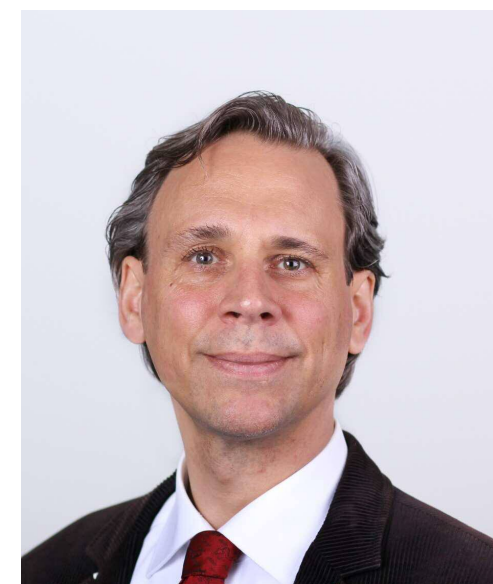
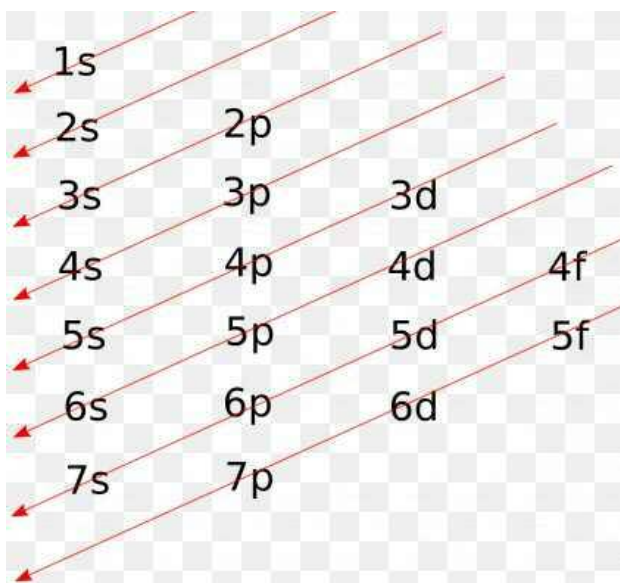


Elektronenstruktur der Atome

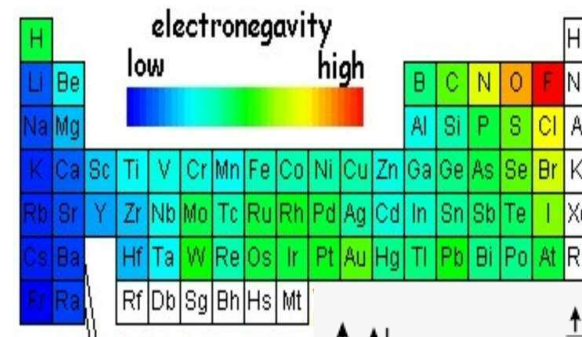


Prof. S. Schlücker

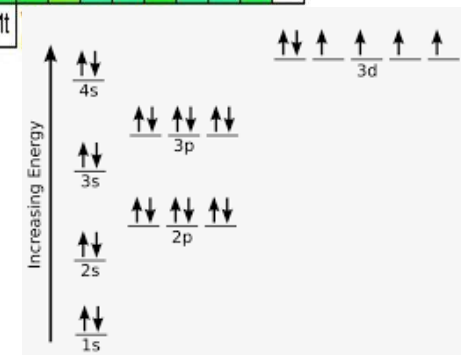
1. Wie bestimmt man die Ionisierungsenergie?



2. Wie bestimmt man die Elektronegativität?



3. Wie bestimmt man die Elektronenkonfiguration?



0. Was ist überhaupt die Elektronegativität?

Definition:

Die Elektronegativität (EN) eines Elementes ist ein relatives Maß für die Fähigkeit eines Atoms, in einer chemischen Bindung Elektronenpaare an sich zu ziehen.

Vorüberlegung:

Die EN bezieht sich NICHT auf einzelne, voneinander isolierte Atome in der Gasphase (so wie dies bei der IE der Fall ist). Die EN bezieht sich auf Atome in einem Molekül, also in einem Atomverband. Art und Anzahl der weiteren Atome im Molekül können stark variieren.

Schlussfolgerung:

Es gibt keine direkte und universell gültige Bestimmung der EN.
Es gibt unterschiedliche EN-Skalen und Tabellen.

2. Wie bestimmt man die Elektronegativität?

Frage

Hypothese:

Das Atom (z.B. H) verhält sich im Atomverband = Molekül (z.B. HCl) so ähnlich wie alleine/isoliert in der Gasphase (d.h. wie H).



Drei unterschiedliche EN-Skalen:

1. Allred & Rochow
2. Mulliken

2. Wie bestimmt man die Elektronegativität?

Ansatz

Die EN ist proportional zur elektrostatischen Anziehungsenergie zwischen Atomkern (+) und Valenzelektron (-):

H 2,20								He
Li 0,97	Be 1,47	B 2,01	C 2,50	N 3,07	O 3,50	F 4,17		Ne

Drei unterschiedliche EN-Skalen:

1. Allred & Rochow

$$E_{pot} = k \frac{(Z_{eff} e) \cdot e}{r} = k \frac{Z_{eff} \cdot e^2}{r}$$

E_{pot} = potentielle Energie (Lageenergie)

k = Konstante (Zahlenwert & Einheit)

Z_{eff} = effektive Kernladung

e = Elementarladung (Ladung Elektron)

r = Abstand Atomkern-Elektron

2. Wie bestimmt man die Elektronegativität?

Ansatz

$$EN = \frac{IE + EA}{2}$$

**Mittelwert aus
Ionisierungsenergie (IE)
und Elektronenaffinität (EA)**

Drei unterschiedliche EN-Skalen:

1. Allred & Rochow
2. Mulliken

2. Wie bestimmt man die Elektronegativität?

Exp. Bestimmung der Elektronenaffinität (EA):

Durchstimmbarer Laser
= Kontrolle der Photoenergie

1. Allred & Rochow

2. Mulliken

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

↑ Frequenz
↓
↑ Wellenlänge

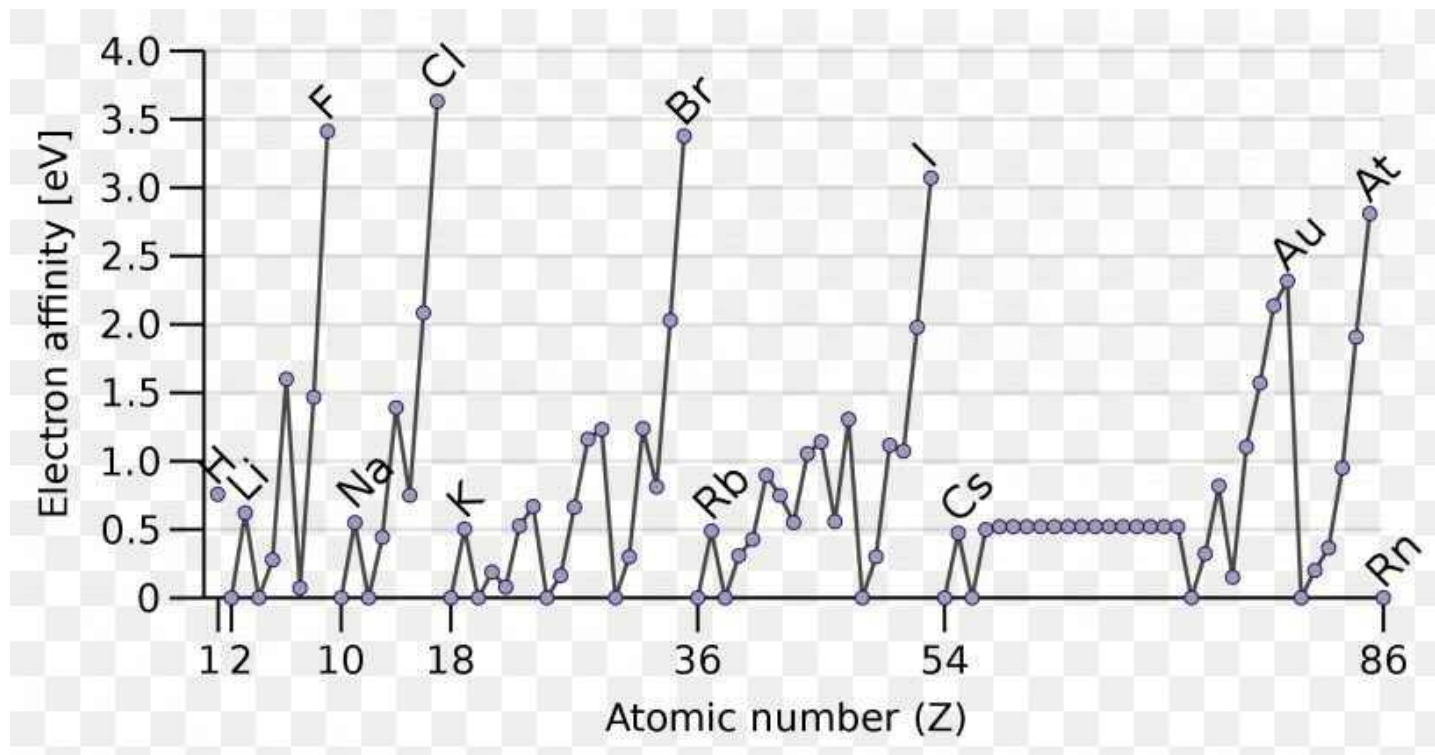


Trenne die Ionen und Elektronen
über elektrische Felder ab und
messe nur die Neutralteilchen

2. Wie bestimmt man die Elektronegativität?

Beob.

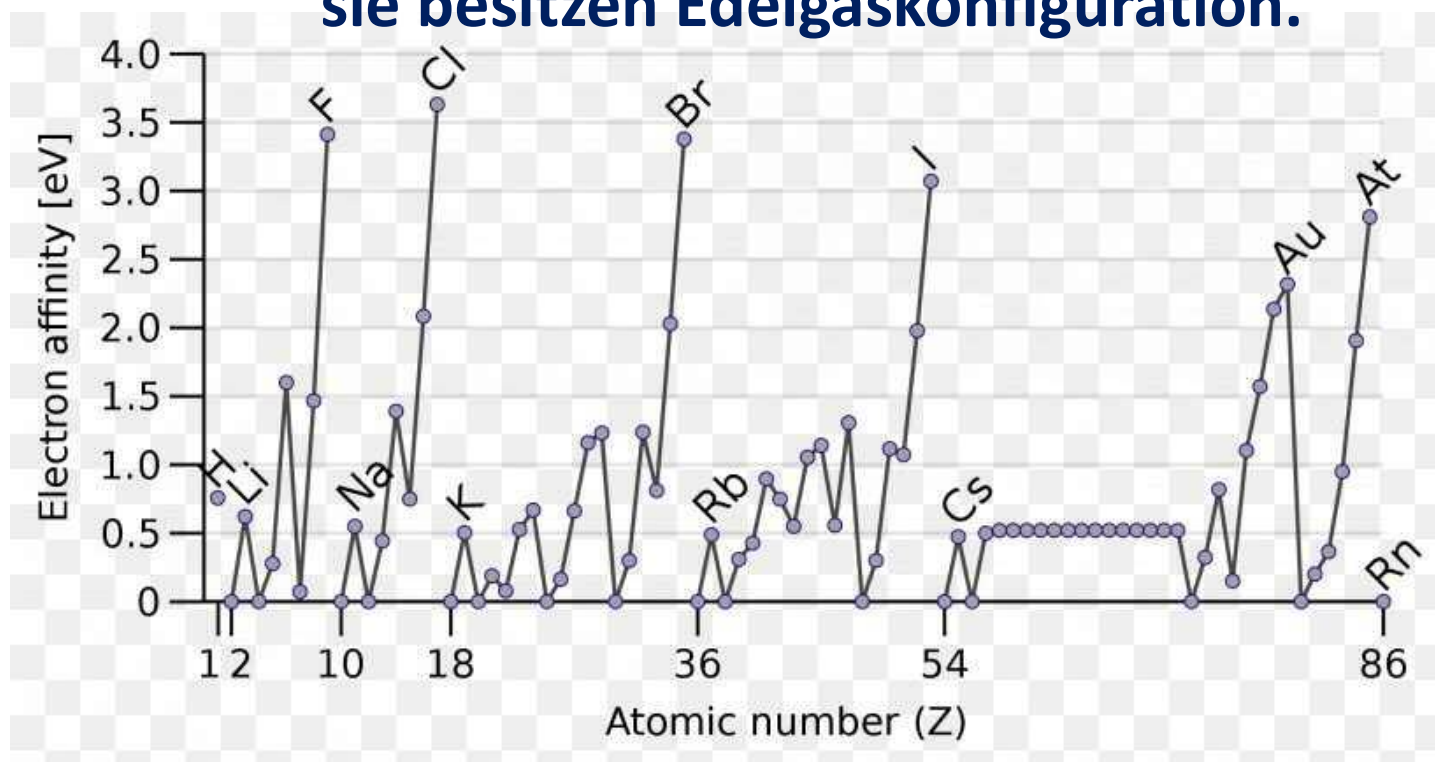
Maxima in der Elektronenaffinität (EA) für Halogene



2. Wie bestimmt man die Elektronegativität?

Erklärung

Die Halogenid-Anionen X^- sind besonders stabil. Sie sind **isoelektronisch** zum jeweiligen **Edelgas**, d.h. sie besitzen Edelgaskonfiguration.



2. Wie bestimmt man die Elektronegativität?

Frage

Hypothesen:

Das Atom (z.B. H) verhält sich im Atomverband = Molekül (z.B. HCl) so ähnlich wie alleine/isoliert in der Gasphase (d.h. wie H).

Betrachte das Atom (z.B. H) im Molekülverband (z.B. HF) in der Gasphase. Betrachte immer nur Differenzen zwischen 2 Elementen.

Drei unterschiedliche EN-Skalen:



1. Allred & Rochow

2. Mulliken



3. Pauling

2. Wie bestimmt man die Elektronegativität?

Frage

Betrachte nur EN-Differenzen. Nehme Fluor als Bezugspunkt.
 Betrachte 2-atomige Moleküle. Nehme als Energien:
Bindungsdissoziationsenergien = Energien zur **homolytischen Spaltung** des Moleküls in zwei Atome ($A-A \rightarrow A\cdot + \cdot A$).

Ansatz:

$$D_{AB} - \left(\frac{D_{AA} + D_{BB}}{2} \right) = 96,48 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} (EN_A - EN_B)^2$$

3. Pauling

Beispiel: Bestimme die EN von Wasserstoff

$$D_{HF} - \left(\frac{D_{HH} + D_{FF}}{2} \right) = 96,48 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} (EN_H - EN_F)^2$$

2. Wie bestimmt man die Elektronegativität?

Beispiel: Bestimme die EN von Wasserstoff

$$D_{HF} - \left(\frac{D_{HH} + D_{FF}}{2} \right) = 96,48 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} (EN_H - EN_F)^2$$

H-F:	H-H:	F-F:
567	436	159

**Exp. Werte für die
Dissoziationsenergien (kJ/mol)**

$$576 - \frac{(436+159)}{2} = 96,48 (x - 3,98)^2$$
$$278,5 = 96,48 (x - 3,98)^2 \quad \Rightarrow \quad x = 2,2 \quad \text{EN(H) = 2,2}$$

Zunahme der Elektronegativität im Periodensystem

MERKE!

Die Elektronegativität nimmt mit steigender Kernladungszahl und kleiner werdendem Kernabstand zu (so wie die Ionisierungsenergie).

1 H Hydrogen 1.008	Zunahme →						
3 Li Lithium 6.941	4 Be Beryllium 9.012	5 B Boron 10.811	6 C Carbon 12.011	7 N Nitrogen 14.007	8 O Oxygen 15.999	9 F Fluorine 18.998	↑ Zunahme
11 Na Natrium 22.99	12 Mg Magnesium 24.305	13 Al Aluminium 26.982	14 Si Silicon 28.086	15 P Phosphorus 30.974	16 S Sulfur 32.066	17 Cl Chlorine 35.453	
19 K Kalium 39.098	20 Ca Calcium 40.078	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.631	33 As Arsen 74.922	34 Se Selenium 78.971	35 Br Bromine 79.904	

Drei unterschiedliche EN-Skalen:

1. Allred & Rochow

$$E_{pot} = k \frac{Z_{eff} \cdot e^2}{r}$$

2. Mulliken

$$EN = \frac{IE + EA}{2}$$

3. Pauling

$$D_{AB} - \left(\frac{D_{AA} + D_{BB}}{2} \right) = 96,48 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} (EN_A - EN_B)^2$$