

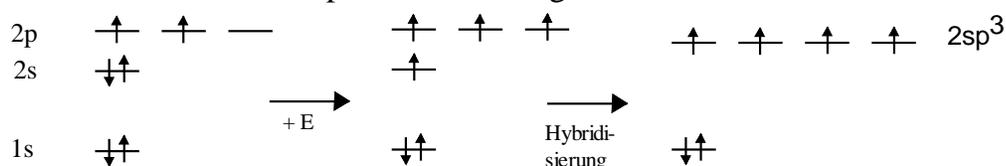
Kapitel 9: Mehratomige Moleküle

In einem Raum befinden sich vier H-Kerne und ein C-Kern. Die Materiewellen von zehn Elektronen stehen zwischen und um diese positiven Ladungen in wahrscheinlich fünf Orbitalen.

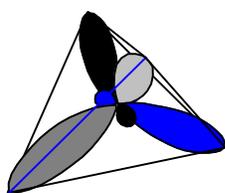
So präsentiert sich die Situation beim Molekül CH_4 . Die vielen Wechselwirkungen zwischen zehn Elektronen und fünf Kernen erschweren das Berechnen der gesuchten Wellenfunktionen beträchtlich. Eine mathematisch korrekte, nicht aber unbedingt wirklichkeitsgetreue Lösung des Problems erhält man durch die bereits bekannte lineare Kombination von Atomorbitalen zu Molekülorbitalen. Doch welche Orbitale kombiniert man?

Es ist bekannt, dass es ein Molekül CH_4 gibt und dass die H-Atome tetraedrisch gebunden sind. Ohne dieses Wissen (mit dem Tetraedermodell herleitbar) ist der folgenden Ansatz unmöglich:

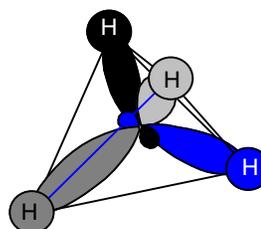
Die Elektronenkonfiguration von C lautet $1s^2 2s^2 2p^2$. Diejenige der H-Atome ist $1s^1$. Wie lassen sich nun vom C ausgehend vier gleichwertige, bindende Orbitale zu den vier H-Atomen konstruieren, wenn doch nur zwei gleichartige halbbesetzte 2p- und ein voll besetztes 2s-Orbitale vorhanden sind? Zuerst werden aus dem voll besetzten 2s- und den beiden halb besetzten 2p-Orbitalen vier halb besetzte Mischorbitale (Hybridorbitale) konstruiert. Dazu wird formal ein Elektron im 2s-Orbital in ein unbesetztes 2p-Orbital angehoben. Dieser kleine Energieaufwand wird bei der späteren Bindung um ein Mehrfaches wettgemacht. Es sind nun ein halbbesetztes 2s und drei halbbesetzte 2p-Orbitale verfügbar.



Die vier Orbitale werden nun mit Minus- und Plusoperationen so kombiniert, so dass vier energetisch gleichwertige, in die Tetraederecken zeigende "Durchschnittsorbitale" entstehen. Sinnvolle Resultate ergeben die vier Varianten $2s+2p_x+2p_y+2p_z$, $2s-2p_x+2p_y-2p_z$, $2s+2p_x-2p_y-2p_z$ und $2s-2p_x-2p_y+2p_z$. Die vier entstehenden sogenannten sp^3 -Hybridorbitale sehen dann folgendermassen aus: (Bild links).



4 σ -Bindungen
zu 4 H-Atomen in
den Ecken eines
Tetraeders

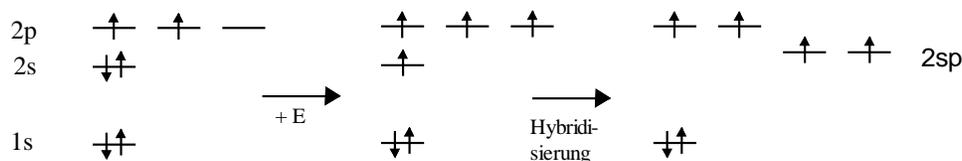


Im Bild rechts sind die aus den sp^3 (C-Atom) mit den $1s$ -Orbitalen (H-Atome) entstandenen Molekülorbitale dargestellt. Die Übereinstimmung mit der Vorhersage mittels Tetraedermodell darf nicht erstaunen. Durch geeignete Linearkombinationen der Atomorbitale können nämlich beliebige Hybridorbitale hergestellt werden. Unter anderen auch diejenigen, welche durch das Tetraedermodell vorhergesagt wurden.

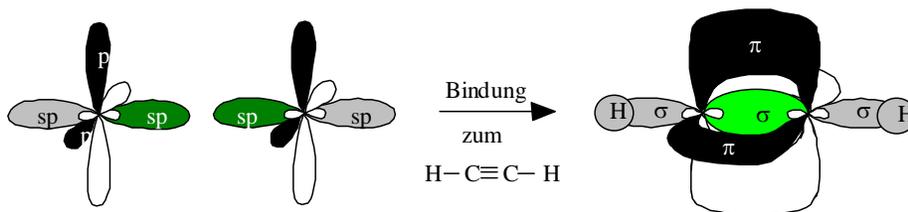
Eine andere Hybridisierung muss vorgenommen werden, wenn die Struktur von Ethin (C_2H_2), einem Molekül mit einer Dreifachbindung, nachgebildet werden soll:

Schritt 1: Wie beim Methan wird je ein Elektron aus den voll besetzten $2s$ -Orbitalen der beiden C-Atome in unbesetzte $2p$ -Orbitale angehoben.

Schritt 2: Die Hybridisierung mittels Linearkombination erfolgt nur zwischen dem $2s$ -Orbital und *einem* $2p$ -Orbital zu zwei $2sp$ -Hybridorbitalen, welche energetisch genau zwischen $2s$ und $2p$ liegen:



Die beiden unveränderten p -Orbitale bilden nun zwei π -Orbitale mit den p -Orbitalen des zweiten C-Atoms, das eine $2sp$ -Hybridorbital geht in ein σ -Orbital zum anderen C-Atom ein, das andere $2sp$ -Hybridorbital in ein σ -Orbital zu einem H-Atom:

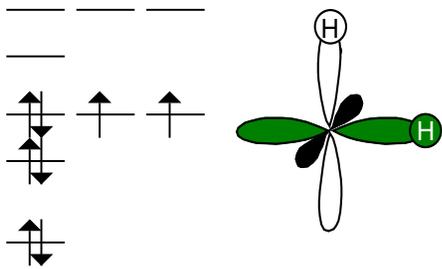


Fragen zu Kapitel 9

1. Welcher Bindungswinkel müsste im Wassermolekül aufgrund des Atomorbitalschemas von Sauerstoff (Kap. 7) vorhergesagt werden?
2. Welche Hybridisierung müsste man vornehmen um den Tetraederwinkel in H_2O konstruieren zu können?
3. Welche Hybridisierung müsste bei C_2H_4 vorgenommen werden?
4. Welche Hybridisierung müsste bei C_2H_6 vorgenommen werden?
5. Warum ist eine Einfachbindung drehbar, eine Doppelbindung nicht?
6. Weshalb ist das Methanmolekül tetraedrisch gebaut?

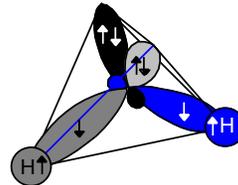
Antworten zu Kapitel 9:

1. Die Elektronenkonfiguration von O lautet: $1s^2 2s^2 2p^4$.

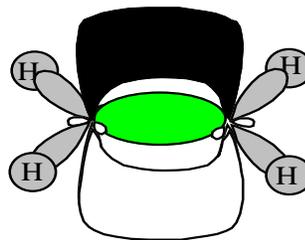


Zwei ungepaarte Elektronen in zwei $2p$ -Orbitalen wären demnach noch zur Bindung befähigt. Die beiden $2p$ -Orbitale stehen senkrecht aufeinander, also müsste bei zwei $1s2p$ - σ -Bindungen zwischen O und den beiden H-Atomen ein rechtwinkliges Molekül entstehen, was der gemessenen tetraedrischen Anordnung widerspricht..

2. In einfacheren Molekülen sind Einfachbindungen häufig σ -Bindungen. Zweifachbindungen bestehen aus einer zusätzlichen π -Bindung, Dreifachbindungen aus zusätzlichen zwei π -Bindungen zur σ -Bindung. π -Bindungen entstehen oft aus der Ueberlappung von reinen p -Orbitalen. Es hat in H_2O keine Doppelbindungen, also brauchen wird keine p -Orbitale für π -Molekülorbitale "aufzubewahren" und können mit allen Orbitalen der 2. Schale hybridisieren. Es gibt vier sp^3 -Mischorbitale wie in Methan, nur ist O mit zwei Elektronen mehr ausgestattet, so dass nur noch zwei Hybridorbitale für Bindungen zur Verfügung stehen.



3. Pro C-Atom wird für die Doppelbindung ein p -Orbital benötigt (s. Frage 2.). Die anderen werden mit dem $2s$ -Orbital zu drei sp^2 -Orbitalen hybridisiert. Wegen der Coulomb-Abstossung ist das Molekül völlig flach, die H-Atome befinden sich in den Ecken zweier Dreiecke



4. Wegen der Einfachbindung eine sp^3 -Hybridisierung wie in Methan.
5. Bei der rotationssymmetrischen Einfachbindung (σ -Bindung) ändert sich bei einer Drehung die Ueberlappung nicht, was optimale Bindung bei jedem Drehwinkel bedeutet. Bei π -Bindungen nimmt die Ueberlappung ab. Dieser Zustand ist energetisch ungünstig.
6. Schlussendlich wegen der Coulomb-Abstossung der vier Ladungswolken.