

# Das Orbitalmodell

## 1 Elektronen als stehende Wellen

### Zur Aufgabe

**A1** Allgemein gilt für das Elektron im dreidimensionalen Kasten:

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{h^2}{8m_e \cdot L_x^2} \cdot n_x^2 + \frac{h^2}{8m_e \cdot L_y^2} \cdot n_y^2 + \frac{h^2}{8m_e \cdot L_z^2} \cdot n_z^2$$

Setzt man die gegebenen Werte für  $n_x$ ,  $n_y$  und  $n_z$  ein, so erhält man:

$$E_{2,1,1} = \frac{h^2}{8m_e \cdot L_x^2} \cdot 2^2 + \frac{h^2}{8m_e \cdot L_y^2} \cdot 1^2 + \frac{h^2}{8m_e \cdot L_z^2} \cdot 1^2 = \frac{h^2}{8m_e} \cdot \left( \frac{4}{L_x^2} + \frac{1}{L_y^2} + \frac{1}{L_z^2} \right)$$

$$E_{1,2,1} = \frac{h^2}{8m_e \cdot L_x^2} \cdot 1^2 + \frac{h^2}{8m_e \cdot L_y^2} \cdot 2^2 + \frac{h^2}{8m_e \cdot L_z^2} \cdot 1^2 = \frac{h^2}{8m_e} \cdot \left( \frac{1}{L_x^2} + \frac{4}{L_y^2} + \frac{1}{L_z^2} \right)$$

$$E_{1,1,2} = \frac{h^2}{8m_e \cdot L_x^2} \cdot 1^2 + \frac{h^2}{8m_e \cdot L_y^2} \cdot 1^2 + \frac{h^2}{8m_e \cdot L_z^2} \cdot 2^2 = \frac{h^2}{8m_e} \cdot \left( \frac{1}{L_x^2} + \frac{1}{L_y^2} + \frac{4}{L_z^2} \right)$$

Bei einem *würfelförmigen* Kasten gilt:  $L_x = L_y = L_z = L$

Damit ergibt sich in allen drei Fällen:  $E_{2,1,1} = E_{1,2,1} = E_{1,1,2} = \frac{h^2}{8m_e} \cdot \frac{6}{L^2}$

Die drei Zustände sind also entartet.

Bei einem *quaderförmigen* Kasten gilt i. Allg.:  $L_x \neq L_y \neq L_z$

Die drei Zustände sind folglich i. Allg. *nicht* entartet:  $E_{2,1,1} \neq E_{1,2,1} \neq E_{1,1,2}$

Vermutung über Symmetrie und Entartung:

Man kann eine analoge Rechnung für  $L_x = L_y \neq L_z$  aufstellen. Hier ergibt sich  $E_{2,1,1} = E_{1,2,1} \neq E_{1,1,2}$ .

Damit sind zwei der Zustände entartet. Man kann also vermuten, dass auch allgemein gilt:

Je höher die Symmetrie, desto größer ist die Anzahl der entarteten Energiezustände.

*Hinweis:* Die Verminderung der Symmetrie spielt bei der chemischen Bindung eine Rolle, da die Entartung der Energiezustände (Orbitale) aufgehoben wird. Damit lässt sich z. B. die Bindung im einfachsten Molekül, dem  $H_2^+$ -Ion, erklären.

## 2 Atomorbitale

### Zur Aufgabe

**A1** I. Hauptgruppe:

	Physikalische Eigenschaften der elementaren Stoffe bei 1013 hPa und (bzgl. $\rho$ ) 20 °C:			Stoffeigenschaften der Oxide bei Zimmertemperatur
	$\rho$ in g/cm <sup>3</sup>	$\vartheta_{sm}$ in °C	$\vartheta_{sd}$ in °C	
H	0,000 083	-259	-253	H <sub>2</sub> O: farblose Flüssigkeit; $\rho = 1,0$ g/cm <sup>3</sup> ; gutes Lösungsmittel für polare Stoffe
Li	0,53	180	1342	Li <sub>2</sub> O: weißer Feststoff; $\rho = 2,0$ g/cm <sup>3</sup> ; reagiert mit Wasser zu LiOH (bzw. Li <sup>+</sup> (aq) + OH <sup>-</sup> (aq))
Na	0,97	98	883	Na <sub>2</sub> O: weißer Feststoff; $\rho = 2,3$ g/cm <sup>3</sup> ; reagiert mit Wasser zu NaOH (bzw. Na <sup>+</sup> (aq) + OH <sup>-</sup> (aq))
K	0,86	63	760	K <sub>2</sub> O: weißer Feststoff; $\rho = 2,3$ g/cm <sup>3</sup> ; reagiert mit Wasser zu KOH (bzw. K <sup>+</sup> (aq) + OH <sup>-</sup> (aq))
Rb	1,53	39	686	Rb <sub>2</sub> O: gelber Feststoff; $\rho = 4,0$ g/cm <sup>3</sup> ; reagiert mit Wasser zu RbOH (bzw. Rb <sup>+</sup> (aq) + OH <sup>-</sup> (aq))
Cs	1,88	28	669	Cs <sub>2</sub> O: gelber Feststoff; $\rho = 4,7$ g/cm <sup>3</sup> ; reagiert mit Wasser zu CsOH (bzw. Cs <sup>+</sup> (aq) + OH <sup>-</sup> (aq))

- a)** Mit der Ausnahme von Wasserstoff haben die elementaren Stoffe ähnliche physikalische Eigenschaften; man bezeichnet sie als Alkalimetalle. Mit steigender Periode fallen die Schmelz- und Siedetemperaturen. Wasserstoff ist ein bei Zimmertemperatur gasförmiges Nichtmetall.
- b)** Die Oxide der Alkalimetalle haben vergleichbare Stoffeigenschaften. Das Oxid von Wasserstoff (Wasser) ist ein Nichtmetalloxid und hat damit völlig andere Stoffeigenschaften. *Hinweis:* Es gibt außerdem die Peroxide  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2$  und  $\text{K}_2\text{O}_2$  und die Hyperoxide  $\text{RbO}_2$  und  $\text{CsO}_2$ .

IV. Hauptgruppe:

	Physikalische Eigenschaften der elementaren Stoffe bei 1013 hPa und (bzgl. Dichte) 20 °C:			Stoffeigenschaften der Oxide bei Zimmertemperatur
	$\rho$ in g/cm <sup>3</sup>	$\vartheta_{\text{sm}}$ in °C	$\vartheta_{\text{sd}}$ in °C	
C	2,25	3650 (sublimiert)	—	$\text{CO}_2$ : farbloses Gas; reagiert mit Wasser zu Kohlensäure
Si	2,32	1410	2355	$\text{SiO}_2$ : farbloser bzw. weißer Feststoff; reagiert mit Wasser zu Kieselsäure
Ge	5,32	937	2830	$\text{GeO}_2$ : farbloser bzw. weißer Feststoff; reagiert mit Wasser zu Germaniumsäure
Sn	7,30	232	2270	$\text{SnO}_2$ : weißer Feststoff; unlöslich in Wasser; reagiert mit Laugen zu Salzen der Zinnsäuren, mit Säuren zu Hexahalogenstannaten
Pb	11,4	327	1740	$\text{PbO}_2$ : brauner Feststoff; schwer löslich in Wasser; starkes Oxidationsmittel (wird zu $\text{PbO}$ reduziert)

- a)** Bezüglich der aufgelisteten physikalischen Eigenschaften lässt sich kaum eine Regel oder Tendenz erkennen. Auch bei anderen Eigenschaften gibt es wenig Gemeinsamkeiten, z. B. bei der elektrischen Leitfähigkeit: Kohlenstoff ist als Graphit leitfähig, als Diamant ein Isolator. Silicium und Germanium sind Halbleiter; Zinn und Blei sind metallische Leiter. Von Zinn gibt es allerdings eine unterhalb von 13 °C stabile halbmetallische Modifikation mit der gleichen Kristallstruktur wie Diamant, Silicium und Germanium; diese ist auch ein Halbleiter.
- b)** Mit der Ausnahme von Kohlenstoff bilden die Elemente der IV. Hauptgruppe feste, salzartige Oxide.  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$  und  $\text{SnO}_2$  haben zum Teil vergleichbare Stoffeigenschaften;  $\text{PbO}_2$  unterscheidet sich deutlich davon. Kohlenstoffdioxid ist ein typisches Nichtmetalloxid. *Hinweis:* Es gibt auch die weniger stabilen Oxide  $\text{CO}$ ,  $\text{SiO}$ ,  $\text{GeO}$ ,  $\text{SnO}$  und  $\text{PbO}$ .

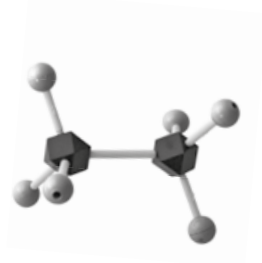
Fazit: Abgesehen von der Zahl der Außenelektronen, aus denen z. B. gleiche Summenformeln der Oxide folgen, gibt es praktisch keine Eigenschaft, die *alle* Elemente der I. bzw. IV. Hauptgruppe gemeinsam haben.

### 3 Molekülorbitale und Hybridisierung

#### Zu den Aufgaben

**A1** Die folgenden Fotos zeigen die mit einem Molekülbaukasten aufgebauten Modelle. Die freien Elektronenpaare und die  $\sigma$ -Molekülorbitale sind hier vereinfacht als Stäbe dargestellt, die  $\pi$ -Molekülorbitale vereinfacht als zweidimensional verbundene p-Orbitale. Der Vollständigkeit halber ist auch das Ethenmolekül abgebildet.

Ethan ( $C_2H_6$ ):



$sp^3$      $sp^3$

Ethen ( $C_2H_4$ ):



$sp^2$      $sp^2$

Ethin ( $C_2H_2$ ):



$sp$      $sp$

Kohlenstoffdioxid ( $CO_2$ ):



$sp^2$      $sp$      $sp^2$

Hydrogencyanid (HCN):



$sp$      $sp$

**A2** Das Hybridisierungsmodell liefert die gleiche Molekülgeometrie wie das EPA-Modell.