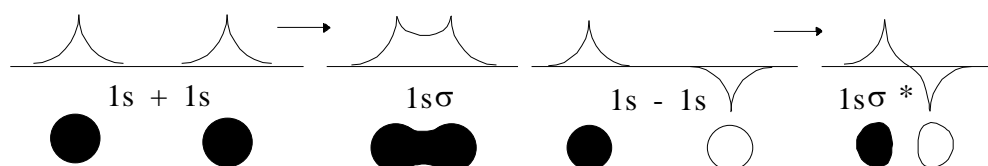
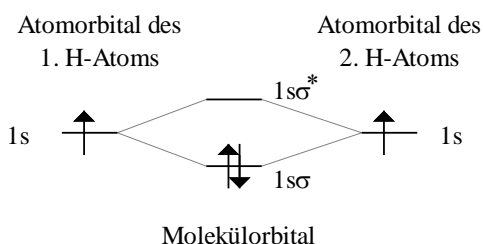


## Kapitel 8: Die chemische Bindung

Das Zustandekommen einer Bindung soll am einfachsten Molekül, dem  $H_2$ -Molekül erklärt werden. Gesucht ist eine Wellenfunktion, die eine stehende Welle im Anziehungsfeld von zwei Kernen beschreibt. Eine Lösung der Schrödingergleichung ist die Linearkombination von Atomorbitalen zu Molekülorbitalen. Das bedeutet für  $H_2$ , dass sowohl  $1s + 1s$  als auch  $1s - 1s$  Lösungen darstellen. Die stehenden Elektronenwellen von zwei Atomen können bei Annäherung der beiden Atomkerne also positiv oder negativ miteinander interferieren. Die Überlagerung von zwei Atomorbitalen führt zu einem Molekülorbital:



Im Molekülorbital ist die Elektronendichte zwischen den Kernen gegenüber isolierten Atomen erhöht. Diese erhöhte negative Ladungsdichte bindet beide Kerne. Im Fall der negativen Interferenz ist die Elektronendichte zwischen den Kernen erniedrigt, wodurch sich die beiden blossgelegten Kerne abstoßen. Im ersten Fall entsteht aus den  $1s$  Atomorbitalen das bindende  $1s\sigma$ -Molekülorbital (aus  $s$  werden  $\sigma$ - (Sigma) Molekülorbitale, aus  $p$  werden  $\pi$ -Molekülorbitale). Es liegt energetisch tiefer als die einzelnen Atomorbitale, weil die Elektronen zwischen den Kernen weniger potentielle Energie besitzen. Im zweiten Fall entsteht das antibindende (abstoßende)  $1s\sigma^*$ -Orbital. Das Korrelationsdiagramm (Diagramm, das die Wechselbeziehung zwischen den Atomorbitalen darstellt) sieht dann folgendermassen aus:



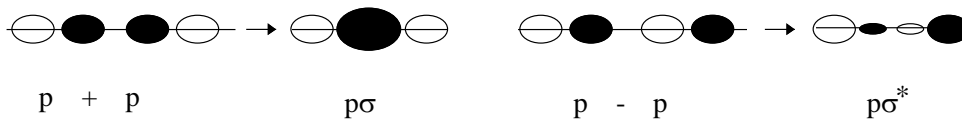
Die Molekülorbitale werden nach den Regeln in Kap. 7 besetzt. Je mehr sich die beiden Atomorbitale überlappen können, desto grösser ist der Energieunterschied zwischen den bindenden und den antibindenden Orbitalen. Einer zu grossen Überlappung der

beiden Atomorbitale sind durch die abstossenden Kräfte zwischen den Kernen Grenzen gesetzt. Die Bindungslänge ergibt sich aus dem Gleichgewicht zwischen grösstmöglicher Überlappung und Kern-Kern Abstossung.

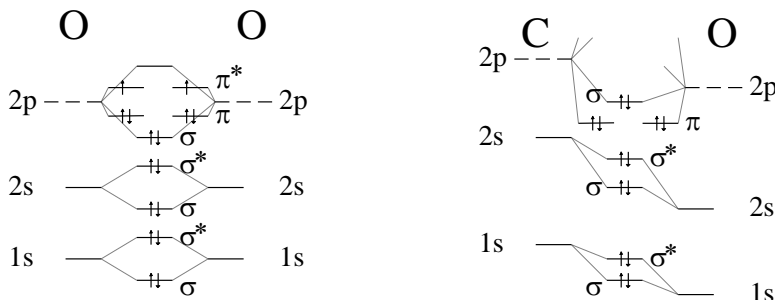
p-Orbitale können auf zwei verschiedene Arten überlappen. Die senkrecht zur Achse Kern-Kern stehenden kombinieren zu  $p\pi$  bzw.  $p\pi^*$ -Orbitalen:



p-Orbitale, die auf der Verbindungsachse Kern-Kern liegen, kombinieren zu  $p\sigma$  bzw.  $p\sigma^*$ -Orbitalen:



Ihre Energie ist oft tiefer als diejenige der  $\pi$ -Orbitale, weil die Überlappung besser ist. Generell können nur Orbitale mit gleicher Symmetrie (in gleicher Richtung liegende Rotationsachsen) kombiniert werden. Je kleiner die Energieunterschiede (Unterschiede in der Frequenz) sind, desto besser ist die Überlappung. In Tabelle 7 sind mögliche Kombinationen zusammengefasst. Nachfolgend sind die experimentell ermittelten Korrelationsdiagramme für die beiden Moleküle  $O_2$  und  $CO$  qualitativ dargestellt.



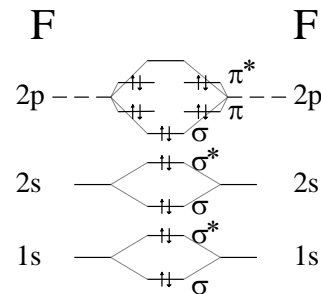
### Fragen zu Kapitel 8

1. Warum gibt es keine Moleküle  $He_2$  (gleiche Orbitalfolge wie  $H_2$ )?
2.  $F_2$  hat dieselbe Orbitalfolge wie  $O_2$ . Welches Orbital bildet die Einfachbindung im Fluormolekül?
3. Warum spielen für die Bindung hier nur die Valenzorbitale eine Rolle?
4. Warum gibt es jeweils zwei  $p\pi$  aber nur ein  $p\sigma$  Orbital?
5. Ist eine Dreifachbindung dreimal so stark wie eine Einfachbindung?
6. Existiert im Sauerstoffmolekül eine gewöhnliche Doppelbindung?

## Antworten zu Kapitel 8

1. Jedes Heliumatom besitzt 2 Elektronen,  $\text{He}_2$  hätte also total 4 Elektronen. Wenn die Molekülorbitalreihenfolge dieselbe ist wie beim Wasserstoffmolekül, müssen die zwei zusätzlichen Elektronen das  $1s\sigma^*$ -Orbital besetzen. Dieses Orbital ist antibindend oder abstossend und zwar in gleichem Masse wie das  $1s\sigma$ -Orbital bindend ist. Die bindenden und antibindenden Kräfte kompensieren sich gegenseitig, so dass gesamthaft keine Kraft wirkt, welche die beiden Edelgaskerne zusammenhält.

2. Im  $\text{F}_2$ -Molekül kompensieren sich alle bindenden und anibindenden Orbitale bis auf das  $2p\sigma$ -Orbital. Die Einfachbindung im Fluormolekül ist also ein  $\sigma$ -Molekülorbital aus zwei sich überlappenden  $2p$ -Atomorbitalen der beiden Fluoratome.



3. Weil es zu jedem tiefer liegenden bindenden Orbital ein entsprechendes besetztes antibindendes Orbital gibt, das die Bindungskräfte kompensiert. Nur die Elektronen aus ungefüllten Valenzschalen haben die Möglichkeit mehr bindende als antibindende Orbitale zu besetzen und so eine Bindung herbeizuführen. Insofern ist die Quantenchemie übereinstimmend mit dem früher erwähnten Modell, wonach für Voraussagen der Molekülstruktur nur die Valenzelektronen in Betracht gezogen werden müssen

4. Es gibt drei  $p$ -Orbitale, die alle senkrecht aufeinander stehen. In einem  $x,y,z$ -Koordinatensystem liegen sie auf den drei Koordinatenachsen. Nur eine dieser Koordinatenachsen kann sich im Fall einer Bindung mit der Verbindungsachse Kern-Kern decken. Die darauf liegenden  $p$ -Orbitale formen eine  $\sigma$ -Bindung. Die beiden anderen  $p$ -Orbitale stehen senkrecht dazu und formen zwei  $\pi$ -Bindungen.

5. Nein. Am Beispiel des  $\text{CO}$ -Moleküls (Kap. 8) sieht man, dass die Dreifachbindung aus zwei  $\pi$ - und einer  $\sigma$ -Bindung zusammengesetzt ist. Da die Bindungsarten unterschiedlich stark sind, kann die Summe der drei Bindungsstärken nicht das Dreifache einer  $\sigma$ - oder einer  $\pi$ -Bindung sein.

6. Nein. Das Korrelationsdiagramm zeigt, dass es sich um eine Dreifachbindung handelt, bei der ein bindendes  $\pi$ -Orbital durch zwei halbbesetzte  $\pi^*$ - kompensiert wird. Die Zweifachbindung ist im Grunde genommen eine  $3 - 2 \cdot 1/2$ -fach Bindung.