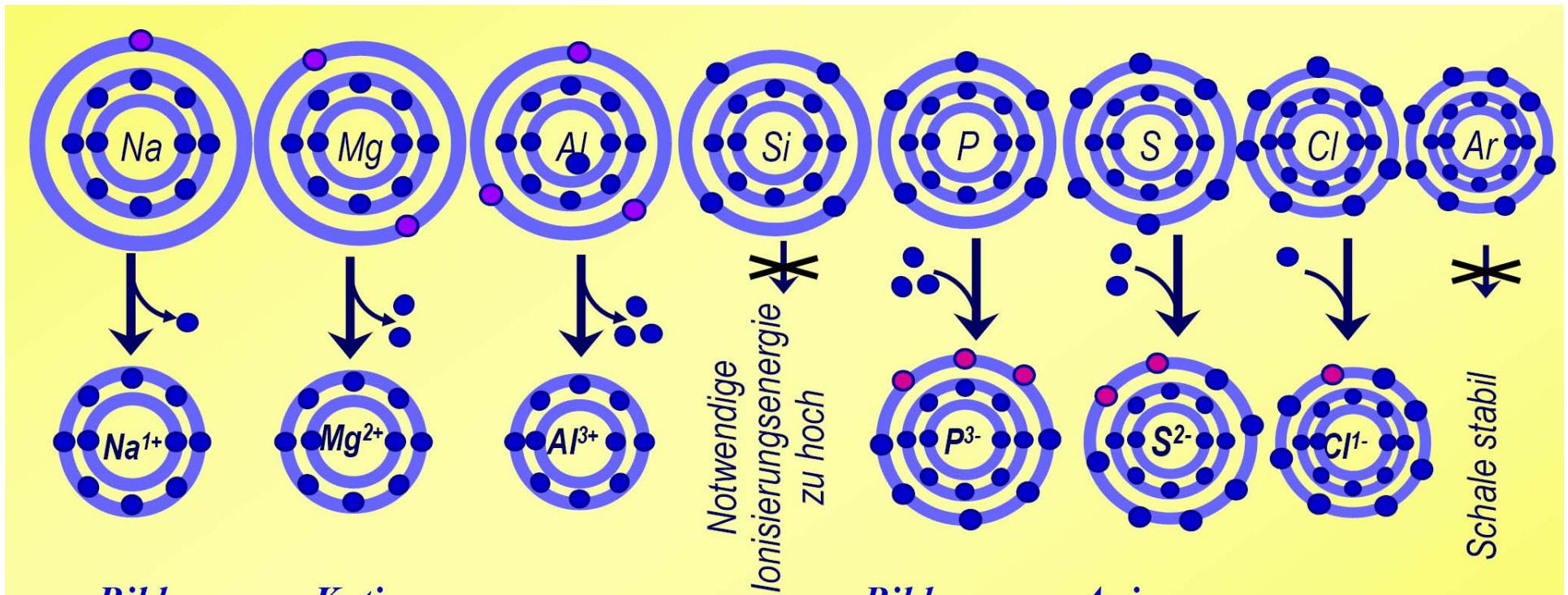


4. Chemische Bindung

4.1.1. Valenzbindungs-Modell: Oktettregel

- Die Bildung energetisch begünstigter Elektronenkonfigurationen (die besonders stabil sind) wird angestrebt
- Eine besonders stabile Konfiguration ist die „Edelgaskonfiguration“ (Oktett). Als Oktett wird eine Elektronenkonfiguration bezeichnet, in der die äußere Elektronenschale eines Atoms mit 8 Elektronen besetzt ist. Edelgase besitzen diese s^2p^6 -Konfiguration.
- Atome eingehen Verbindungen (also Elektronen abgeben oder aufnehmen), um die stabile Edelgaskonfiguration zu erreichen.

⇒ Ionische (heteropolare) Bindung

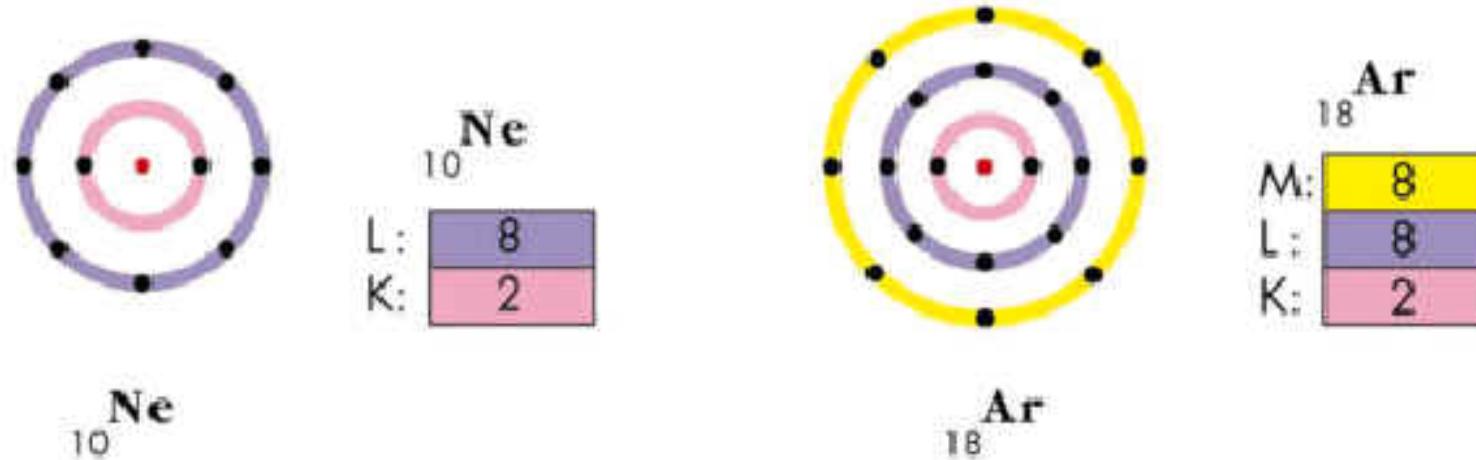
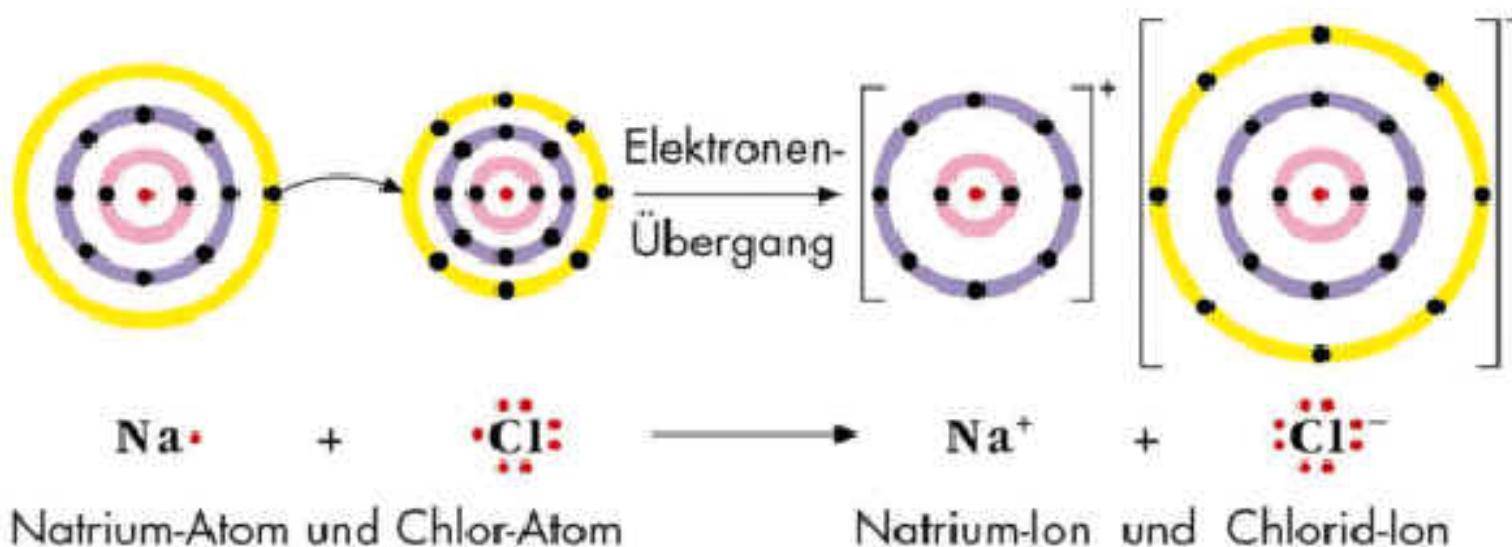


Bildung von Kationen

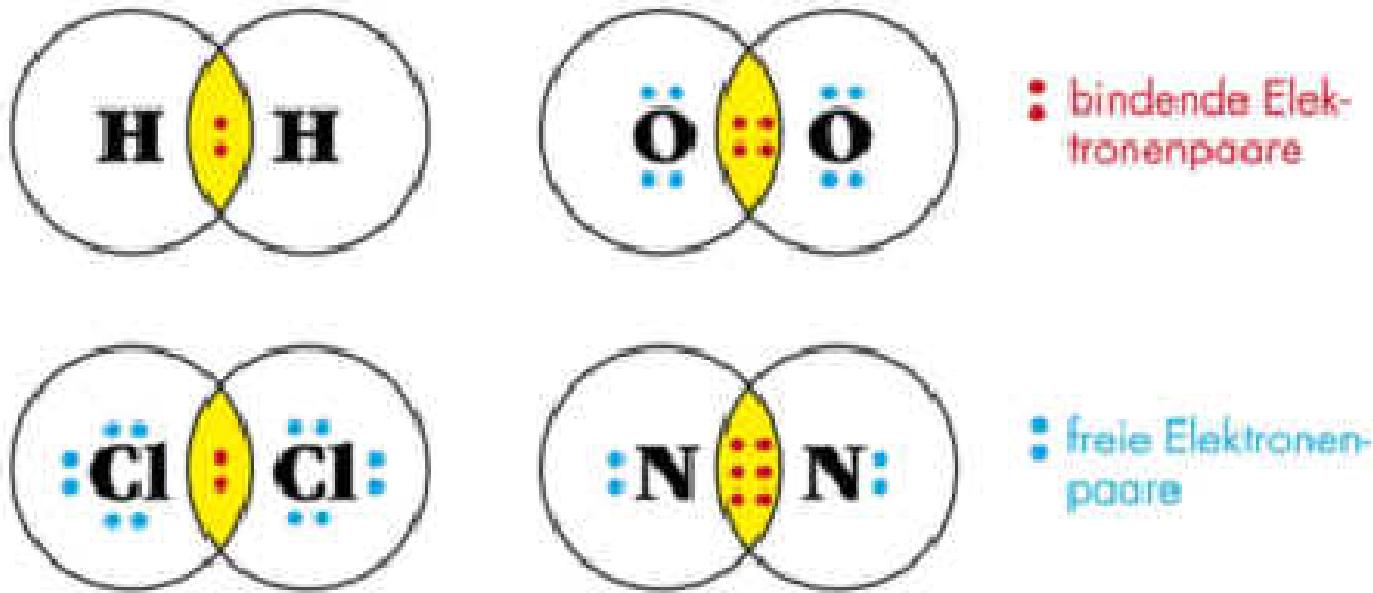
- Abgabe von Elektronen
- Ziel: Auflösung der wenig stabilen Schale
- Atome von Metallen

Bildung von Anionen

- Aufnahme von Elektronen
- Ziel: Bildung einer stabilen Schale
- Atome von Nichtmetallen



4.1.2. Kovalente (homöopolare, Atom-) Bindung

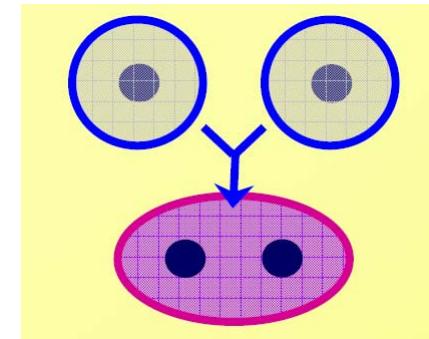


- Bei kovalenter Bindung werden die Aufenthaltsgebiete der Elektronen nicht durch atomare Orbitale sondern durch **Molekülorbitale** beschrieben.
- Molekülorbitale sind Orbitale die zu zwei oder mehr Atomen gehören.
- Kovalent gebundene Atome teilen sich die Orbitale der Valenzelektronen.

4.1.3. Kovalente (homöopolare, Atom-) Bindung

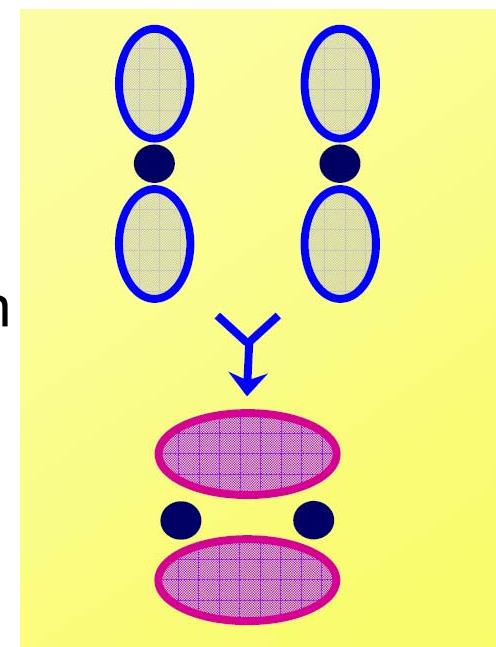
σ-Bindung

- Zwei Orbitale überlappen sich und bilden ein bindendes Molekülorbital.
- Gemeinsames Orbital umgibt die Verbindungsgeraden der gebundenen Atome.
- **Es können s- oder Hybridorbitale beteiligt sein.**



π-Bindung

- Zwei benachbarte p-Orbitale verschmieren und bilden ein bindendes Molekülorbital.
- Orbital besteht aus zwei elliptischen Halborbitalen parallel zur Verbindungsgeraden der gebundenen Atome.
- **Normalerweise nur p-Orbitale beteiligt**



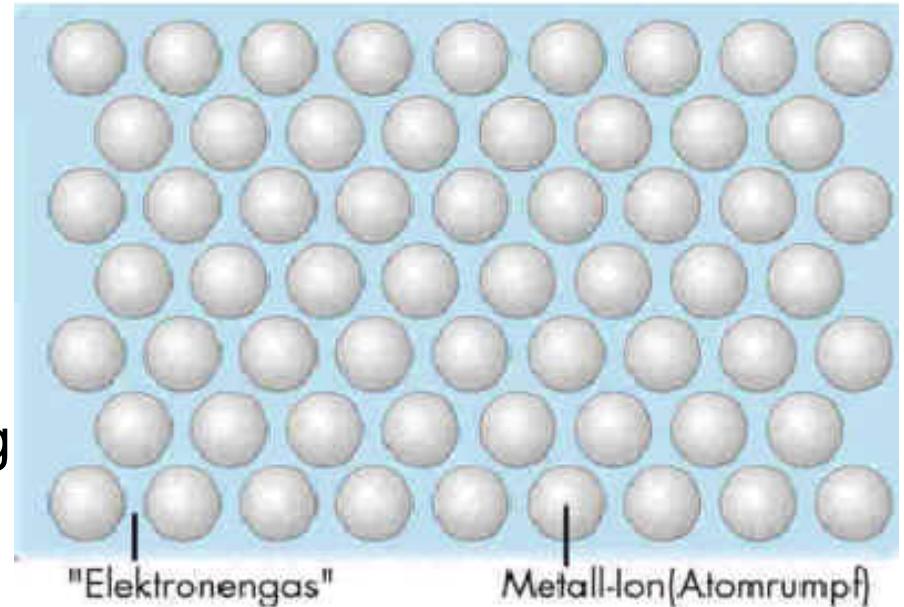
4.1.4. Metallische Bindung

Ionenbildung

- $M \rightarrow M^{n+} + n$ Elektronen

Aufbau

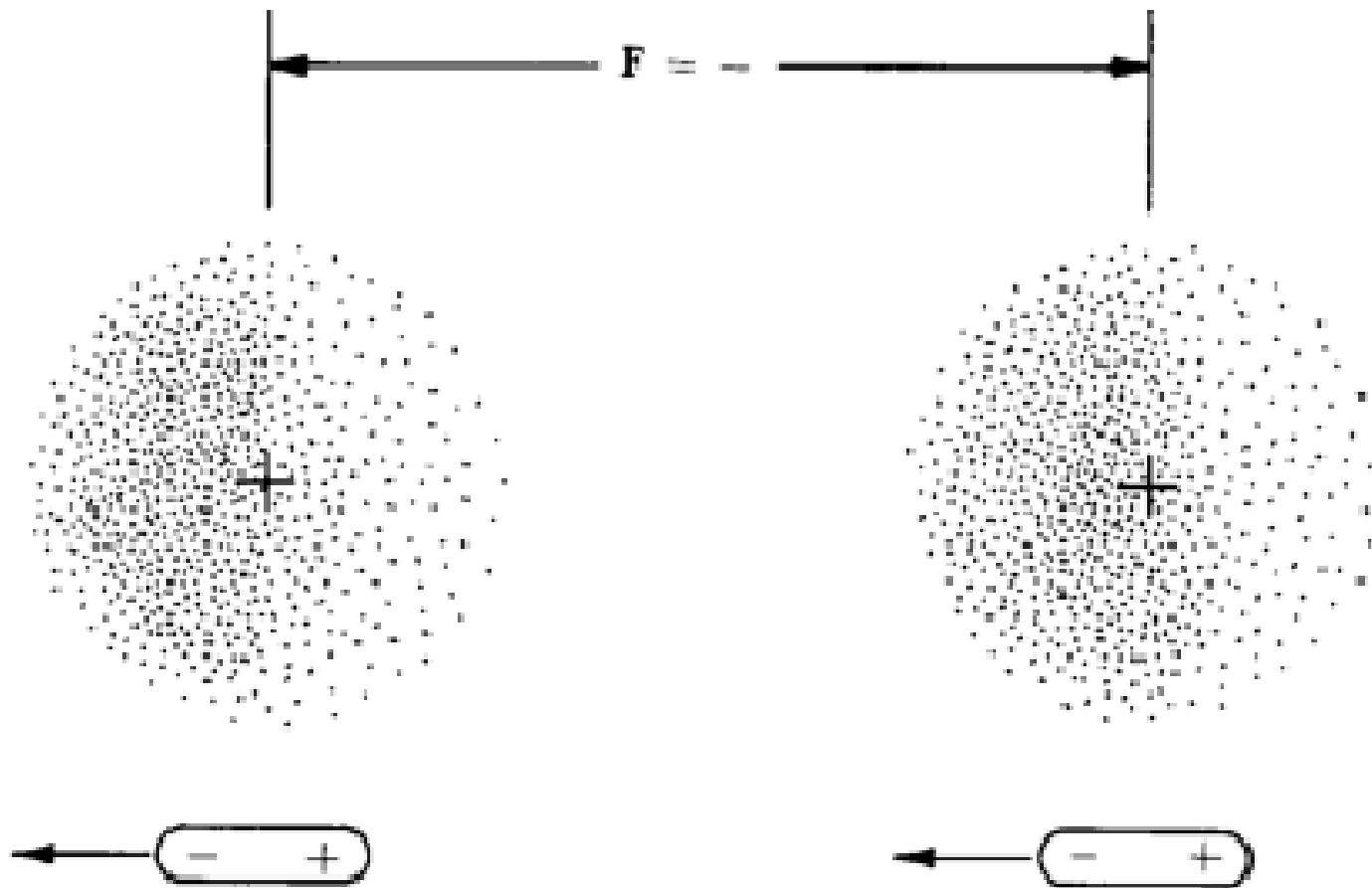
- Kationen in dichtester Kugelpackung
- Dazwischen Elektronengas



Besondere Eigenschaften von Metallen

- Hohe elektrische Leitfähigkeit
- Hohe Wärmeleitfähigkeit
- Leichte Verformbarkeit
- Undurchsichtigkeit

4.1.5. van-der-Waals Bindung

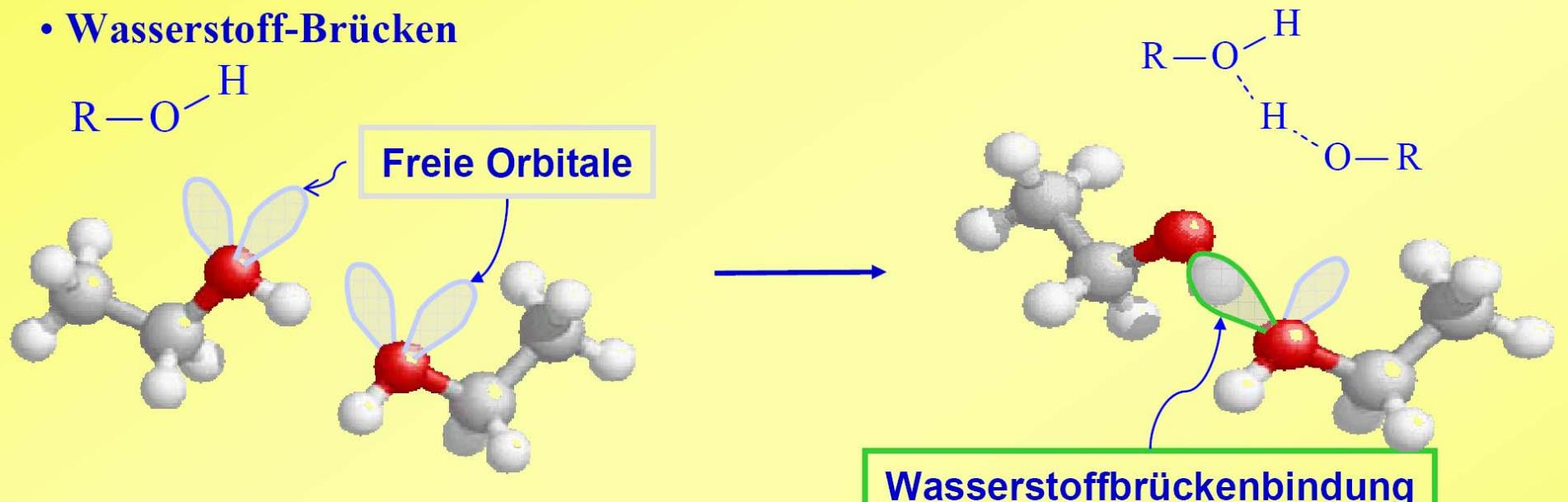


Die momentane Polarisierung eines Atoms verschiebt die Elektronendichte und erzeugt einen momentanen Dipol.

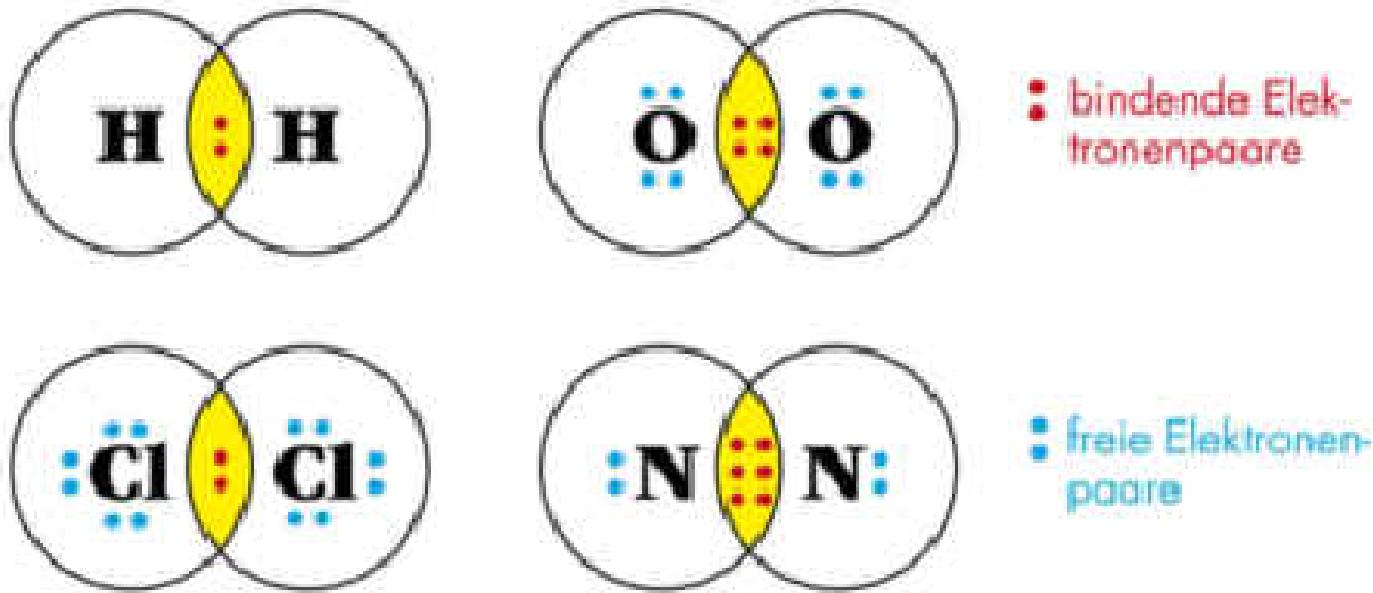
Der momentane Dipol kann ein anderes Atom polarisieren, wodurch ein induzierter Dipol erzeugt wird.

4.1.6. Wasserstoffbrücken-Bindung

- Wasserstoff-Brücken



4.1.2. Kovalente (homöopolare, Atom-) Bindung

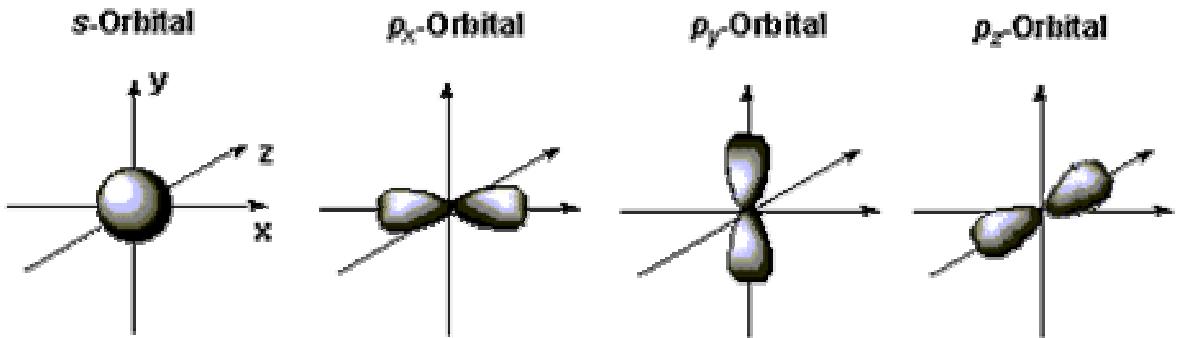


- Bei kovalenter Bindung werden die Aufenthaltsgebiete der Elektronen nicht durch atomare Orbitale sondern durch **Molekülorbitale** beschrieben.
- Molekülorbitale sind Orbitale, die zu zwei oder mehr Atomen gehören.
- Kovalent gebundene Atome teilen sich die Orbitale der Valenzelektronen.

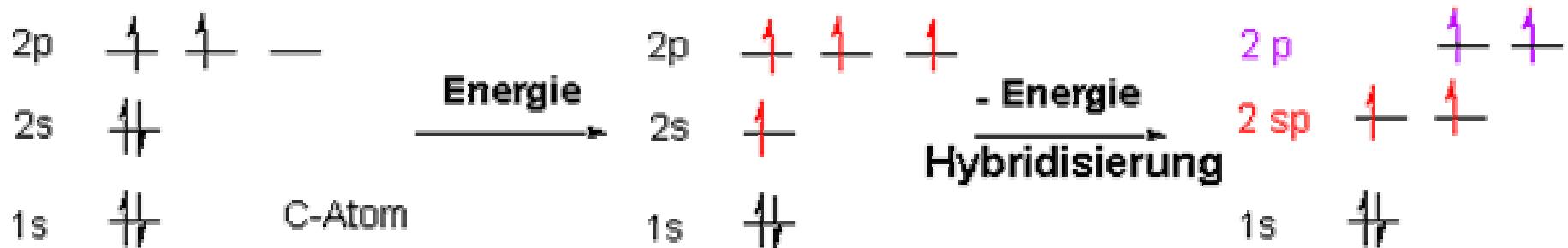
4.1.7. Hybridisierung

4.1.7.1. sp-Hybridisierung

Beispiel: Kohlenstoff
 $(1s^2)(2s^2)(2p_x)(2p_y)$

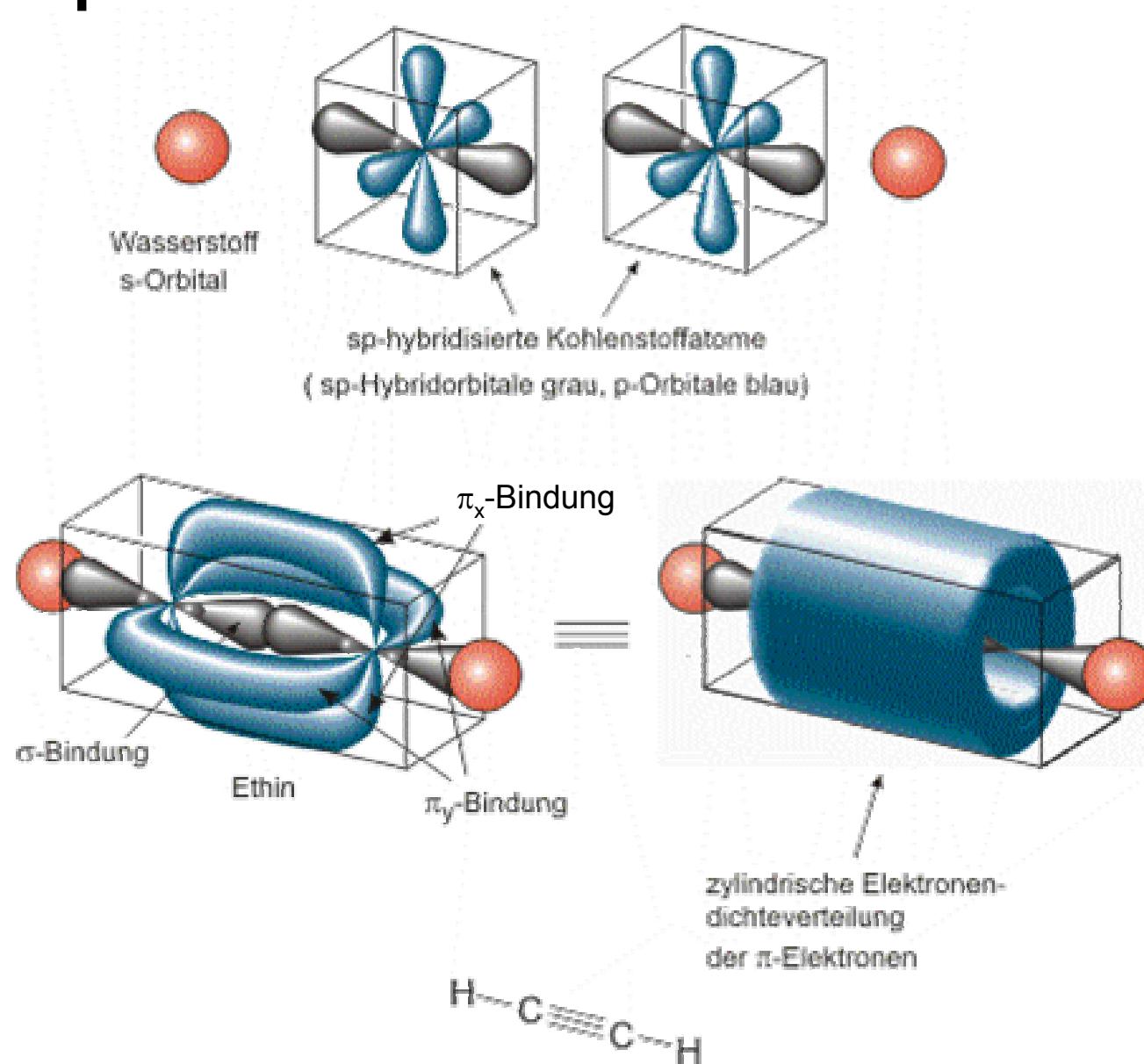


- Anhebung eines 2s-Elektrons aus dem Grundzustand in das 2p-Niveau
- Hybridisierung des *einen* 2s mit *einem* 2p-Elektron auf das Energieniveau 2sp unter Absenkung der Energie.
- Zwei einfach besetzte p-Orbitale beteiligen sich nicht an der Hybridisierung. Sie bilden zwei π -Bindungen (jeweils eine Hälfte einer Doppelbindung oder 2/3 einer Dreifachbindung).



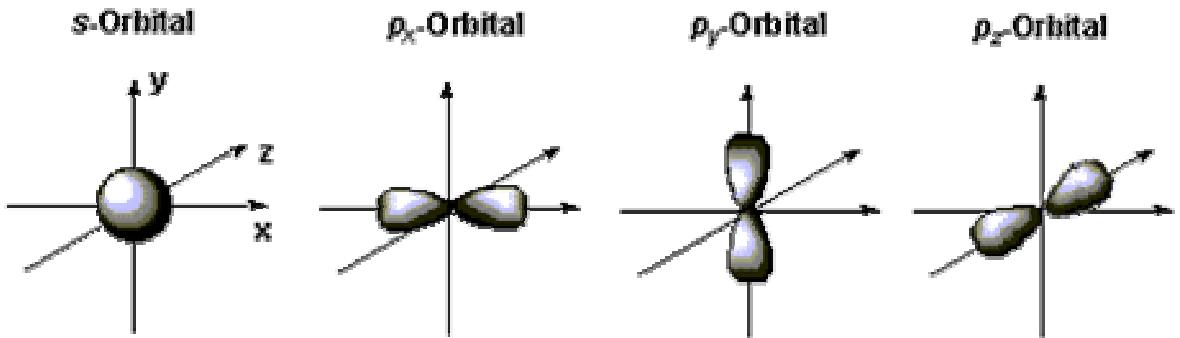
sp-Hybridisierung und Bildung von Moleküle

Beispiel: Ethin



sp-Hybridisierung und die Wellenfunktion

Beispiel: Kohlenstoff
 $(1s^2)(2s^2)(2p_x)(2p_y)$



sp-Hybridorbitale: lineare Kombination von s- und p- Atomorbitalen

$$\phi_1(s, p_z) = c_1\phi(s) + c_2\phi(p_z)$$

$$\phi_2(s, p_z) = c_3\phi(s) + c_4\phi(p_z)$$

Normierungsbedingung: $\int |\phi_i|^2 d\tau = 1$

$$\phi_1(s, p_z) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi(s) + \phi(p_z)]$$

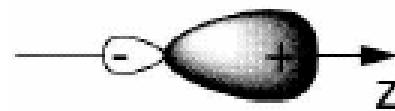
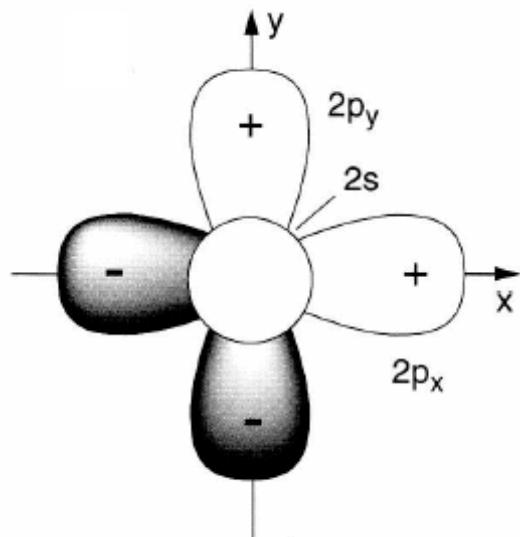
Orthogonalität: $\int \phi_1 \phi_2 d\tau = 0$

$$\phi_2(s, p_z) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi(s) - \phi(p_z)]$$

Winkelanteil der Wellenfunktionen: $\phi_{1,2}(\theta) = \frac{1}{2\sqrt{2\pi}} [1 \pm \sqrt{3} \cos \theta]$

$|\phi_1(\theta)|^2$ wird maximal für $\theta=0^\circ$, definiert mit Bezug zur z-Achse

$|\phi_2(\theta)|^2$ wird maximal für $\theta=180^\circ$



$$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_s + \phi_{p_z})$$

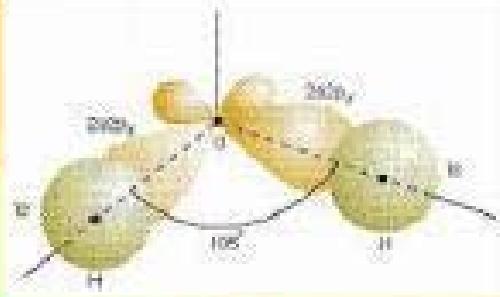


$$\phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_s - \phi_{p_z})$$

W. Demtröder

Molekül- physik

Theoretische Grundlagen und
experimentelle Methoden

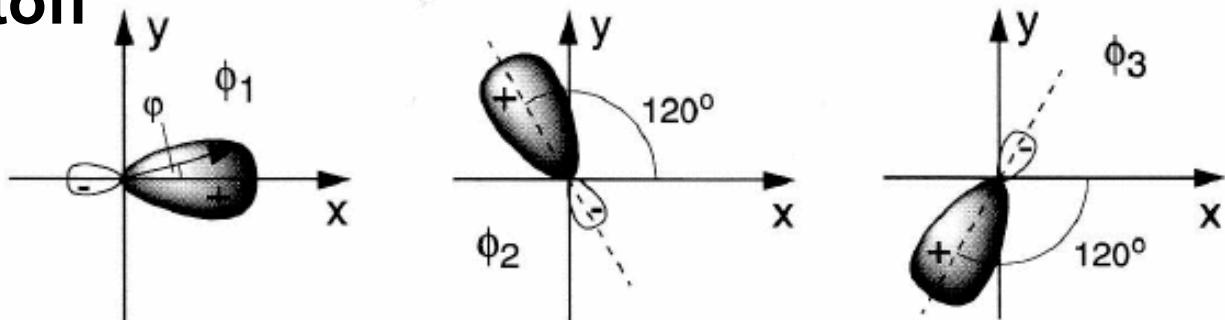


Oldenbourg

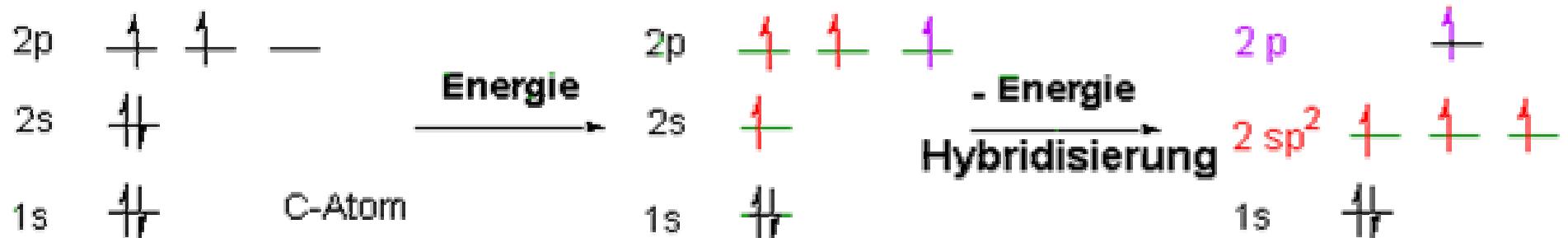
4.1.7.2. sp^2 -Hybridisierung

Beispiel: Kohlenstoff

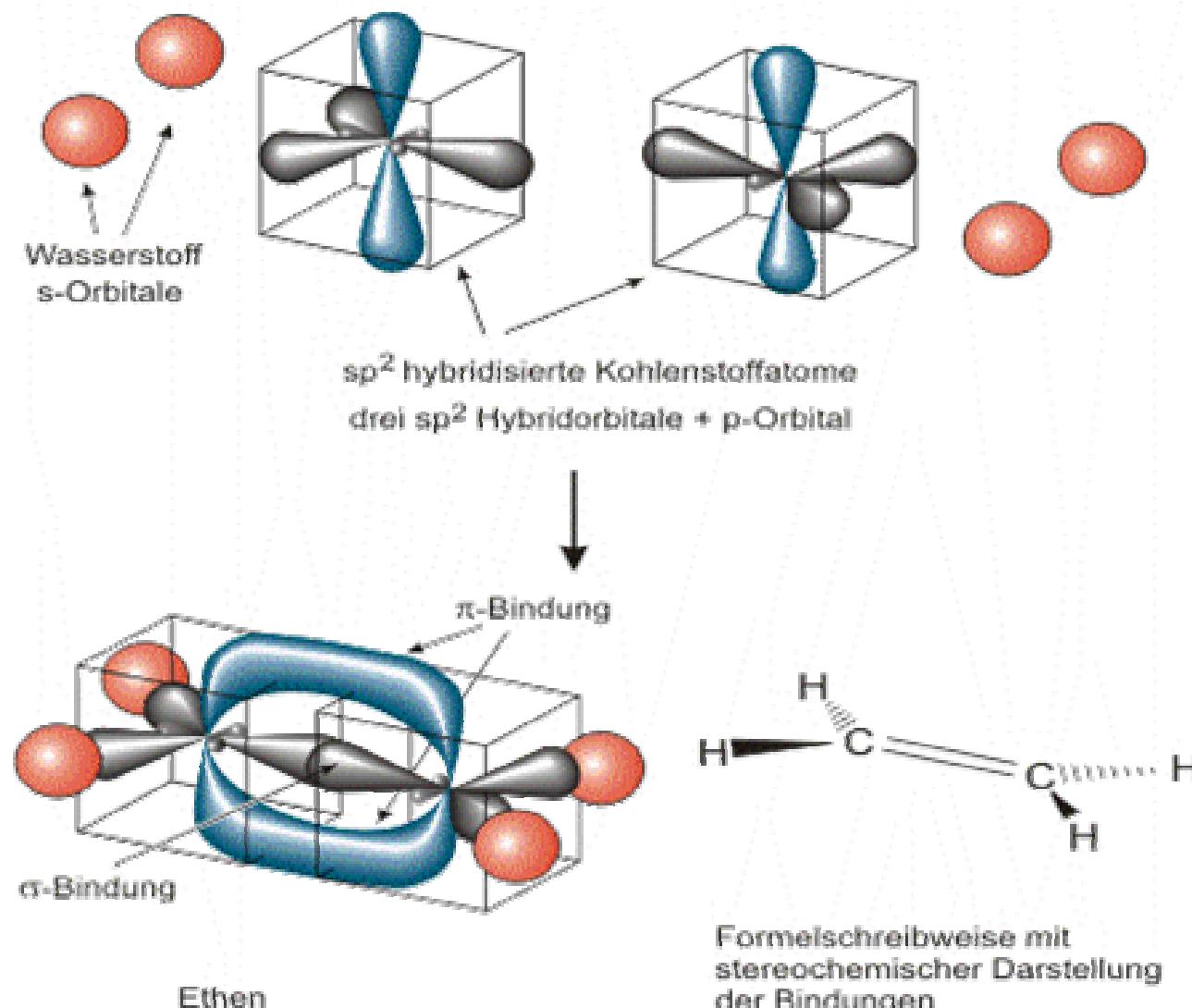
$(1s^2)(2s^2)(2p_x)(2p_y)$



- Anhebung eines 2s-Elektrons aus dem Grundzustand in das 2p-Niveau
- Hybridisierung des *einen* 2s mit *zwei* 2p-Elektronen auf das Energieniveau $2\ sp^2$ unter Absenkung und Vereinheitlichung der Energie.
- Ein einfach besetztes p-Orbital beteiligt sich nicht an der Hybridisierung. Es bildet eine π -Bindung (eine Hälfte einer Doppelbindung)

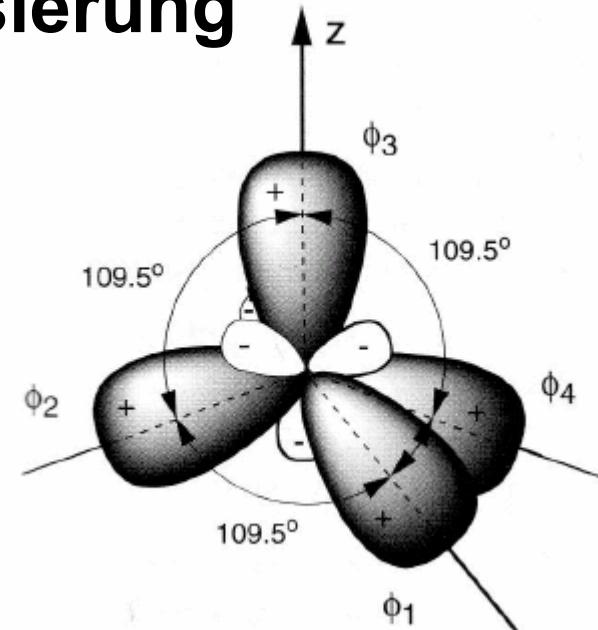
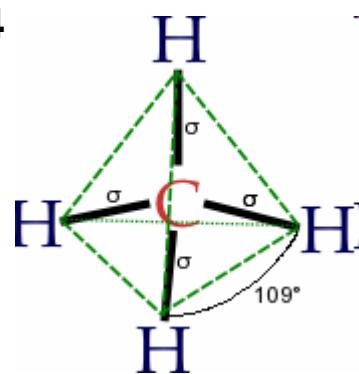


sp²-Hybridisierung und Bildung von Moleküle: Ethen

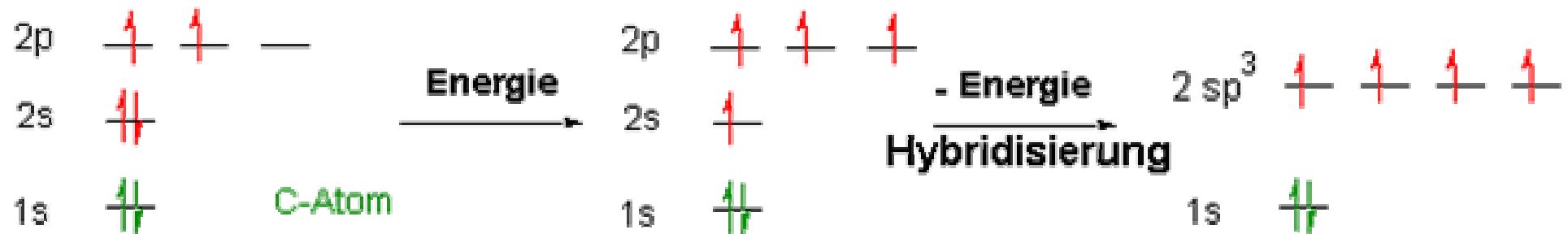


4.1.7.3. sp^3 -Hybridisierung

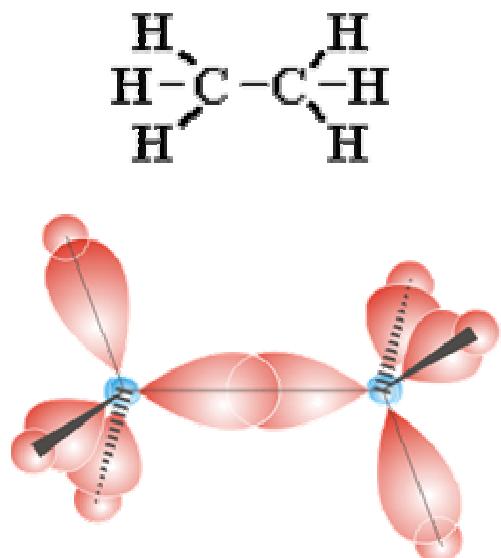
Beispiel: CH_4



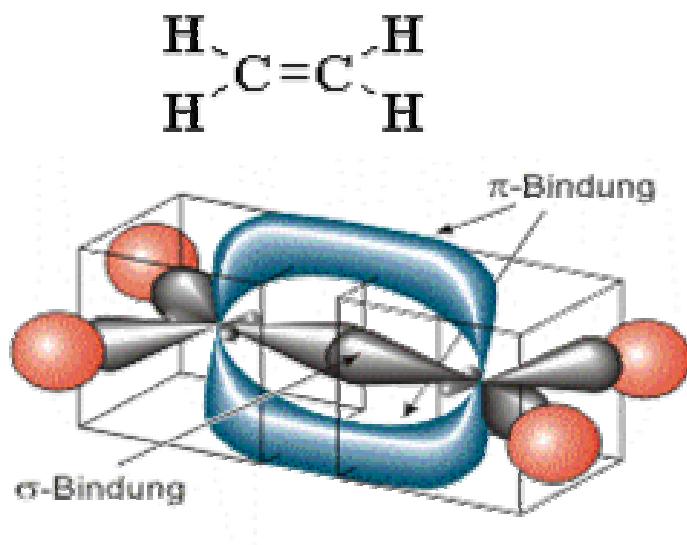
- Anhebung eines 2s-Elektrons aus dem Grundzustand in das 2p-Niveau
- Hybridisierung des *einen* 2s mit den *drei* 2p-Elektronen auf das Energieniveau $2\ sp^3$ unter Absenkung und Vereinheitlichung der Energie:



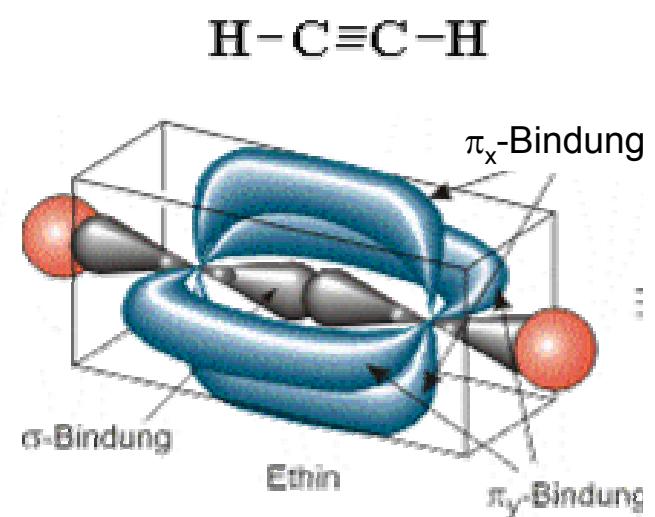
Ethan: sp^3



Ethen: sp^2



Ethin: sp



$$E_{\text{Bindung}}(C-C) = 348 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{Bindungsl\ddot{a}nge}(C-C) = 153 \text{ pm}$$

$$E_{\text{Bindung}}(C=C) = 611 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{Bindungsl\ddot{a}nge}(C=C) = 133 \text{ pm}$$

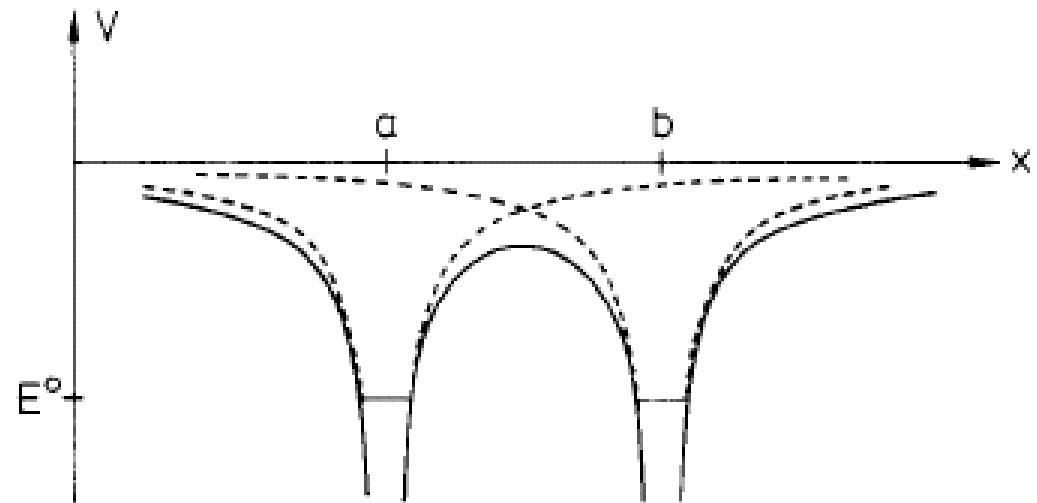
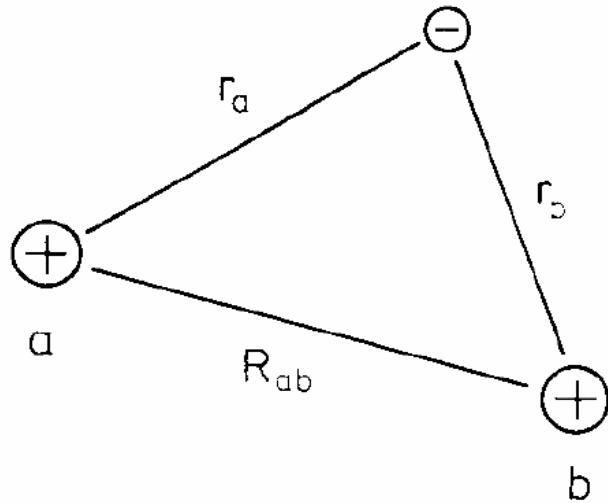
$$E_{\text{Bindung}}(C \equiv C) = 837 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{Bindungsl\ddot{a}nge}(C \equiv C) = 120 \text{ pm}$$

4.2. Chemische Bindung II

- Elektronische Zustände

4.2.1. Das Wasserstoff-Molekülion H_2^+



$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_0}\Delta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_a} \right) \varphi_a(r_a) = E_a^0 \varphi_a(r_a)$$

Schrödinger-Gleichung für den Wasserstoffgrundzustand des Kerns a

$$H_a \quad E_a^0 = E_b^0 = E^0$$

Bindungsenergie des Elektrons im Feld eines einzelnen Kerns

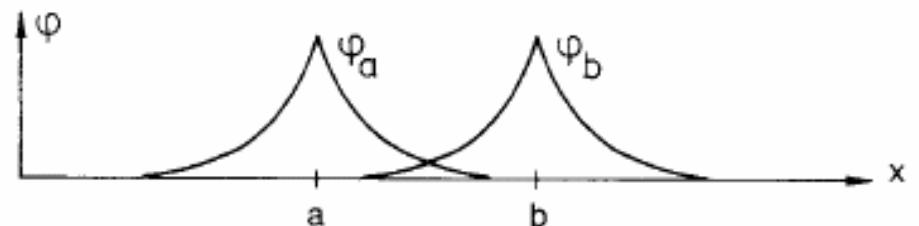
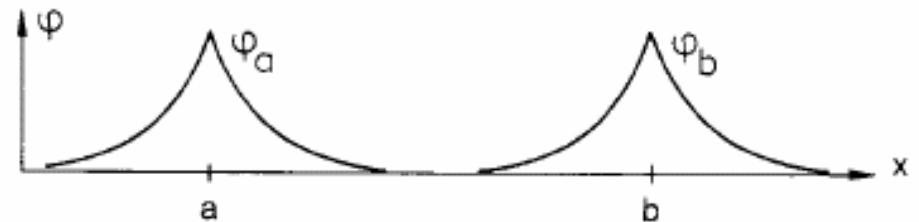
zunächst wird vernachlässigt

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_0}\Delta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_a} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_b} + \frac{\cancel{e^2}}{4\pi\epsilon_0 \cancel{R}_{ab}} \right) \psi = E\psi$$

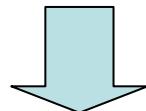
Schrödinger-Gleichung für das Wasserstoff-Molekülion

Wellenfunktion des H_2^+ :
Linearkombination der
Wellenfunktionen φ_a und φ_b

$$\psi = c_1 \varphi_a + c_2 \varphi_b$$



c_1 und c_2 sind ortsunabhängig: enthalten den Effekt des entgegenstehenden Kerns und der Überlappung der Wellenfunktionen φ_a und φ_b



$$\left(E^0 - E - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_b} \right) c_1 \varphi_a + \left(E^0 - E - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_a} \right) c_2 \varphi_b = 0$$

$$\left| \begin{array}{l} \cdot \varphi_a^*; \cdot \varphi_b^*; \int dV \\ \varphi_a^* = \varphi_a; \varphi_b^* = \varphi_b \end{array} \right.$$

$$\int \varphi_a \varphi_b d\tau = S$$

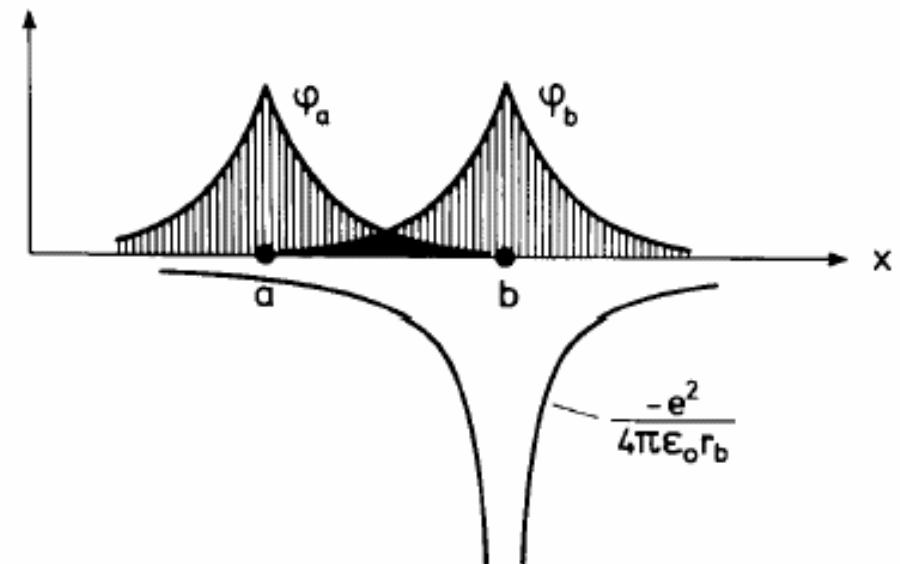
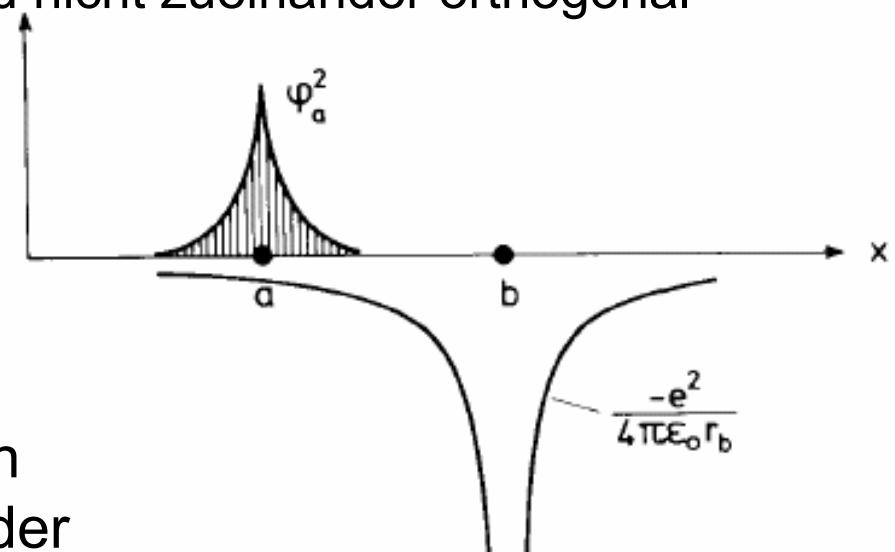
φ_a und φ_b sind nicht zueinander orthogonal

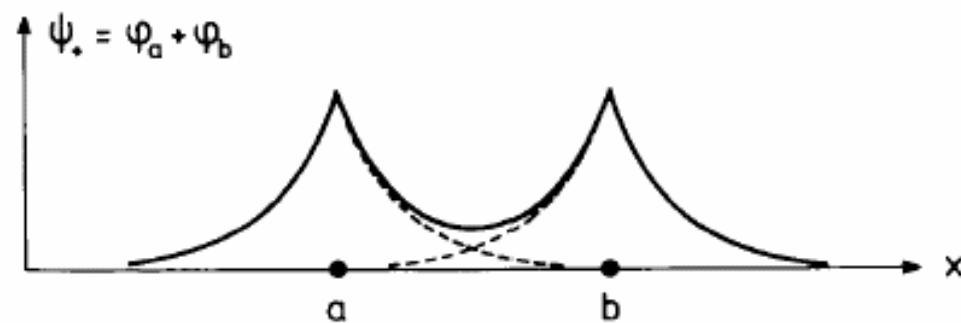
$$\int \varphi_a(r_a) \left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_b} \right) \varphi_a(r_a) d\tau = C$$

C = Coulombsche
Wechselwirkungsenergie zwischen
der Elektronenladungsdichte und der
Kernladung e

$$\int \varphi_a(r_a) \left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_a} \right) \varphi_b(r_b) d\tau = D$$

D = Austauschintegrale

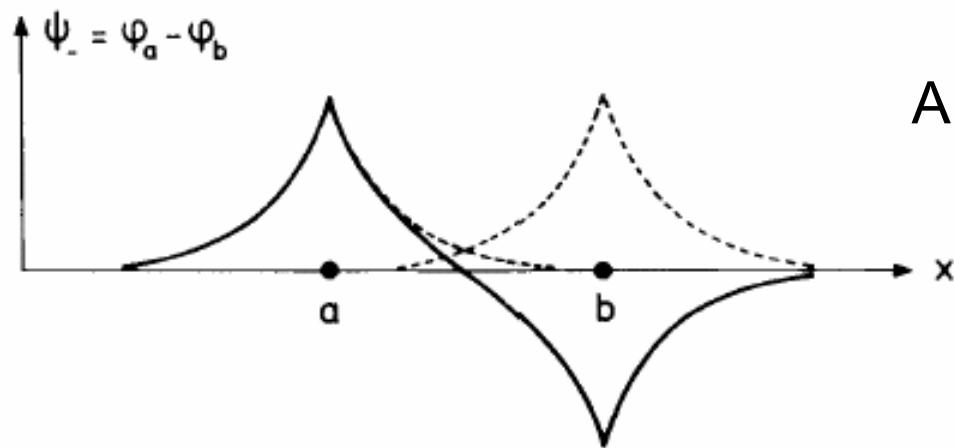




Symmetrische Wellenfunktion

$$\psi = c(\phi_a + \phi_b)$$

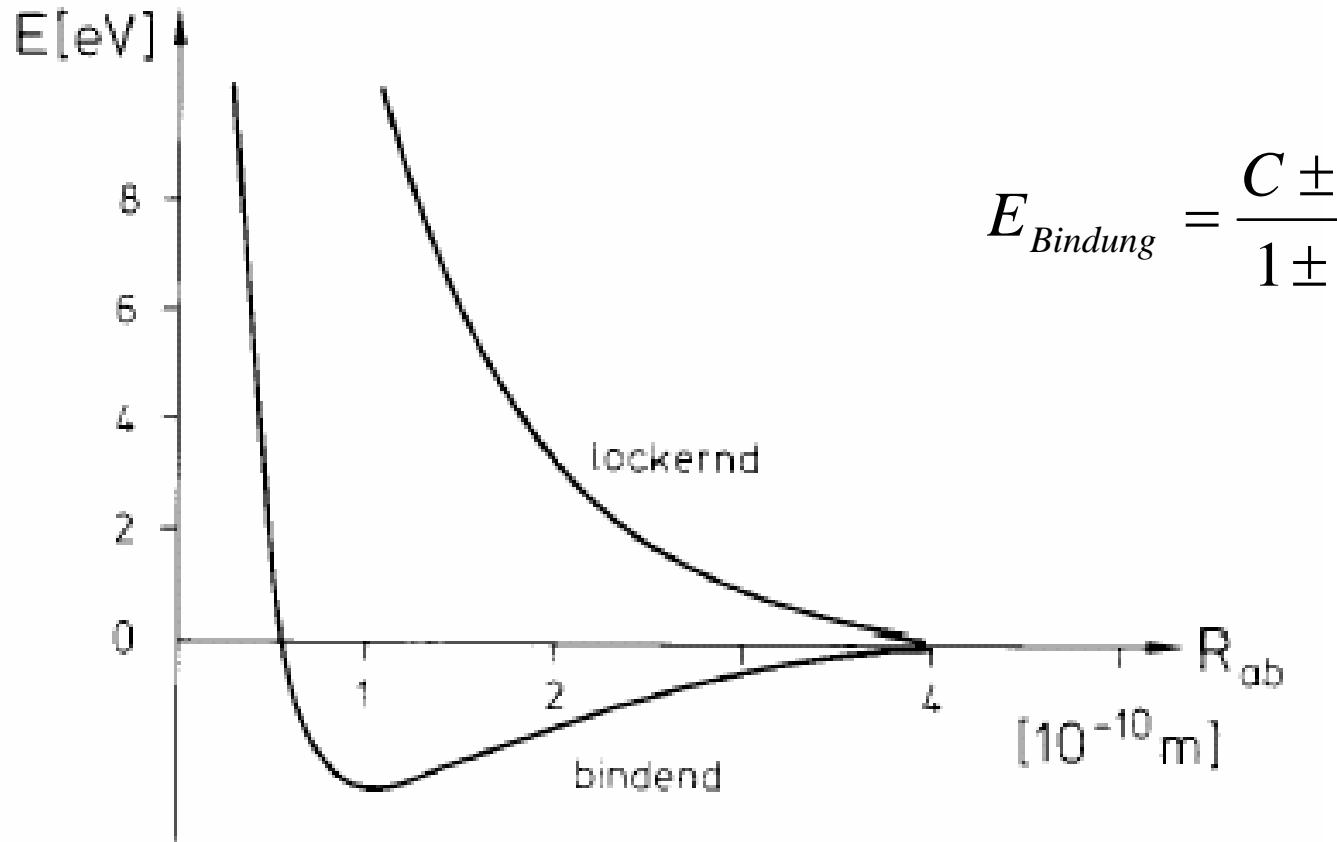
$$E = E^0 + \frac{C + D}{1 + S}$$



Antisymmetrische Wellenfunktion

$$\psi = c(\phi_a - \phi_b)$$

$$E = E^0 + \frac{C - D}{1 - S}$$



$$E_{Bindung} = \frac{C \pm D}{1 \pm S} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{ab}}$$

Zustand mit **symmetrischer** Wellenfunktion: **bindend**
 Zustand mit **antisymmetrischer** Wellenfunktion: **lockern (antibindend)**

Dissoziationsenergie:

! Berechnete $E_{Bindung} = 1.7 \text{ eV}$

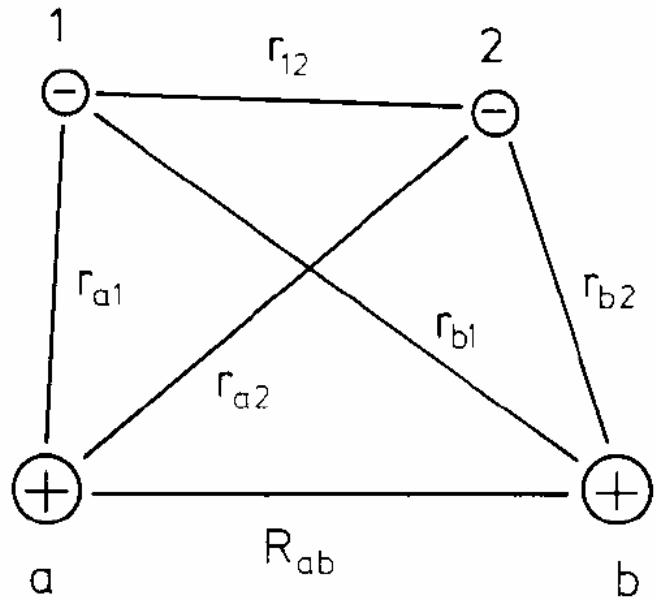
! Gemessene $E_{Bindung} = 2.6 \text{ eV}$

Modell-Verbesserung:

$$\psi = c \left(e^{-\alpha \frac{r_a}{a_0}} + e^{-\alpha \frac{r_b}{a_0}} \right)$$

a_0 : Bohr-Radius; α : konst. Param.

4.2.2. Das Wasserstoff-Molekül H_2



$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_0}\Delta_1 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{a1}} - \frac{\hbar^2}{2m_0}\Delta_2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{a2}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{b1}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{a2}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{ab}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

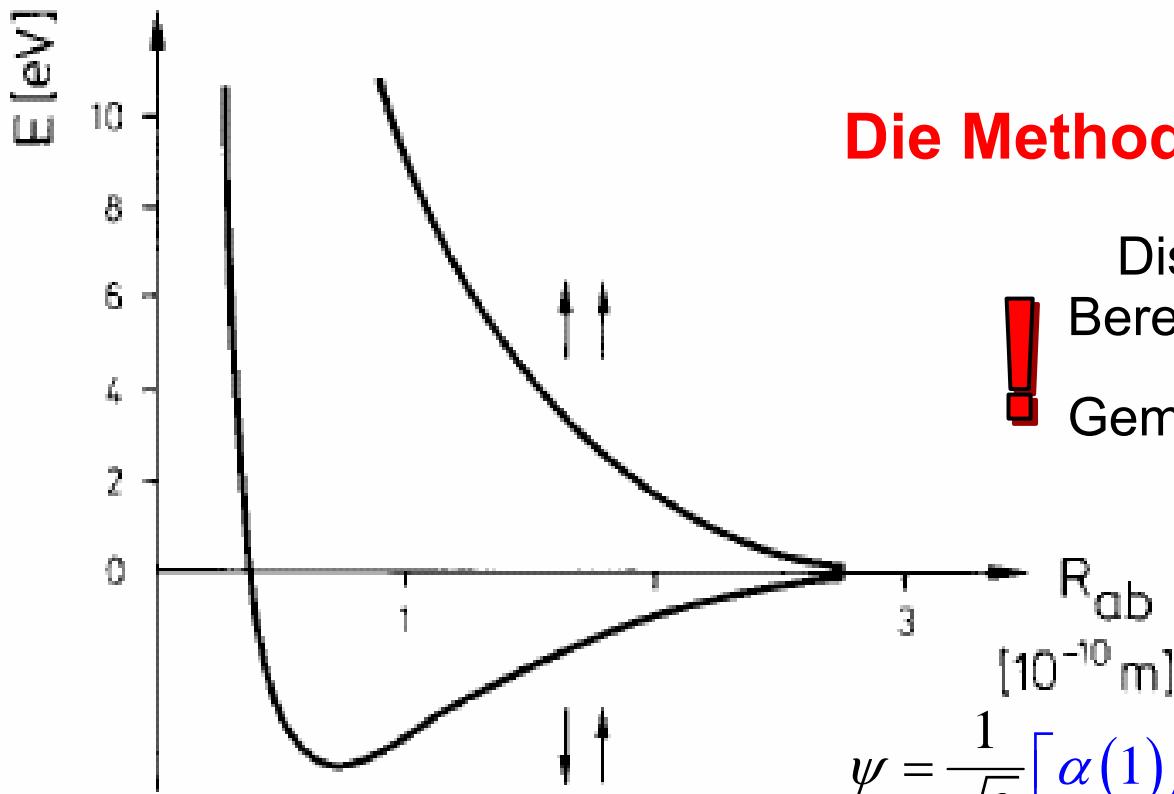
$$H\psi(r_1, r_2) = E\psi(r_1, r_2)$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_0}\Delta_1 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{a1}} \right) \varphi_a(r_1) = E_0 \varphi_a(r_1)$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_0}\Delta_2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{b2}} \right) \varphi_b(r_2) = E_0 \varphi_b(r_2)$$

Pauli-Prinzip → Spinfunktion

Kerne unendlich weit voneinander entfernt



Die Methode von Heitler-London

Dissoziationsenergie:
 ! Berechnete $E_{\text{Bindung}} = 3.14 \text{ eV}$
 ! Gemessene $E_{\text{Bindung}} = 4.48 \text{ eV}$

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)] \psi_u \quad S=0$$

$$\psi = \alpha(1)\alpha(2) [\varphi_a(r_1)\varphi_b(r_2) - \varphi_a(r_2)\varphi_b(r_1)] = \alpha(1)\alpha(2) \psi_u \quad \text{Spins nach oben}$$

$$\psi = \beta(1)\beta(2) \psi_u \quad \text{Spins nach unten}$$

$$\begin{aligned} \psi &= [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] [\varphi_a(r_1)\varphi_b(r_2) + \varphi_a(r_2)\varphi_b(r_1)] \\ &= [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \psi_g \end{aligned} \quad \text{Spins antiparallel bindend}$$

Kovalent-ionische Resonanz

$$\psi_{kov} = N[\varphi_a(r_1)\varphi_b(r_2) + \varphi_a(r_2)\varphi_b(r_1)]$$

$$\psi_{ion} = N'[\varphi_a(r_1)\varphi_a(r_2) + \varphi_b(r_2)\varphi_b(r_1)]$$

N, N' Normierungsfaktoren

$$\psi = \psi_{kov} + c \psi_{ion}$$

„Kovalente“ Wellenfunktion

„Ionische“ Wellenfunktion

Hund-Mulliken-Bloch

$$\psi_g = N[\varphi_a(r) + \varphi_b(r)]$$

$$\psi = \psi_g(r_1)\psi_g(r_2) \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$$

Molekülorbital (MO)

Gesamtwellenfunktion

Antisymmetrische Spinfunktion: antiparallele Spins

Linearkombination von atomaren Wellenfunktionen

Linear combination of atomic orbitals (**LCAO**)

Vergleich der Wellenfunktionen für antiparallele Spinkonfiguration

$$\psi_g = \varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_a(2)\varphi_b(1) \quad \text{Heitler-London} \quad \mathbf{d = 0}$$

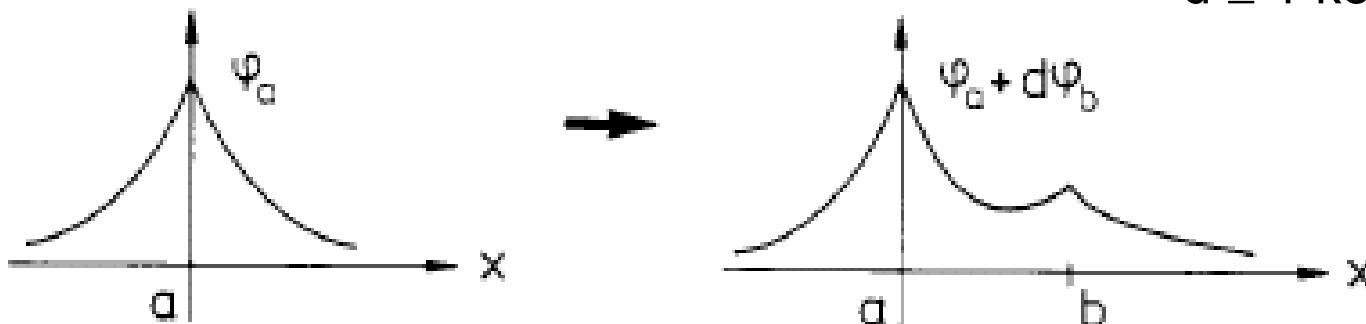
$$\psi_g = \varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_a(2)\varphi_b(1) + c[\varphi_a(1)\varphi_a(2) + \varphi_b(1)\varphi_b(2)] \quad \text{Heitler-London + ionisch}$$

$$\psi_g = [\varphi_a(1) + \varphi_b(1)][\varphi_a(2) + \varphi_b(2)] \quad \text{Hund-Mulliken-Bloch} \quad \mathbf{d = 1}$$

Allgemeine Wellenfunktion

$$\varphi_a \rightarrow \varphi_a + d\varphi_b, \quad \varphi_b \rightarrow \varphi_b + d\varphi_a$$

$d \leq 1$ konstanter Koeffizient



$$\begin{aligned} \psi_g = & [\varphi_a(1) + d\varphi_b(1)][\varphi_b(2) + d\varphi_a(2)] \\ & + [\varphi_a(2) + d\varphi_b(2)][\varphi_b(1) + d\varphi_a(1)] \end{aligned}$$