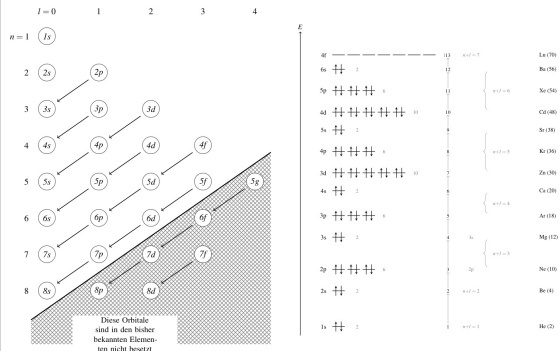
Die Elektronenkonfiguration eines Elements ist einfach eine Auflistung der befüllten Orbitale und mit wie vielen Elektronen es befüllt ist. Die Elektronen werden gemäss **Aufbauprinzip** eingefüllt.

- H: $1s^1$
- He: $1s^2$
- Li: $1s^2 2s^1$
- Be: $1s^2 2s^2$
- B: $1s^2 2s^2 2p^1$
- C: $1s^2 2s^2 2p^2$
- N: $1s^2 2s^2 2p^3$
- O: $1s^2 2s^2 2p^4$
- F: $1s^2 2s^2 2p^5$
- Ne: $1s^2 2s^2 2p^6$

Aufg.:

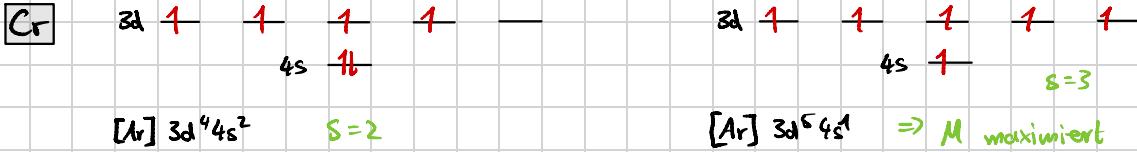
- Li⁺: $1s^2$
- Ne⁴⁺: $1s^2 2s^2 2p^4$
- B⁻: $1s^2 2s^2 2p^2$
- N³⁻: $1s^2 2s^2 2p^6$

- ① Niedrigste Orbitale zuerst
- ② Maximal 2 e⁻ pro Orbital
- ③ Erst einfache, danach doppelte Besetzung

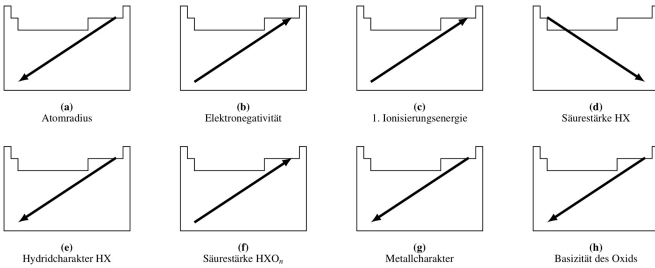


Weicht die Befüllung von Aufbauprinzip, also dem energetisch günstigsten Zustand, ab, sprechen wir von einem **angeregten** Zustand.

Bei den Übergangsmetalle mit nicht voll befüllten d-Orbitalen gibt es ein paar Ausnahmen. Das liegt daran, dass die ns-Orbitale energetisch sehr nah an den (n-1)d Orbitalen liegen und sich manchmal lohnt ein Elektron aus den s-Orbitalen in das höhere d-Orbital zu verschieben, um beispielsweise eine halb-gefüllte Schale zu erreichen.



Im Laufe der ersten Wochen werden wir einige Trends im PSE herleiten. Es lohnt sich diese auswendig zu lernen.



Aussage	richtig	falsch
01. Das Barium-Atom kann ein Elektron leichter als das Brom-Atom verlieren.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
02. Die Ionenradien nehmen in folgender Reihe ab: Rb ⁺ < K ⁺ < Na ⁺ .	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
03. Der der Reaktion von Natriumhydrat mit Wasser wird Sauerstoff gebildet.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
04. Die Sulfate sind Salze der Sulfosäure.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
05. Roten und weißen Phosphor sind zwei Isomere.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
06. Stickstoff hat mit 0,7% der Hauptbestandteil der Luft.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
07. Der Atomradius von Bor ist kleiner als der Atomradius von Aluminium.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
08. Das Metall von Xenonhexafluorid XeF₆ besitzt eine C_{3v}-Drehsymmetrie.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
09. Das Metallcharakter nimmt in folgender Reihe zu: P < Si < Al	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

In ACAC II verwenden wir häufig ein paar Termini für Moleküle, die einer Definition bedürfen.

- Oxidationszahl: # Valenzelektronen nach Bindungsspaltung entsprechend der Elektronegativität
- Valenz: # Elektronen, die an Bindungen beteiligt sind.
 $\hookrightarrow \text{Valenz} = \text{HGZ} - \# \text{freie } e^- \text{-Paare} \cdot 2$ $\# \text{freie } e^- \text{-Paare} = \frac{1}{2} (\text{HGZ} - \text{OZ})$
- Koordinationszahl: # Bindungspartner

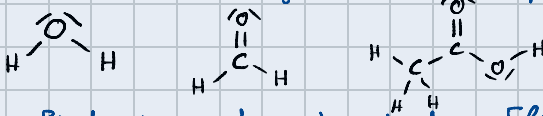
Repetition Oxidationszahlen

Oxidationszahlen sind ein Formalismus, den man einführt, um den Grad der Oxidation eines Atoms zu bestimmen.

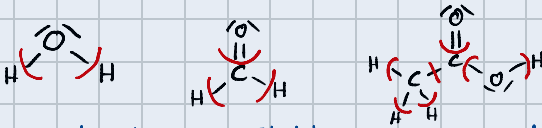
↳ Differenz der OZ entspricht der Anzahl übertragener Elektronen

Formaler Ansatz (für OC)

1.) Molekül mit allen freien Elektronenpaaren zeichnen

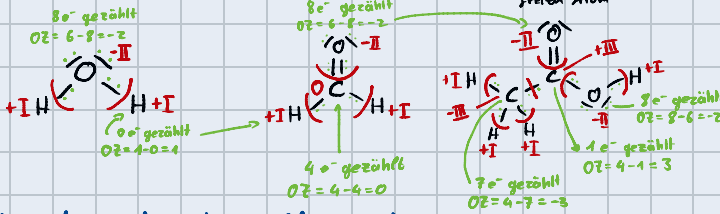


2.) Alle Bindungen entsprechend der Elektronegativität spalten



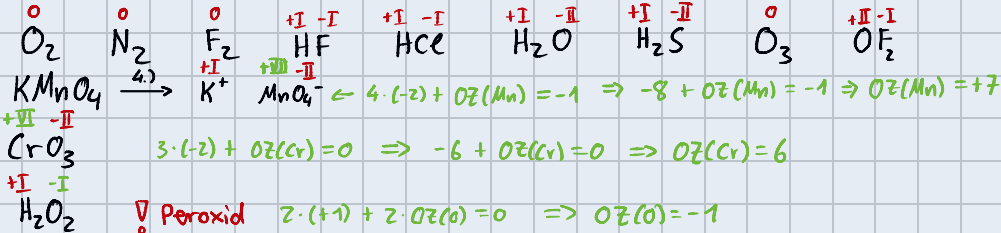
3.) Die verbleibenden Elektronen an jedem Atom zählen. Die

Oxidation ist die Differenz: $OZ = \#e^- \text{ im freien Atom} - \#e^- \text{ gezählt}$



Schneller Ansatz (für AC)

- 1.) Die OZ von Reinsubstanzen ist 0
- 2.) Die Summe aller Oxidationszahlen der Atome eines Moleküls muss der Gesamtladung des Moleküls entsprechen. ($\sum OZ = \text{Ladung}$)
- 3.) Fluor in Molekülen hat immer die Oxidationszahl -I.
- 4.) Für die Oxidationszahlen eines Salzen kann man Kation und Anion allein betrachten.
- 5.) Wasserstoff hat in Molekülen meist die OZ +I. (Ausnahme: Hydride)
- 6.) Sauerstoff hat in Molekülen meist die OZ -II. (Ausnahme: Peroxide)



Die effektive Kernladung Z_{eff} beschreibt die tatsächlich vom Valenzelektron gespürte Kernladung nach Berücksichtigung der Abschirmung σ durch innere Elektronen.

$$Z_{\text{eff}} = Z - \sigma \quad Z \hat{=} \text{Kernladung} \quad \sigma \hat{=} \text{Abschirmungskonstante}$$

Die Abschirmungskonstante σ kann mit den Slaterregeln abgeschätzt werden:

- ① e^- in der gleichen Gruppe (ns, np): 0.35 pro e^- (außer 1s: 0.30)
- ② e^- in der Schale $n-1$ (s und p): 0.85 pro e^-
- ③ e^- in der Schale $n-1$ (d und f) und tiefer: 1.00 pro e^-

Bsp: Stickstoff $N: 1s^2 2s^2 2p^3$ $\sigma = 2 \cdot 0.85 + 4 \cdot 0.35 = 3.1$ $Z_{\text{eff}} = 7 - 3.1 = 3.9$