

(15) Orbitaltheorie.

Die ältere Quantentheorie:

Wir kennen es schon, das ELEMENTARTEILCHENMODELL: jedes Atom besteht aus Kern (mit p^+ , n^0) und Hülle (e^-). Durch die Zahl der Elementarteilchen wird die Masse festgelegt. Über die Struktur der Hülle erhalten wir Informationen aus den SPEKTREN. Spektren sind das Ergebnis der Energie-Wechselwirkungen von Teilchen (natürlich von vielen zur gleichen Zeit) mit ihrer Umgebung: Atome verschlucken Licht – ABSORPTION und senden auch Licht aus: EMISSION. Isolierte Atome (in Gasen) ergeben Linienspektren, miteinander wechselwirkende Atome (atomare Gase unter höherem Druck, Moleküle) ergeben Bandenspektren, kondensierte (flüssige und feste) Stoffe emittieren kontinuierliche Spektren.



Spektren von H-Atomen: Oben Emission, darunter Absorption:

Die Absorption einer Portion Licht (eine Portion Strahlung nennen wir heute QUANT, von lat. quantum) erklärt man so: Ein Elektron geht in einen „höheren“ oder ANGEREGTEN Zustand:

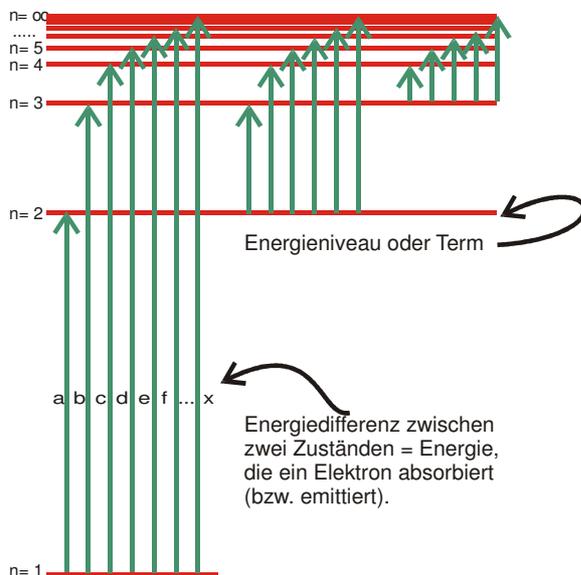
ABSORPTION – Verschlucken eines Quants, diese Energie erhöht den Energieinhalt des Elektrons.

Es ist „weiter entfernt vom Kern“, somit hat sich seine potentielle Energie erhöht. Dieser Zustand ist aber instabil, weil ja das Naturgesetz gilt, dass immer ein *energetisch möglichst niedriger Zustand* angestrebt wird. Wenn „weiter unten“ ein „Platz frei ist“, dann muss das Elektron „dort hinunter“. Dabei wird Energie frei, ein Quant wird emittiert (die Portion ist genau so groß wie die vorher aufgenommene).

EMISSION – Abstrahlung eines Quants.

Für das Elektron im Atom, beispielsweise eines Wasserstoffatoms, gibt es jetzt nicht „alle möglichen“ höheren Energiezustände, sondern nur ganz bestimmte! Für das Wasserstoffatom konnte Niels Bohr 1913 diese Energiewerte in einer ganz einfachen Formel angeben: Sie ermöglicht, alle Energiezustände des Elektrons zu berechnen, da E_0 eine Konstante ist und n eine ganze Zahl zwischen 1 und ∞ . Diese Erkenntnis war der Höhepunkt der „älteren Quantentheorie“.

$$E_n = -\frac{E_0}{n^2}$$



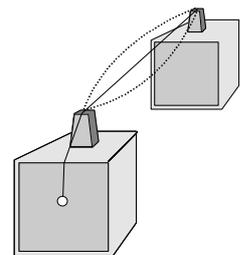
Links siehst Du eine Darstellung der erlaubten Energiewerte (Terme) des Wasserstoffatoms. Ein senkrechter Pfeil stellt die Energiedifferenz dar zwischen zwei Termen. Es ist diese Energieportion, die vom Elektron absorbiert wird, wenn es in den höheren Zustand übergeht (und emittiert wird, wenn es ...). Die Umrechnung von Energie auf Frequenz der Linie erfolgt nach der bekannten Formel:

$$E = h \cdot f$$

E ist die Energie der Strahlung (die Energiedifferenz der beiden Elektronenzustände), f ist natürlich die Frequenz des Lichts und der Proportionalitätsfaktor ist die nach Max Planck benannte Konstante h ($h = 6,626176 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$).

Die neuere Quantentheorie:

Max Planck hatte 1900 die (ÄLTERE) QUANTENTHEORIE begründet, die Gleichung geht auf ihn zurück. Bohr hatte uns gezeigt, wie man das Wasserstoffatom „ausrechnen“ kann, man verstand aber die QUANTISIERUNG nicht, also die Tatsache, dass das Elektron im isolierten Wasserstoffatom nur ganz bestimmte Energiewerte annehmen konnte. Daher fragte man sich, wo in der Physik noch ein solches Phänomen auftritt: und das war leicht zu finden: Wenn ein Körper nicht so schwingen kann, wie er will, sondern nur ganz bestimmte Wellenlänge (bzw. Frequenzen) möglich sind, wobei der Schwingungsvorgang länger andauern kann, so hat man STEHENDE WELLEN. Wellen? Atome sollten doch Teilchen sein? Offenbar kann man das Elektron im Wasserstoffatom nur verstehen, wenn man es als WELLE auffasst! Aus diesem Grund heißt die neuere Quantentheorie auch WELLENMECHANIK.



Die grundlegende Gleichung, welche Teilcheneigenschaften mit Welleneigenschaften verknüpft, stammt

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

(15) ORBITALTHEORIE.

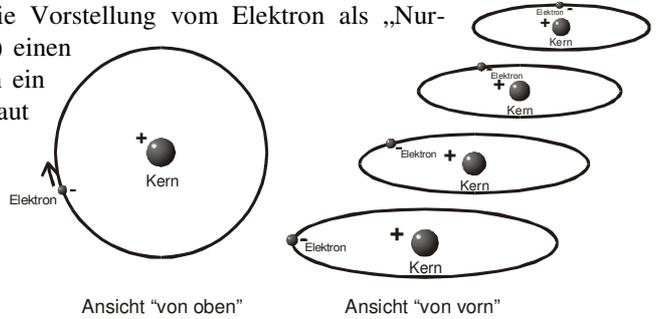
von Louis de Broglie, dabei ist λ = Wellenlänge, h = Planck'sche Konstante, das Produkt $m \cdot v$ = Impuls.

Teilchen dürfen sich wie Wellen verhalten und Wellen wie Teilchen!

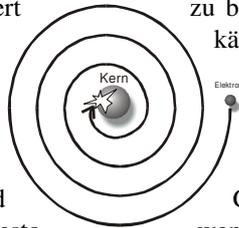
Merkliche Welleneigenschaften finden und messen wir allerdings nur an Teilchen mit geringer Masse (Elementarteilchen), weil nur sehr kleine Massen bemerkbare Wellen erzeugen können. Der experimentelle Nachweis für diese Theorie gelang schon 1927 Davisson und Germer: Ein Elektronenstrahl erzeugte ein Beugungsmuster analog zu dem eines Röntgenstrahls (Beugung gilt als „typisches Wellenphänomen“, einen Elektronenstrahl dachte man sich damals aus Teilchen bestehend, Röntgenstrahlung sah man als Wellen an).

Ein ganz „massives“ Gedankenexperiment lässt auch die Vorstellung vom Elektron als „Nur-Teilchen“ wanken: wenn ein Elektron (negative Ladung!) einen Atomkern (positive Ladung!) umkreist, dann ist das doch ein elektrischer Strom. Das Bild das wir uns vorstellen, schaut doch etwa so aus wie die nebenstehende Abbildung.

„Von vorne“ gesehen haben wir es aber offensichtlich mit einem Dipol zu tun, der sich im zeitlichen Verlauf ändert, z.B. so:



Ein zeitlich veränderlicher Dipol müsste aber permanent Energie abstrahlen (wie ein Radio- oder TV-Sender). Tut er das aber (ohne von außen Energie nachgeliefert zu bekommen), so muss sein Energievorrat langsam schwinden, das Elektron würde langsamer und bis zum Absturz! Stabile Atome dürfte es also gar nicht geben – oder es gibt keine Elektronen auf Kreisbahnen! Aus diesem Grund hat Niels Bohr bei seiner Theorie vorausgesetzt („postuliert“), dass die Elektronen strahlungslos umlaufen.

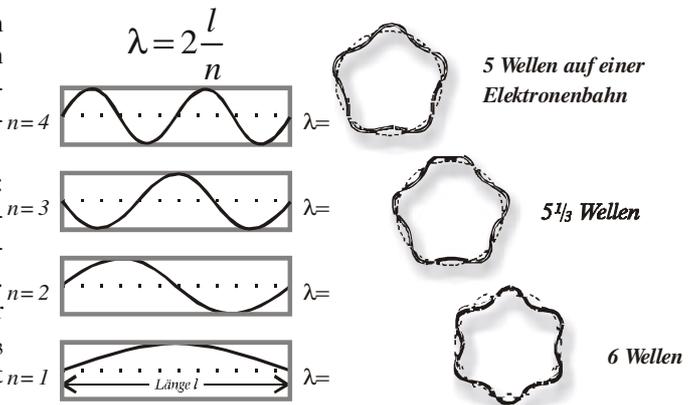


Werner Heisenberg hat nun festgestellt, dass es gar nicht möglich ist, von einem Elementarteilchen gleichzeitig Ort und Geschwindigkeit (oder kinetische Energie) zu messen: je genauer man das eine weiß, desto weniger weiß man über das andere! Diese Ungenauigkeiten hat er als Unschärfe bezeichnet: HEISENBERGS UNSCHÄRFERELATION (oder Unbestimmtheitsrelation) heißt diese Beziehung. Bei makroskopischen Körpern spielt sie wieder keine Rolle – Beispiel Radar, „falle“. Man kann also gar nicht gleichzeitig von einem Elektron im Atom wissen,

- 1. wo es ist und
- 2. wie schnell es gerade ist,

daher kann man eine Bahn gar nicht „vorausberechnen“ (wie in der klassischen Mechanik!). Die Antworten der „neueren Quantentheorie“ sind eben nicht klassisch, sondern statistisch! Man sagt: „das Elektron ist (im zeitlichen Durchschnitt) eher dort.“ Was Bohr noch „postulieren“ (voraussetzen) musste, nämlich dass das Elektron im Atom nur bestimmte Energiewerte haben kann, ergibt sich nun aus der Idee, das Elektron als stehende Welle zu behandeln, von selbst: das Elektron darf nur bestimmte Energiewerte haben!

Links: Eine an zwei Seiten eingespannte Saite, rechts: Ein im Kraftfeld des Atomkerns „eingespanntes“ Elektron. Die Veranschaulichung rechts versucht, verschiedene Wellenlängen auf einer Kreisbahn unterzubringen. Da die Welle „überall gleichzeitig ist“, kann man nur ganze Wellen auf der Kreisbahn unterbringen. Bei $5\frac{1}{3}$ Wellen beispielsweise erfolgt Löschung durch Interferenz!



Wellen beispielsweise erfolgt $n=1$ Löschung durch Interferenz!

Ich mag sie nicht, und es

tut mir leid jemals etwas damit zu tun gehabt zu haben.

(Erwin Schrödinger über die Quantenmechanik)



Die mathematische Lösung des Problems, das Elektron im H-Atom als Welle zu behandeln, gelang ziemlich zur gleichen Zeit Werner Heisenberg und Erwin Schrödinger: letzterer veröffentlichte 1926 seine berühmte Gleichung, deren haarige Mathematik die Behandlung im Unterricht glücklicherweise verbietet. Interessant sind daher vor allem die

Ergebnisse der Schrödinger-Gleichung:

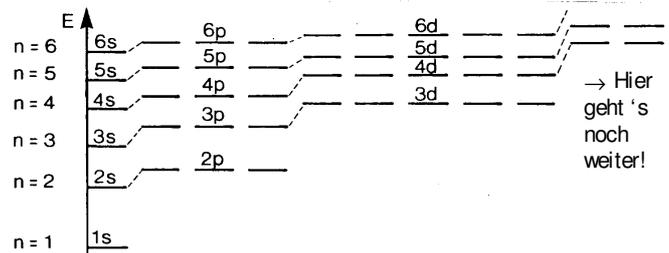
Sie liefert ENERGIEWERTE für die Zustände des Elektrons und sie liefert Ergebnisse, die man (= der Kreis um Niels Bohr in Kopenhagen) so interpretiert hat, dass man die FORM DER ELEKTRONENHÜLLE darstellen kann.

(15) ORBITALTHEORIE.

Um Ordnung in die riesige Zahl von Energiezuständen für Elektronen (= ELEKTRONENZUSTÄNDE) zu bringen, werden wir ein Elektron in seinem Energiezustand durch eine Art Code beschreiben. Dazu benutzt man QUANTENZAHLEN. Doch das ist eine andere Geschichte...

(1) Energiewerte:

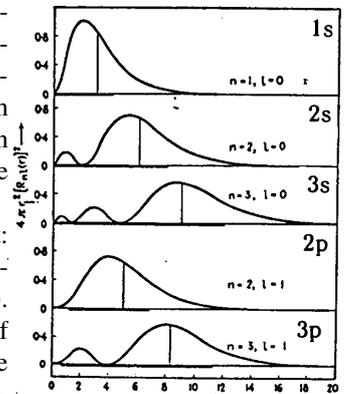
Ein kleines Problem ist nun, dass sich die Energiewerte von Wasserstoff leicht darstellen lassen (Siehe Anfang des Kapitels) und die von den schwereren Atomen eher auch, dass aber beide verschieden ausschauen. Nun ist aber Wasserstoff für den Chemiker nicht sooo interessant wie die anderen, schwereren Atome. Daher schauen wir uns jetzt die Energiewerte für ein Atom *schwerers als Wasserstoff* an:



Die Energiewerte sind offenbar geordnet: ganz links stehen 1s, 2s, 3s, ... übereinander, daneben 2p, 3p, ... usw. Die davor stehende Zahl ist schon eine Quantenzahl, die HAUPTQUANTENZAHL n (das selbe n wie bei Niels Bohr). Bei den p-Zuständen (und den folgenden) fällt auf, dass es mehrere Zustände gleicher Energie gibt (sogenannte ENTARTETE ZUSTÄNDE). Das Diagramm für Wasserstoff (siehe Seite 8) schaut einfach so aus, dass alle Zustände mit derselben Hauptquantenzahl entartet sind (gleiche Energie haben). Nun zur Form der Elektronenhülle:

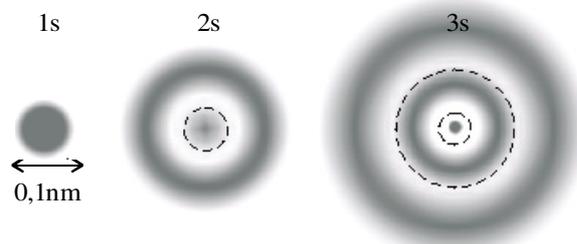
(2) Orbitale:

Mathematisch haben wir es immer mit Wellenfunktionen zu tun, die mit dem griechischen Buchstaben ψ (psi) bezeichnet werden. Das Quadrat (Warum?) dieser Wellenfunktion gilt nun als Maß für die Wahrscheinlichkeit, das Elektron in einem bestimmten Abstand vom Kern zu treffen, man spricht von Wahrscheinlichkeitsdichte. Man sieht daher das durchschnittliche Aussehen eines Atoms! Hier eine Darstellung von Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen in Abhängigkeit vom Kernabstand für mehrere Energiezustände des Elektrons im Wasserstoffatom:



Je höher die Energie, desto weiter weg ist (im Mittel) das Elektron. Grundsätzlich gilt: Das Elektron ist „um den Kern herum verteilt“, die Dichte ist ungleich, aber gesetzmäßig (im zeitlichen Mittel!).

Darstellen lässt sich das auf mehrerlei Arten, beispielsweise als 2D-Schnitt in Punktdichtedarstellung (links): Die gestrichelten Kreise geben die Orte mit Wahrscheinlichkeit Null, das Elektron zu treffen, an – im 3D sind das dann KNOTENFLÄCHEN, im 2D Knoten-LINIEN. Die Darstellung „1s“ kann man sich so entstanden denken, dass beispielsweise 100mal ein Foto vom Elektron gemacht wird, aber



auf dem selben Stück Film. Theoretisch kann sich das Elektron in jedem Abstand vom Kern befinden, tatsächlich häufen sich Werte in Kernnähe. (Man vergleiche mit der Abbildung im Diagramm links unten).

Räumliche Darstellungen (vom Computer gezeichnet) geben Oberflächen an, unter denen das Elektron beispielsweise mit 90% Wahrscheinlichkeit zu treffen ist:

Die Abbildung ermöglicht uns eine Vorstellung von der Form der Orbitale. Man sieht die vier ersten S-ORBITALE. Sie haben alle Kugelsymmetrie und unterscheiden sich durch den Wert von n. Bei 2s können wir erstmals einen „Zwischenraum“ wahrnehmen, hier ist eine Knotenfläche „eingebaut“.

Der Aufenthaltsraum eines Elektrons heißt ORBITAL.

☞ Wie viele Knotenflächen hat 3s? ..., wie viele 4s?

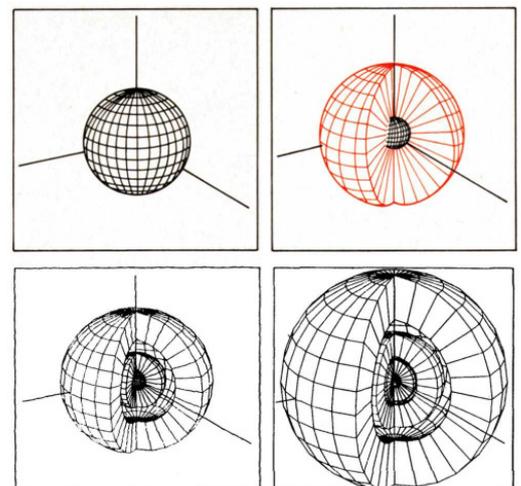
In der Originaldarstellung sind die Kugelschalen abwechselnd (von innen nach außen) rot und blau eingefärbt (Vorzeichen + und – der Wellenfunktion).

Doch nun zu den

Quantenzahlen:

Wir kennen sie schon ein bisschen, beispielsweise die Hauptquantenzahl n. Jeder Energiezustand wird von vier Quantenzahlen eindeutig bestimmt. Jede dieser vier Zahlen hat besondere Eigenschaften:

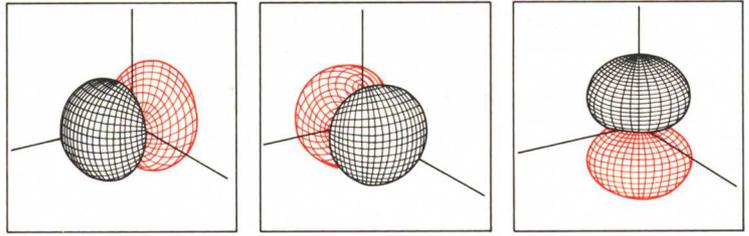
„n“ Die HAUPTQUANTENZAHL n umfasst die Menge der positiven ganzen Zahlen, also 1, 2, 3, 4, ..., ∞. Der ener-



(15) ORBITALTHEORIE.

getische Grundzustand (der tiefstmögliche Energiezustand für ein Elektron im Atom) hat $n = 1$. Aus n lässt sich die Zahl der Knotenflächen berechnen, sie ist n minus 1. Der Grundzustand hat daher keine Knotenfläche. Beim Wasserstoffatom gibt die Hauptquantenzahl überdies die Energie genau an, weil alle Energiezustände mit gleichem n entartet sind. Bei schwereren Atomen gibt n sehr ungefähr die Energie an.

„ l “ Die NEBENQUANTENZAHL l umfasst die Menge N_0 , also die Zahlen 0, 1, 2, 3, ... bis $(n-1)$ hinauf: l ist immer kleiner als n (wenigstens um 1): l kann alle Werte von null bis $n-1$ annehmen. Praktisch von Interesse sind aber nur die Werte 0, 1, 2 und 3, welche aber nicht als Zahlen, sondern als Buchstaben s, p, d und f geschrieben werden. Der Zustand $2p$ bedeutet also: $n=2$ und $l=1$. Die Nebenquantenzahl bedingt Symmetrie und Form eines Orbitals: alle s-Orbitale sind kugel-, alle p-Orbitale hantelförmig, die nebenstehende Grafik zeigt die Orbitale p_x , p_y und p_z :



„ m “ Zur Hauptquantenzahl 2 gibt es also zwei verschiedene Arten von Orbitalen, s-Orbitale und p-Orbitale. Von letzteren gibt es, wie erwähnt, drei verschiedene: $2p_x$, $2p_y$ und $2p_z$. Sie unterscheiden sich in der MAGNETQUANTENZAHL m . Die Orbitale unterscheiden sich nur durch ihre Orientierung im Raum: bei den p-Orbitalen zeigen das die Buchstaben x, y und z an. Die Zahlenwerte für m hängen vom Wert für l ab: ist $l = 1$, so kann m die Werte +1, 0 und -1 annehmen – allgemein: m kann sein $+l, \dots, 0, \dots, -l$. Daher gibt es je drei p-Orbitale (zu einer bestimmten Hauptquantenzahl), je fünf d-Orbitale, je sieben f-Orbitale, . . . usw. Die Riesenzahl von möglichen Energiezuständen wird zu einem Gutteil von m verursacht.

„ s “ Relativ simpel geht es bei der letzten Quantenzahl zu: es handelt sich dabei um die SPINQUANTENZAHL s . Sie sorgt für zwei mögliche Energiezustände innerhalb eines Orbitals. Sie kann einfach nur $+1/2$ oder $-1/2$ sein. Man hat sich vorgestellt, dass $+1/2$ bedeutet, dass das Elektron denselben Drehsinn bei seiner Eigenrotation hat, wie bei seiner Rotation um den Kern. Das wird meist symbolisch durch einen Pfeil nach oben ausgedrückt: \uparrow („paralleler Spin“). Ist $s = -1/2$, so ist der Drehsinn verschieden, Symbol Pfeil nach unten, \downarrow („antiparalleler Spin“). Der Name kommt von engl. to spin, sich drehen.

☞ Übung: Wie viele verschiedene Energiezustände (mit je 1 Set von vier Quantenzahlen) kann das Elektron bei einer vorgegebenen Hauptquantenzahl annehmen? Antwort: Wenn $n = 1$, dann kann l nur $= 0$ sein, daher darf auch m nur $= 0$ sein und jetzt gibt es noch zwei Möglichkeiten: $s = +1/2$ und $s = -1/2$. Total also zwei Möglichkeiten: $1/0/0/+1/2$ und $1/0/0/-1/2$. (Die Zahlen bedeuten $n/l/m/s$).

☞ für $n = 2$, $n = 3$.

Das war schon kompliziert, und dabei ging es doch bisher nur um das einfachste Atom – das Wasserstoffatom! Atome mit mehr als einem Elektron heißen MEHRELEKTRONENSYSTEME. Für

Mehrelektronensysteme

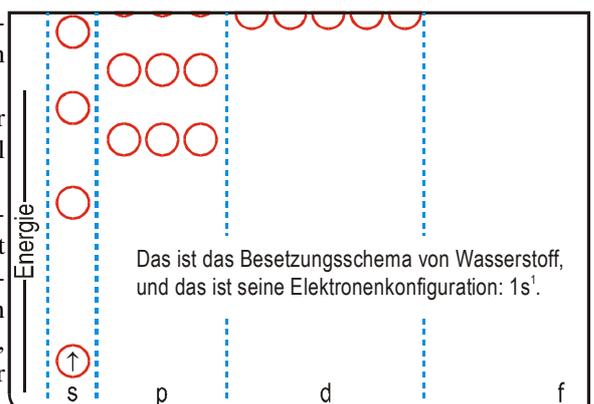
H:	$1s^1$
He:	$1s^2$
Li:	$1s^2 2s^1$
Be:	$1s^2 2s^2$
B:	$1s^2 2s^2 2p^1$
C:	$1s^2 2s^2 2p^2$
☞ N:	...

(das sind alle Atome, die nach dem Wasserstoff kommen: He, Li, Be, B, C, ...) ist die Schrödinger-Gleichung nicht lösbar. Man kann ihre Energiewerte näherungsweise berechnen, die Information über die Form der Orbitale ist aber nicht zugänglich, daher nimmt man an, dass ihre Orbitale denen des Wasserstoffatoms ähneln. Nun zwei praktische Begriffe: BESETZUNGSSCHEMA und ELEKTRONENKONFIGURATION. ELEKTRONENKONFIGURATION ist eine Kurzschreibweise, welche die beteiligten Orbitale aufzählt und die darin enthaltenen Elektronen angibt. Sie ist leicht zu lernen (vgl. Abb. Rechts):

☞ Man zählt Orbitale in der Reihenfolge der Energie auf: $1s\ 2s\ 2p\ 3s\ 3p\ 4s\ 3d\ 4p\ 5s\ 4d\ 5p\ 6s\ 4f\ 5d\ 6p\ 7s\ 5f\ 6d\ 6p\ \dots$ (statt diese Reihenfolge zu lernen, kann man sich vom Lehrer einen Trick verraten lassen).

☞ Man schreibt alle enthaltenen Elektronen (von allen Orbitalen mit gleicher Haupt- und Nebenquantenzahl) zusammen als Hochzahl:

Bei der Elektronenkonfiguration werden alle Elektronen einer Nebenquantenzahl als Hochzahl zusammengefasst, als Beispiel hier die Elektronenkonfiguration von Argon: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$. BESETZUNGSSCHEMA (Abb. rechts und nächste Seite) ist ein Diagramm, in dem jedes Orbital durch z. B. einen Kreis symbolisiert wird. Die Orbitale werden so eingezeichnet, dass man ihre relative Energie ablesen kann, und werden von links nach rechts nach der Nebenquantenzahl geordnet. Es ist sicher nicht so schwer, das Schema zu verstehen: Der Pfeil nach oben im $1s$ -Orbital für

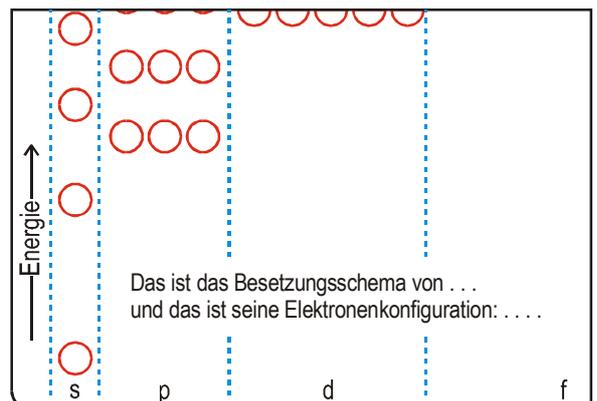
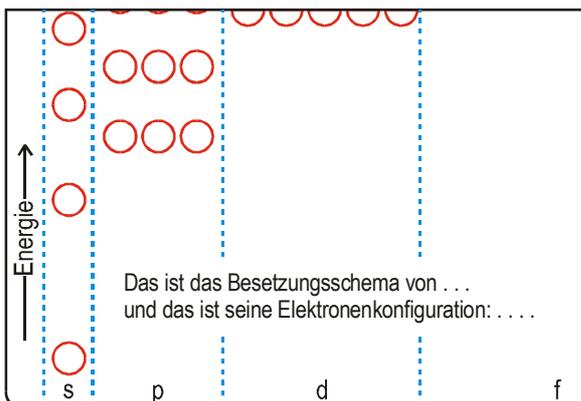
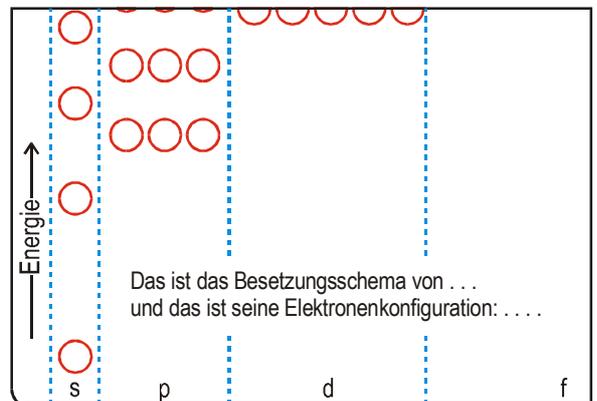
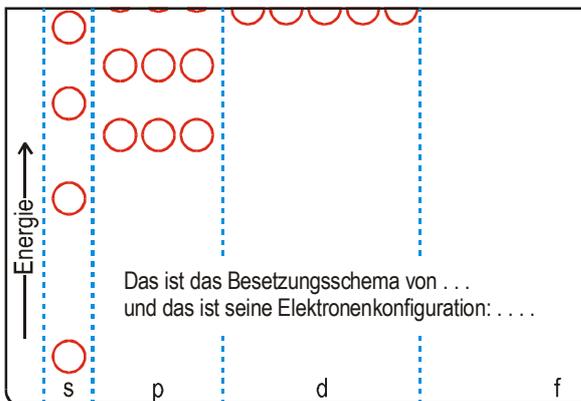
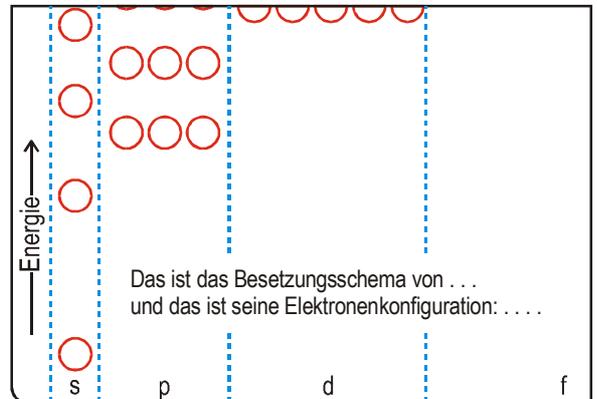
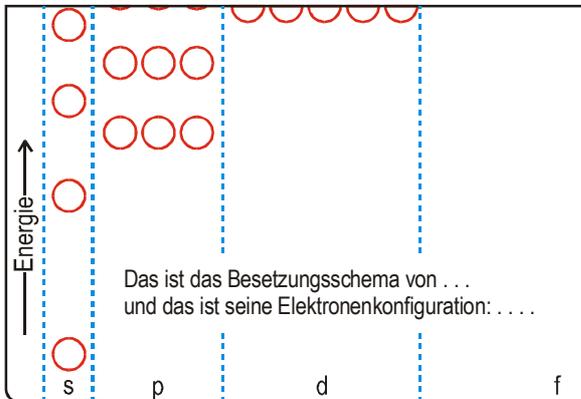
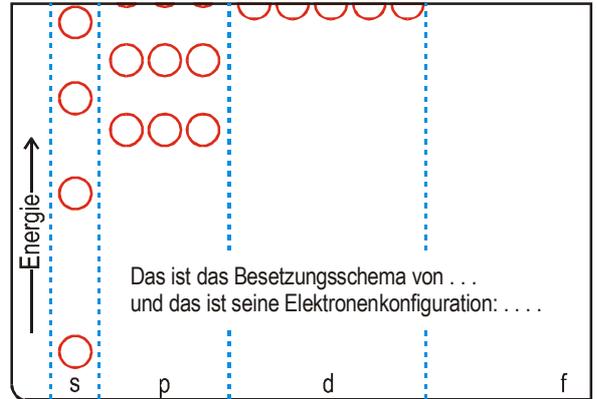
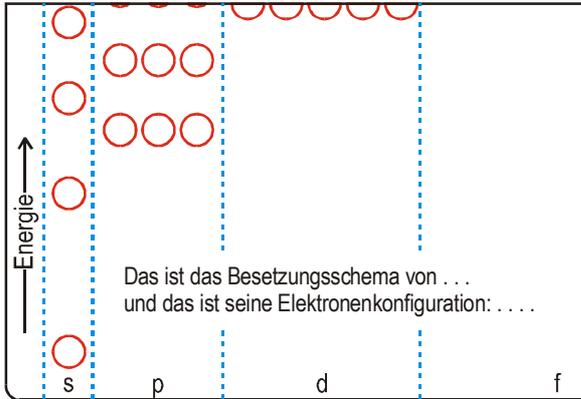


(15) ORBITALTHEORIE.

das WASSERSTOFFATOM (Abb. rechts) bedeutet, dass in diesem Orbital ein Elektron enthalten ist und das mit parallelem Spin:

Wie das Besetzungsschema von Helium aussieht, ist nicht schwer vorzustellen, oder?

✎ Fülle jedes Besetzungsschema (von links nach rechts) aus und gib die Elektronenkonfiguration an für die folgenden



(15) ORBITALTHEORIE.

Elemente: Erster Durchgang: Helium, (kein Lithium!) Beryllium, Bor.

☞ Zweiter Durchgang: Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Fluor und Neon.

Als „Bonus“ hier noch ein leeres Besetzungsschema:

Für Elemente nach Beryllium braucht man drei wichtige Sätze (sie dienen so zu sagen als Gebrauchsanweisungen zum Ausfüllen eines Besetzungsschemas):

(1) Das **AUFBAUPRINZIP** haben wir eigentlich schon verwendet: Es besagt, dass man von einem Element im PSE zum darauf folgenden kommt, indem man in den nächsthöheren freien Energiezustand ein weiteres Elektron einbaut: so kamen wir von H zu He, von He zu Li, von Li zu Be und so weiter.

(2) Wir haben schon bemerkt, dass wir nach dem He ein neues Orbital beginnen mussten (beim Li): Ursache ist das **PAULI-VERBOT**: Die Formulierung auf dem Niveau einer gymnasialen Oberstufe lautet:

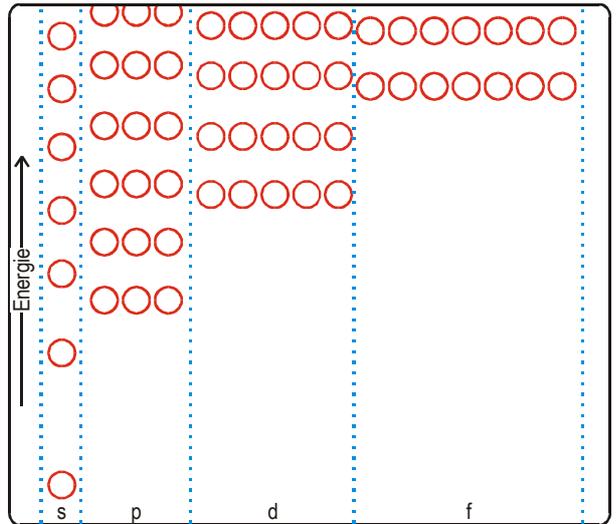
In keinem gebundenen System (Atom, Molekül, Metallkristall) dürfen zwei Elektronen in allen vier Quantenzahlen übereinstimmen.

(Im selben Orbital haben sie drei gleiche Quantenzahlen und unterscheiden sich in der Spinquantenzahl, aber von der gibt 's nur zwei verschiedene: $+\frac{1}{2}$ und $-\frac{1}{2}$. Daraus folgt: maximal zwei Elektronen/Orbital).

(3) Die **REGEL VON FRIEDRICH HUND** regelt den Einbau von Elektronen in entartete (=energiegleiche) Orbitale: Zuerst werden die energiegleichen Zustände einfach besetzt (jedes mit einem Elektron mit parallelem Spin: \uparrow), jedes weitere dazukommende Elektron füllt dann je ein Orbital auf: $\uparrow\downarrow$ Damit sind diese Orbitale dann voll mit zwei Elektronen unterschiedlichen Spins.

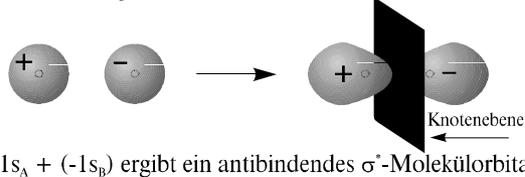
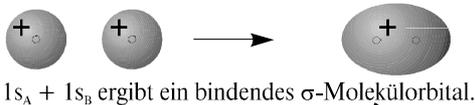
☞ Ab dem **KOHLENSTOFF** hältst du dich bitte wieder an das Arbeitsblatt!

So, das wär 's! Bis jetzt haben wir zunächst das Wasserstoffatom und dann einige schwerere Atome kennen gelernt, ihre Orbitale und wie die Orbitale der Atome, die **ATOMORBITALE**, mit Elektronen aufgefüllt werden. Nun wollen (oder müssen) wir unser Wissen auf Moleküle ausdehnen, zunächst auf ganz einfache:



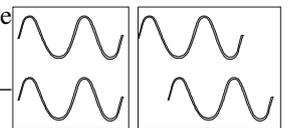
Molekülorbitale:

Wichtigster Grundsatz: Wenn man aus Atomen Moleküle macht, so werden aus allen Atomorbitalen Molekülorbitale (gleich viele!).



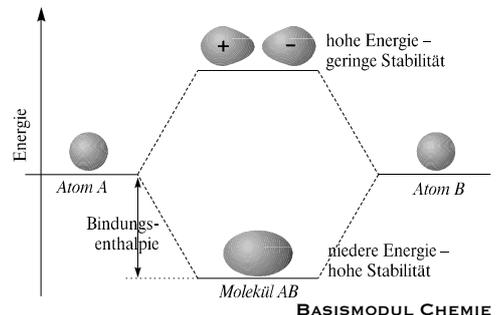
chen der Wellenfunktion: Da wir Orbitale kombinieren (addieren), ist es nicht egal, ob beide Orbitale dasselbe oder ein verschiedenes Vorzeichen haben.

☞ Wir erinnern uns: (Addiere die jeweils untereinander stehenden Wellenzüge grafisch – links sollte sich konstruktive INTERFERENZ, rechts destruktive Interferenz ergeben.



Bei den Elektronen muss man es sich so vorstellen:

Diskutieren wir nun das **Energiediagramm** des Wasserstoffmoleküls (Abb.). Haben die Atomorbitale das gleiche Vorzeichen, dann ergibt sich ein zusammenhängendes Molekülorbital vom σ -Typ („ein Lauber!“). Beide Elektronen (das vom Atom A und das vom Atom B) können sich darin aufhalten – dadurch sind für beide die Aufenthaltsräume größer geworden, was energetisch günstig ist: die e^- sind dadurch auf einem niedrigeren Energieniveau. Sie halten sich (relativ) häufig auch zwischen den Kernen auf und „ziehen diese dadurch näher zusammen“ (erhöht wieder die Stabilität), und der Zustand heißt **bindend**. Haben die Atomorbitale (ihre Wellenfunktionen) verschiedenes Vorzeichen, dann ergeben sich zwei getrennte Aufenthaltsräume, das eine Elektron hält sich im einen, das andere im anderen auf. Ihre Aufenthaltsräume sind nicht größer geworden – im Gegenteil – jedes



(15) ORBITALTHEORIE.

beeinträchtigt das andere. Gerade zwischen den Kernen ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit gering, ja sie fällt auf Null ab (Knotenebene). Dadurch ziehen aber die beiden e^- von außen die Kerne auseinander. Dieser antibindende Zustand σ^* ist daher energetisch ungünstiger als selbst die isolierten Wasserstoffatome.

Es zeigt uns die (gleichen) Energien der beiden isolierten H-Atome (1s-Atomorbitale) sowie die Energie des bindenden (σ) und des antibindenden (σ^*) Molekülorbitals. Beim „normalen“ Wasserstoffmolekül existieren beide Molekülorbitale „als Möglichkeit“, im Grundzustand des H_2 -Moleküls ist aber nur der σ -Zustand mit zwei Elektronen besetzt, so dass das σ^* -Orbital keine Rolle spielt. Bei Energiezufuhr kann aber das eine oder gar beide e^- ins σ^* -Orbital angehoben werden – das Molekül wird instabil und „zerplatzt“. Testen wir nun unsere Theorie an vier einfachen Molekülen (Bindung aus 1-4 Elektronen): Ergänze:

Molekül	H_2^+	H_2	He_2^+	He_2
Gesamt- e^-
σ^* (antibindende)				
σ (bindende)				
bindende – antibindende
Bindungstyp	„Halb“-	Einfach-
Gemessene Bindungslänge in pm	106	74	108	–
Gemessene Bindungsenergie in kJ/mol	255	431	251	–

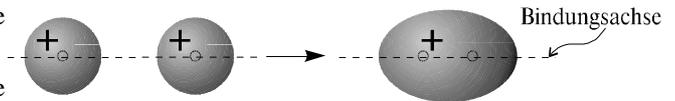
Wir können wir uns nun Molekülen zuwenden, welche schwerere Atome als H und He enthalten. Hier gelten Grundsätze, welche die Kombination von Atomorbitalen zu Molekülorbitalen regeln:

1. Es müssen sich die Atom(kern)e ausreichend nahe kommen können, damit sich die Orbitale räumlich „durchdringen“ oder überlappen (engl. overlap) können.
2. Es müssen die AOs bezüglich der Bindungsachse gleiche Symmetrie haben (siehe folgende Abbildungen).
3. Es dürfen sich die Energien der AOs nicht zu sehr unterscheiden, damit beide Atome etwas von der Bindung haben, nämlich einen Energiegewinn (Siehe weiter unten).

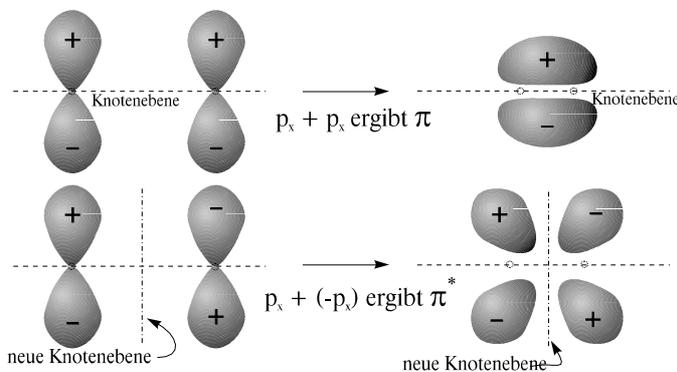
Symmetrie bei der Kombination von AOs zu MOs:

Die Kombination zweier s-Orbitalen kennen wir: sie ergibt Molekülorbitale von σ -SYMMETRIE:

σ -Symmetrie: bei einer Drehung um die Bindungsachse bleibt das System identisch (Rotationssymmetrie).



Die Kombination von zwei p-Orbitalen kann π -Symmetrie ergeben (Abb. unten).

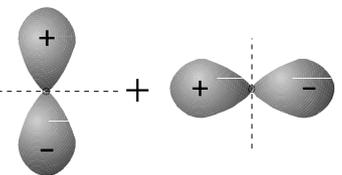


Je nachdem, ob die Orbitalteile mit gleichem Vorzeichen auf derselben oder auf verschiedenen Seiten der Bindungsachse sind, ergibt sich π - oder π^* -Symmetrie.

π -Symmetrie: Die Bindungsachse liegt in einer Knotenebene des Systems, die Wellenfunktion wechselt bei einer Rotation um die Bindungsachse das Vorzeichen. Wir sehen wieder, dass die „gesternen“, also antibindenden Zustände eine Knotenebene mehr haben.

Übung: Ist diese Kombination (Abb.) möglich? (Beachte den 2. Grundsatz oben!)

Interessant ist auch die Kombination zweier p_z -



Orbitale – ihre Symmetrieachsen liegen ja in ihrer gemeinsamen Bindungsachse (OT). Falls jemand geglaubt hat, p-AOs könnten immer nur π - (bzw. π^*)-MOs ergeben, dann sollte er es jetzt besser wissen: Die beiden AOs haben ihre Symmetrieachse in der Bindungsachse – und die Molekülorbitale haben das auch – daher müssen sie σ -Symmetrie aufweisen!

STICKSTOFFMOLEKÜL N_2

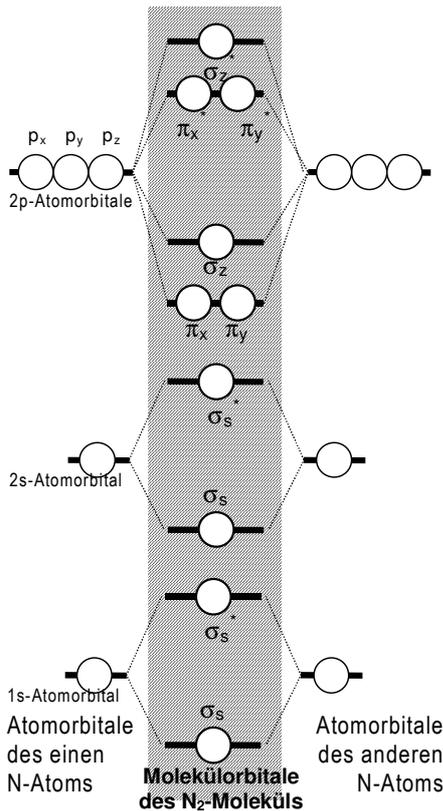
Etwas kompliziertere Verhältnisse als beim Wasserstoff haben wir natürlich bei Molekülen, die aus schwereren Atomen bestehen, sie haben ja mehr Elektronen. Wir bleiben noch bei ZWEIATOMIGEN Molekülen, sogar bei solchen aus zwei GLEICHEN Atomen: es geht um die Moleküle N_2 , O_2 und F_2 .

Wie viele e^- haben N-, O- und F-Atom? N-Atom ... e^- , O-Atom ... e^- , F-Atom ... e^-

Fülle das Besetzungsschema für N_2 aus (nächste Seite, links). Fülle es zuerst für jedes der beiden Atome (links und rechts aus, fülle dann die (schraffierte) Mitte aus für alle Elektronen des Moleküls.

(15) ORBITALTHEORIE.

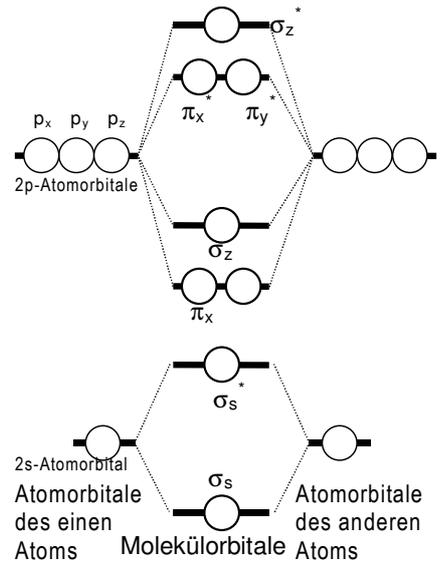
Das Besetzungsschema für das N₂-Molekül ist komplizierter als das des H₂-Moleküls, aber doch auch noch einfach, weil das Molekül ebenfalls aus zwei *gleichen* Atomen besteht. Links trägst Du die Elektronen des einen Stickstoffatoms von unten nach oben ein, rechts (ganz analog) die des anderen N-Atoms. In der Mitte (schattierter Hintergrund) müssen all diese Elektronen (im Molekül) wieder vorkommen. Wenn Du alle e⁻ richtig (Pauli & Hund!) eingetragen hast, dann hast Du Universitätsreife (zumindest auf diesem Gebiet).



SAUERSTOFFMOLEKÜL O₂
 ✎ Versuche dann Sauerstoff (rechts):

Du hast sicher bemerkt, dass bei den Sauerstoffatomen die 1s-Atomorbitale weggelassen wurden, ebenso die entsprechenden Molekülorbitale – sie sind uninteressant, weil voll (vgl. abgeschlossene Elektronenschalen im Lewismodell).

✎ Und nun noch (rechts unten) das



FLUORMOLEKÜL F₂

σ-Symmetrie: Rotationssymmetrisch um die Kernverbindungsachse.

π-Symmetrie: Kernverbindungsachse liegt in Knotenebene des Systems.

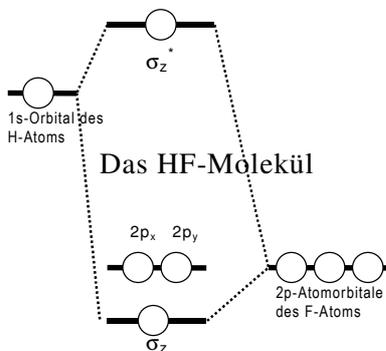
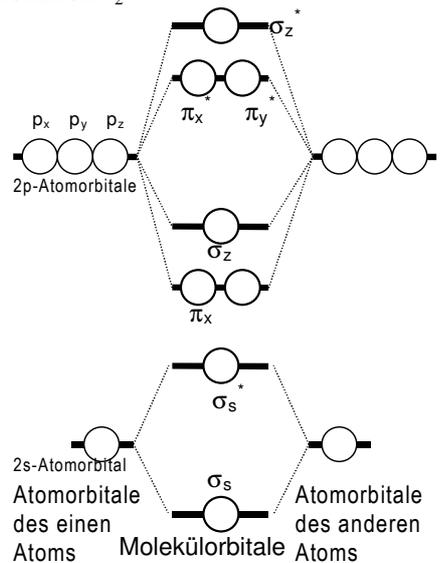
Wenn man zweiatomige Moleküle betrachtet, gibt es die beiden Extremfälle:

- (1) Wie gehabt: die Atome sind gleich (H₂, N₂, O₂, F₂,...): Energieniveaus sind daher ebenfalls gleich und passen zusammen. Nicht ganz so ideal, aber ähnlich: die beiden Atome haben einen geringen EN-Unterschied (z.B. NO, CO, ...).
- (2) Sind die beiden Atome sehr verschieden, so haben sie auch einen großen EN-Unterschied, Beispiel: Ionenverbindungen (Salze) wie Na⁺Cl⁻ und sehr stark polare Moleküle.

Wir erinnern uns an die dritte Regel (vorige Seite): „Es dürfen sich die Energien der AOs nicht zu sehr unterscheiden, damit beide Atome etwas von der Bindung haben (nämlich einen Energiegewinn).“ Bei einer Ionenverbindung schauen die MOs etwa so aus, wie die Atomorbitale des elektronegativeren Atoms. Daher bringt die Orbitaltheorie für das Verständnis der Ionenbindung kaum etwas. Anders bei einem polaren Molekül:

✎ Bitte in die Grafik links Elektronen einzeichnen! (Hinweis: auch hier

sind die 1s und 2s Elektronen des Fluoratoms nicht berücksichtigt). Warum kann das 1s-Elektron des Wasserstoffatoms nur mit dem p_z-Elektron kombinieren?



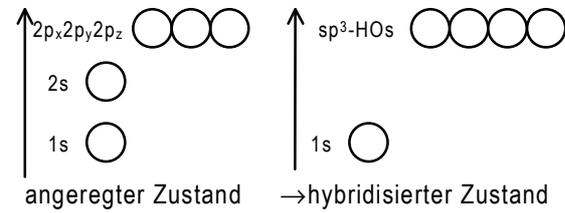
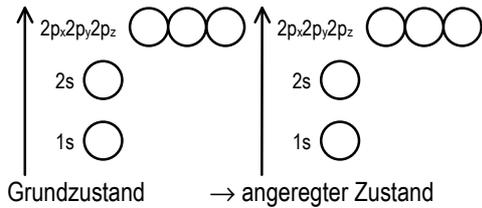
Das HF-Molekül

Je größer die Moleküle werden, desto schwieriger wird 's. Erstrecken sich Molekülorbitale immer über das ganze Molekül? Das würde dann ziemlich unübersichtlich. Die Chemiker wollen lieber das Gegenteil, sie wollen LOKALISIERTE ORBITALE, das heißt solche, die sich zwischen je zwei Atomkernen befinden. In der organischen Chemie hat sich ein Modell durchgesetzt, das als HYBRIDISIERUNG bekannt wurde. Es führt zu neuen, charakteristisch geformten Orbitalen, den HYBRIDORBITALEN (abgekürzt HO). Man stelle sich vor, dass die s- und p-Orbitale eines Kohlenstoffatoms „zusammengemischt“ werden. Daraus werden dann gleich viele Hybridorbitale gemacht, ALLE VON GLEICHER FORM UND GLEICHER SYMMETRIE. Hybridorbitale eines Atoms unterscheiden sich nur durch die Magnetquantenzahl (Lage im



Hybridorbital
 BASISMODUL CHEMIE

(15) ORBITALTHEORIE.

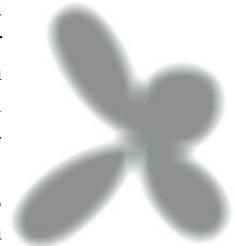


Raum!). Wegen der Abstoßung der Elektronen haben die HOs zueinander maximalen Abstand.

sp³-Hybridisierung:

Die HOs entstehen aus einem s-AO und drei p-AOs (daher „s¹p³“, aber der Einsler wird weggelassen). Die Orbitale weisen in die Ecken eines Tetraeders, der Winkel zwischen ihnen beträgt knapp 110°. Erinnere Dich an den Molekül-Baukasten!

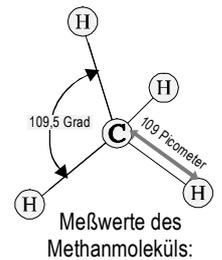
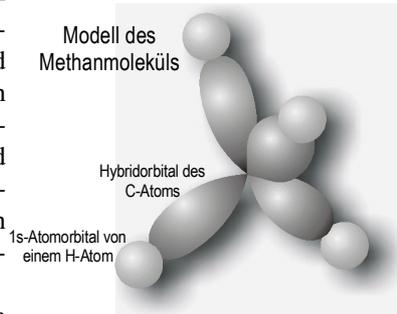
Die Umwandlung der AOs in HOs (ein Gedankenexperiment) kann man energetisch verfolgen: Vervollständige die Abb. links.



Hybridisiertes Kohlenstoffatom

Was ist so besonders daran? Nun, eigentlich sollte Kohlenstoff gar nicht dazu in der Lage sein, vier Bindungen einzugehen. Sein Besetzungsschema hatte ja je ein volles 1s- und 2s-Orbital, zwei der drei weiteren 2p-Orbitale waren einfach besetzt. Daraus könnte man schließen, dass sich ein Kohlenstoffatom mit nur zwei Wasserstoffatomen verbindet, und nicht mit vieren. Daher stellt man sich vor, dass erst ein s-Elektron in den freien p-Zustand angehoben wird, und dann die vier Elektronen (alle in einfach besetzten Orbitalen) „zusammengemischt“ werden zu Hybridorbitalen.

Mit sp³-hybridisierten C-Atomen lassen sich Methan und alle anderen Alkane aufbauen. Ein Hybrid-Modell des Methans und Messdaten für das „wirkliche“ Methan:



sp²-Hybridisierung:



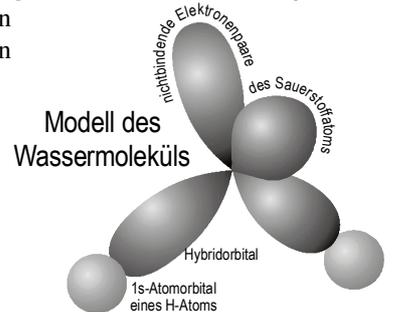
Die HOs entstehen aus einem s-AO und zwei p-AOs (daher sp²) Es gibt daher drei HOs/ Kohlenstoffatom. Der Winkel zwischen ihnen beträgt genau 120°. Die Symmetrie erinnert an das Logo einer bekannten Automarke. Verwendet werden diese drei HOs zur Bildung von 3 σ-Bindungen. Ein Elektron aus einem einfach besetzten p-AO hat an der Hybridisierung nicht teilgenommen, es steht für eine π-Bindung zur Verfügung. Die Kombination 1 π-Bindung mit 1 σ-Bindung (aus je einem HO je eines Kohlenstoffatoms) nennen wir DOPPELBINDUNG. Das einfachste Beispiel: Ethen.

sp-Hybridisierung:

Die HOs entstehen aus einem s-AO und einem p-AO (daher sp) Es gibt daher zwei HOs/ Kohlenstoffatom, und der Winkel zwischen ihnen beträgt daher 180°. Verwendet werden sie für zwei σ-Bindungen. Zwei Elektronen aus je einem einfach besetzten p-AO haben an der Hybridisierung nicht teilgenommen und stehen für zwei π-Bindungen zur Verfügung: Die Kombination aus 1 σ- und 2 π-Bindungen nennen wir Dreifachbindung. Das einfachste Beispiel: Ethin.

Es muss nicht immer Kohlenstoff sein:

Die Theorie der Hybridisierung ist auch auf H₂O anwendbar. Hier gibt es allerdings eine Abweichung von etwa 5° im Winkel H-O-H (die bindenden Orbitale sind einander näher als die nichtbindenden). Die VSEPR-Theorie führt das darauf zurück, dass nichtbindende Orbitale (hier am Sauerstoffatom) mehr Platz brauchen als bindende (die, so zu sagen, zwischen zwei Atomkerne „eingesperrt“ sind). Der ideale Tetraederwinkel beträgt bekanntlich 109,5° und ist im Methan realisiert.



(16) Nomenklatur.

Unter NOMENKLATUR verstehen wir die Gesamtheit der Namen in einer Wissenschaft.

Ein Arzt sagt, ein Patient litte an übermäßig produziertem »cerumen«, ein Botaniker kennt »solanum tuberosa« und ein Chemiker betreibt seinen Bunsenbrenner mit »Methan«. Und Methan (CH₄) kennen wir ja schon. Ebenso Ethan, Propan, Butan, Pentan und Hexan. Diese sind Beispiele für Namen, die von der IUPAC (International Union for Pure and Applied Chemistry) Anfang des 20. Jahrhunderts so festgelegt wurden. Das Neue daran war, dass man sich (mit ein „bisschen“ Grundwissen) Namen ausrechnen kann. Und das ist bei den mehr als 10 000 000 bekannten organischen Molekülen ein Vorteil. Nachteil, und das sei hier auch nicht verschwiegen, ist die Unhandlichkeit mancher Namen: »2-Hydroxy-1,2,3-Propantricarbonsäure« ist halt komplizierter als *Citronensäure*, aber die Formel lässt sich aus dem Namen *Citronensäure* nicht bestimmen, aus dem IUPAC-Namen hingegen schon.

Früher sind ganz allgemein Namen willkürlich vergeben worden, diese nennen wir heute TRIVIALNAMEN, und ich werde sie in diesem Skriptum nach Möglichkeit kursiv schreiben: Beispiele für Trivialnamen sind *Glaubersalz*, *Höllenstein*, *Harnstoff*, *Citronensäure*, *Aceton*, *Aspirin*, *Spiritus*, *Nitroglycerin*.