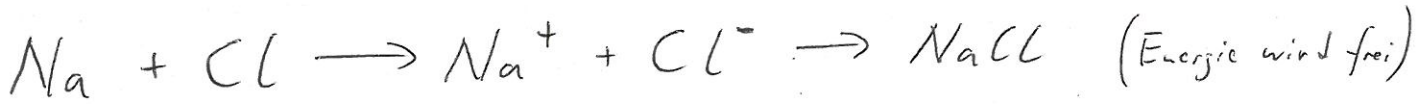


6. Chemische Bindungen: "Was halten Fk zusammen?"

Dies hängt von der Elektronegativität ab
("Kraft" e^- anzuziehen)

6.1. Ionische Bindung (Salze)

Beispiel: NaCl aus der I und VII Gruppe des Periodensyst.



e^- von Na geht zu Cl um seine letzte Schale zu füllen

Def.: Ionisationsenergie:

Energie die gebraucht wird, um ein e^- abzugeben
 $\Rightarrow$ positiver Ion

Elektronenaffinität:

gewonnene Energie bei Aufnahme eines e^-
 $\Rightarrow$ negatives Ion

- ein e^- im Spiel: erste Ionisationsenergie
erste Elektronenaffinität
- wenn 2 e^- im Spiel: zweite
- Chemiker: $T = \text{fixed}$, Druck = fixed $\Rightarrow$ Gibbs freie Energie
- Gesamtenergieänderung für den e^- -Transfer von Atom A nach B

$$\Delta E_{A+B \rightarrow A^+ + B^-} = E_{\text{Ionisation}}^A - E_{e^- \text{-Affinität}}^B$$

- wir brauchen auch

Bindungsenergie = Energiegewinn für $A^+ + B^- \rightarrow AB$
= hauptsächlich Coulomb Energie

- Bindungsenergie von zwei Atomen A und B ist anders als die von einem Kristall

Elektronenaffinität

Periodensystem der Elektronenaffinität in eV[5]

Gruppe	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Periode																		
1	H -0,76																	He +0,22
2	Li -0,62	Be +0,20															F -3,40	Ne +0,30
3	Na -0,55	Mg +0,20															Cl -3,62	Ar +0,36
4	K -0,50	Ca +0,10	Sc -0,19	Ti -0,08	V -0,53	Cr -0,66	Mn	Fe -0,17	Co -0,66	Ni -1,16	Cu -1,22	Zn +0,49	Ga -0,30	Ge -1,20	As -0,81	Se -2,02	Br -3,37	Kr +0,40
5	Rb -0,49	Sr +0,05	Y -0,31	Zr -0,43	Nb -0,89	Mo -0,75	Tc -0,55	Ru -1,05	Rh -1,14	Pd -0,56	Ag -1,31	Cd +0,33	In -0,30	Sn -1,20	Sb -1,07	Te -1,97	I -3,06	Xe +0,43
6	Cs -0,47	Ba +0,15	Lu -0,34	Hf -0,32	Ta -0,32	W -0,82	Re -0,15	Os -1,10	Ir -1,05	Pt -2,13	Au -2,31	Hg +0,63	Tl -0,21	Pb -0,36	Bi -0,94	Po -1,90	At -2,80	Rn +0,43
7	Fr -0,46	Ra	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og

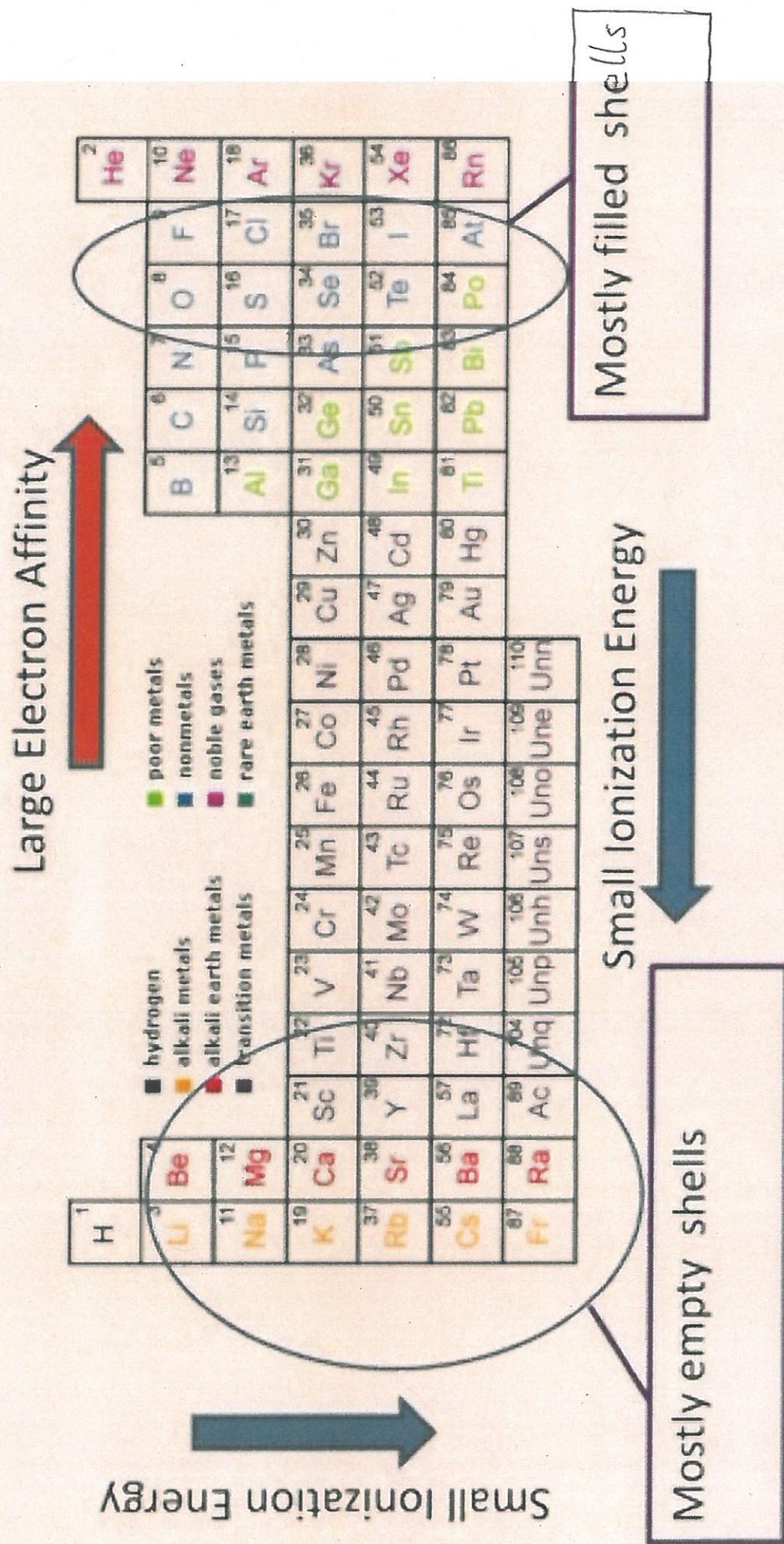
wikipedia

Elektronegativität

Allred-Rochow-Werte der Elektronegativität im Periodensystem der Elemente

IUPAC-Gruppe	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Periode																		
1	H 2,20																	He
2	Li 0,97	Be 1,47															F 4,17	Ne
3	Na 1,01	Mg 1,23															Cl 2,83	Ar
4	K 0,91	Ca 1,04															Br 2,74	Kr
5	Rb 0,89	Sr 0,99															I 2,21	Xe
6	Cs 0,86	Ba 0,97															At 1,96	Rn
7	Fr 0,86	Ra 0,97																Og

"Kraft" e^- an zu ziehen



Gesamtenergieänderung

$$\Delta E_{A+B \rightarrow AB} = E_{\text{Ionisation}}^A - E_{e^- \text{-Affinität}}^B - E_{\text{Cohesionsenergie}}^{AB}$$

- Ionische Bindung für $\Delta E_{A+B \rightarrow AB} < 0$

Mulliken

$$\text{Elektronegativität} = \frac{\overset{\text{(gewonnen)}}{E_{e^- \text{-Affinität}}} + \overset{\text{(gebraucht)}}{E_{\text{Ionisation}}}}{2}$$

$\Rightarrow$ "Kraft" ein e^- anzu ziehen

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} (E_{\text{aff}} + E_{\text{ion}}) &= \frac{1}{2} ([E_N - E_{N+1}] + [E_{N-1} - E_N]) \\ &= \frac{1}{2} (E_{N-1} - E_{N+1}) = \frac{E_{N-1} - E_{N+1}}{N+1 - (N-1)} \end{aligned}$$

$$\mu = \left. \frac{\partial U}{\partial N} \right|_{V,S}$$

$$\mu = \left. \frac{\partial G}{\partial N} \right|_{T,P}$$

$$\approx - \frac{\partial E}{\partial N} \approx -\mu$$

$\Rightarrow$ chemische Potential ist die Energie, die man braucht, um ein Elektron auf den Fermi-See zu setzen

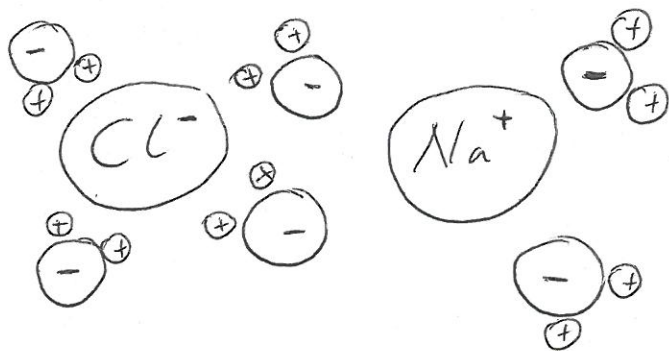
- Elektronegativität wird benutzt, um zu messen wie stark ein e^- von einem Atom zu einem anderen gehen will
- Elektroneg. ist sehr groß oben rechts im Periodensystem.

Bindungen: - e^- transferiert vom Atom mit kleinerer Elektronegativität zum Atom mit größerer Elektroneg.

- je größer der Unterschied, desto kompletter ist der Transfer
- wenn die Differenz klein, nur partieller Transfer

- Materialien mit Ionischer Bindung sind hart und haben hohen Schmelzpunkt, da Coulomb Wechselwirkung sehr stark ist zwischen den Ionen

- Wasser ist sehr polar und kann ionische Fk auflösen



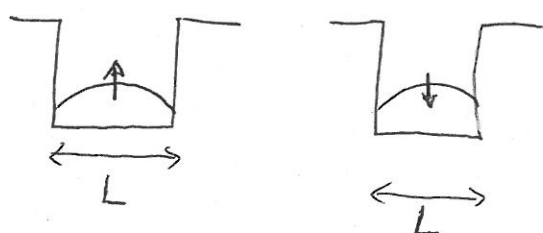
- im ionischen Fk sind e^- fest an die Ionen gebunden $\Rightarrow$ Isolatoren (siehe Chap. 16)

6.2. Kovalente Bindung

- Elektronen werden gleichzeitig zwischen Atome gebunden

6.2.1 Bild vom Teilchen im Topf-Potential

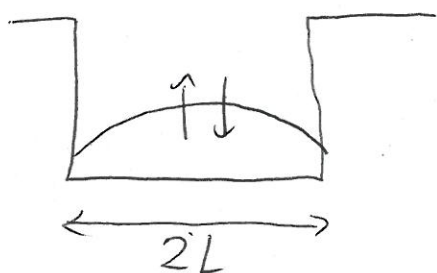
- Modell für Wasserstoffatom
- 1D zur Vereinfachung
- Topf-Potential, Größe L , 1 Atom



Energie vom Grundzustand

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} \quad k = \frac{\pi}{L}n \quad n = 1, 2, \dots$$

- 2 Atome $\Rightarrow$ Elektronen auf beiden Atomen delokalisiert $\Rightarrow e^-$ in selben Orbital



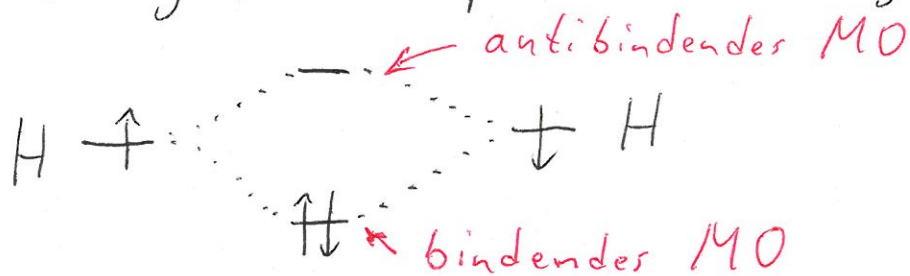
$$\Rightarrow E_{\text{bind}} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m(2L)^2} \quad \text{Energie kleiner}$$

- neuer Grundzustand: bindendes Molekülorbital (MO)

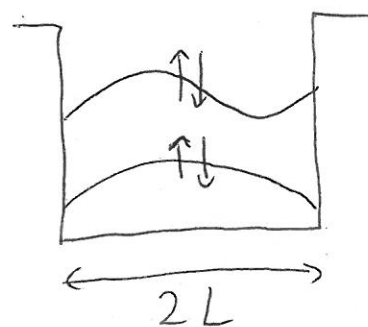
- wir haben vernachlässigt:
 - Coulomb - Abstoßung zwischen den e^- und Kernen
- Heisenbergsche Unschärferelation: die zwei e^- sind auf $2L$ verteilt

$$\Delta x \cdot \Delta p \sim h$$

Δx größer $\Rightarrow \Delta p$ kleiner $\Rightarrow$ Energie kleiner



He - Molekül?



$$E_{\text{anti-bind}} = \frac{h^2 (2\pi)^2}{2m(2L)^2}$$

$$4 \cdot \frac{h^2 \pi^2}{2m L^2} \longleftrightarrow 2 \cdot \frac{h^2 \pi^2}{2m (2L)^2} + 2 \cdot \frac{h^2 (2\pi)^2}{2m (2L)^2} \quad \Bigg| : 2 \frac{h^2 \pi^2}{2m L^2}$$

$$2 \longleftrightarrow \frac{1}{2^2} + \frac{2^2}{2^2} = \frac{5}{4} !$$

Wenn Coulomb - Energie einbezogen wird, dann Abstoßung

6.2.2 Molekülorbitaltheorie (MO-Theorie)

(Tight Binding Theory, Linear Combination of Atomic Orbitals)
(stark gebundene Elektronen)

Bei der MO-Theorie werden die Atomorbitale aller Atome eines Moleküls gemeinsam betrachtet und spalten sich in bindende und anti-bindende Orbitale auf $\Rightarrow$ delokalisierte MO

- gesucht werden Lösungen der Schrödingergl. eines Moleküls

- keine analytischen angebbaren exakten Lösungen
 $\Rightarrow$ Näherungsmethoden nötig

• Born - Oppenheimer Näherung -

Elektronen und Kernbewegungen werden isoliert betrachtet, weil sich e^- im Vergleich zu Kernen viel schneller bewegen ($\text{Masse Kern} \gg \text{Masse } e^-$)

$\Rightarrow$ Elektronenverteilung und Schwingungen werden getrennt betrachtet

• Rayleigh - Ritz - Prinzip -

näherungsweise Bestimmung der MO. Man sucht die Funktion, die den tiefsten Energieerwartungswert liefert: Extremwertaufgabe

Einfaches Beispiel:

zwei H^+ und ein e^-

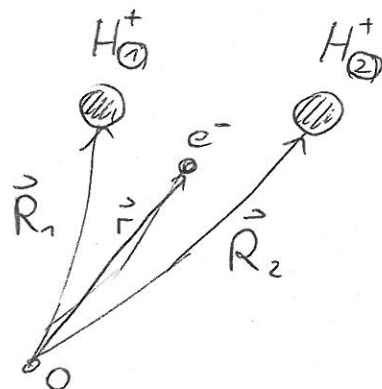
Hamiltonian

$$H = K + V_1 + V_2$$

kinetische Energie von e^-

$$K = \frac{p^2}{2m}$$

Coulomb Energie $V_i = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{R}_i|}$



⇒ exakte Lösung hier zu kompliziert

⇒ Näherung durch Variationsmethode (variational solution)

Ansatzwellen ψ (trial wave ψ)

$$|\psi\rangle = \phi_1 |1\rangle + \phi_2 |2\rangle \quad (6.1)$$

$\phi_i \in \mathbb{C}$ (komplexe koeff.)

$|1\rangle$ und $|2\rangle$ sind die Atomorbitale (tight binding orbitals)

Eq. 6.1 ist als "Linearkombination von Atomorbitale" bekannt (LCAO = linear combination of atomic orbitals)

Orbitale $|1\rangle$ und $|2\rangle$ von der Grundzustandslösung der Schrödingergleichung für ein Kern und ein e^-

$$(K + V_1) |1\rangle = E_0 |1\rangle \quad (6.2)$$

$$(K + V_2) |2\rangle = E_0 |2\rangle$$

E_0 : Grundzustandsenergie für ein Kern + ein e^-

$|i\rangle$: Grundzustandsorbital für Kern (i)

• hier machen wir eine starke Näherung: $|1\rangle$ und $|2\rangle$ sind orthogonal
 $\langle i | j \rangle = \delta_{ij} \quad (6.3)$

wenn sich die Kerne sehr nahe kommen, ist dies sehr falsch, aber hier nicht wichtig

• effektive Schrödingergl.

$$\sum_j H_{ij} \phi_j = E \phi_i \quad (6.4)$$

mit $H_{ij} = \langle i | H | j \rangle$

$$(6.5) \quad H_{11} = \langle 1 | H | 1 \rangle = \langle 1 | K + V_1 | 1 \rangle + \langle 1 | V_2 | 1 \rangle = E_0 + V_{\text{cross}}$$

$$(6.6) \quad H_{22} = \langle 2 | H | 2 \rangle = \langle 2 | K + V_2 | 2 \rangle + \langle 2 | V_1 | 2 \rangle = E_0 + V_{\text{cross}}$$

$$(6.7) \quad H_{12} = \langle 1 | H | 2 \rangle = \langle 1 | K + V_2 | 2 \rangle + \langle 1 | V_1 | 2 \rangle = 0 - t$$

$$(6.8) \quad H_{21} = \langle 2 | H | 1 \rangle = \langle 2 | K + V_1 | 1 \rangle + \langle 2 | V_2 | 1 \rangle = 0 - t^*$$

- in 6.5 und 6.6 ist $V_{\text{cross}}^{\text{(direct)}} = \langle 1 | V_2 | 1 \rangle = \langle 2 | V_1 | 2 \rangle$
ist das Coulomb Potential von Orbital $|1\rangle$ ($|2\rangle$)
"geföhlt" bei Kern (2) (1)

- Hopping (exchange) Term:

$$t = - \langle 1 | V_1 | 2 \rangle = - \langle 1 | V_2 | 2 \rangle$$

↑ Definition

- Schrödinger Gl.

$$\begin{pmatrix} E_0 + V_{\text{cross}} & -t \\ -t^* & E_0 + V_{\text{cross}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \end{pmatrix} \quad (6.9)$$

- Diagonale Terme: Energie ist durch V_{cross} verschoben
- off-diagonale Terme: e^- kann von Orbital $|1\rangle$ und $|2\rangle$ hüpfen
(dies kann man sehen, wenn man zeitabhängige Schrödinger gl. betrachtet)

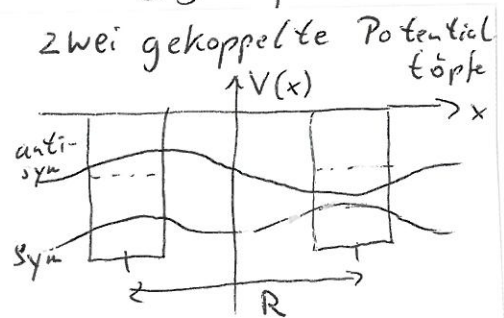
- Diagonalisierung

$$E_{\pm} = E_0 + V_{\text{cross}} \pm |t|$$

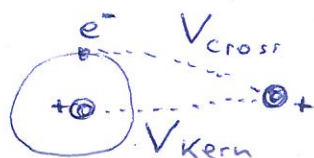
Eigenvektoren ($t > 0$)

$$|\psi\rangle_{\text{bonding}} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|1\rangle + |2\rangle)$$

$$|\psi\rangle_{\text{anti-bond}} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|1\rangle - |2\rangle)$$

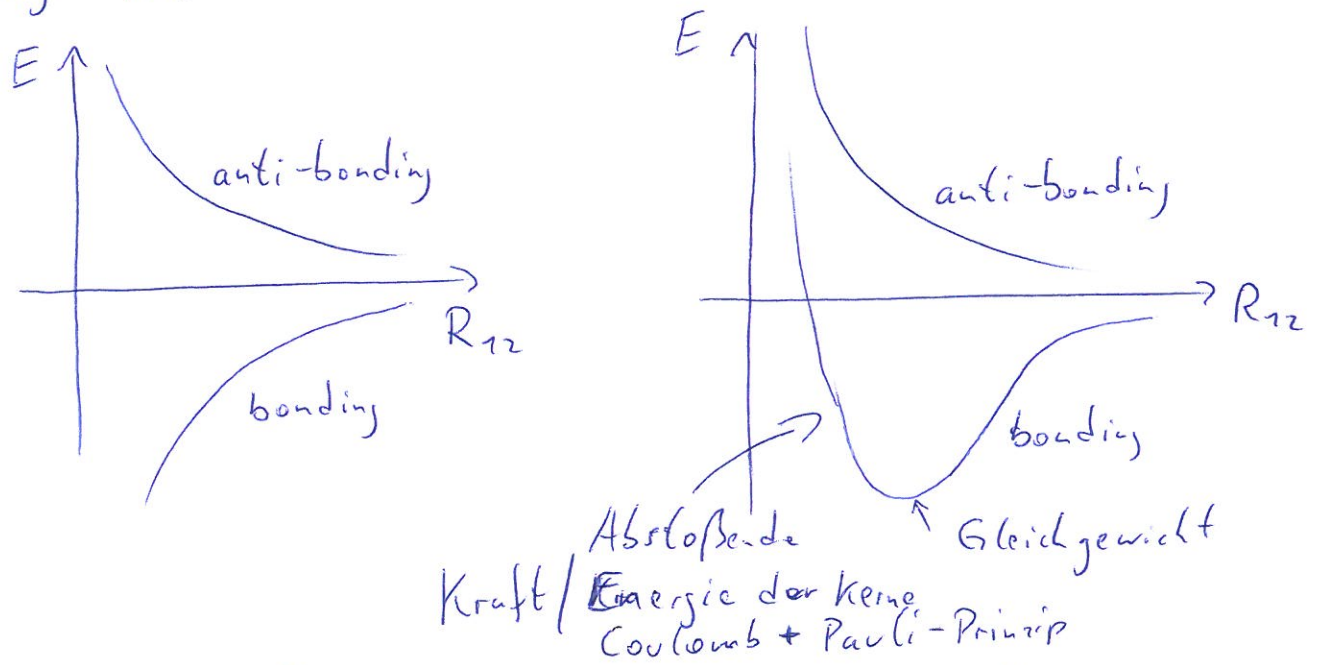


- V_{cross} ist die Energie, die e^- auf Kern (1) von Kern (2) spöhrt
- Wir haben vernachlässigt, daß die zwei Kerne auch wechselwirken



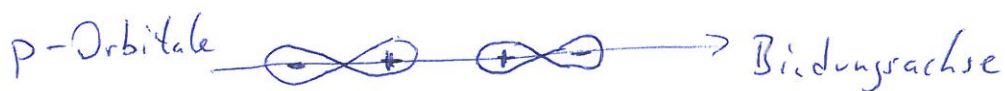
- V_{cross} und V_{kern} heben sich ungefähr auf
 - sieht man wenn Abstand sehr groß $\textcircled{\textcircled{+}}$ ist neutral für Kern ②
- $$\Rightarrow E_{\pm} \approx \epsilon_0 \pm |t| \quad (\text{tight binding energy})$$

- wenn der Abstand zwischen Kernen abnimmt, dann steigt $|t|$



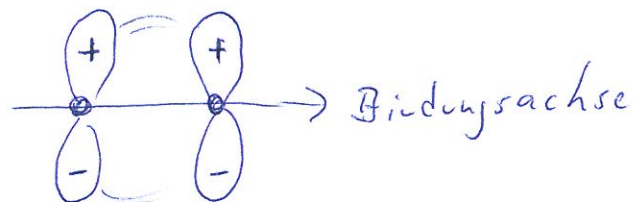
σ -Bindung: Bindung mit rotationssymmetrie zur Bindungsachse, d.h. Quantenzahl $m_l = 0$
z.B. s-, p-, d_{z^2} -Orbitale und Mischungen (Hybride)

Beispiele: H_2



Wasser: 1s-Orbital mit je einem sp^3 -Hybridorbital des Sauerstoff-Atoms (tetraedrische Anordnung)

π -Bindung:

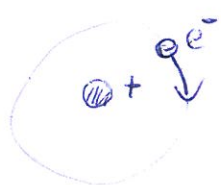


Typische Bindungsenergie von kovalenten Bdg.

1 bis 10 eV $\gg k_B T$ (stabil bei Raumtemp.)

6.3 Van der Waals Bindung - (Fluktuierende Dipol-Bindung)

- relativ schwache nicht-kovalente Wechselwirkung zwischen Atomen und Moleküle (z.B. Edelgase, Molekulkristalle)
- ein e^- verhält sich nicht wie eine ausgedehnte Ladungsverteilung, sondern wie eine Punktladung, deren Aufenthaltsort unbestimmt ist



$\Rightarrow$ Fluktuationen führen zu einem Dipol

$\Rightarrow$ Dipol polarisiert ein zweites Molekül/Atom und induziert einen Dipol

$\Rightarrow$ Anziehung

- nicht vernachlässigbar wenn andere Kräfte Null sind

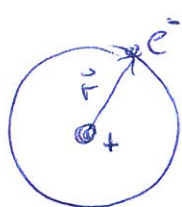
Beispiele: • Edelgase (He, Ne, Kr, Ar, Xe)

haben ^{nur} ~~keine~~ volle Schalen $\Rightarrow$ keine kovalente Bindung

• N_2

• (Eidechsen) {Geckos} können glatte Glaswände hochklettern (feine Haare an den Füßen)

Rechnung:



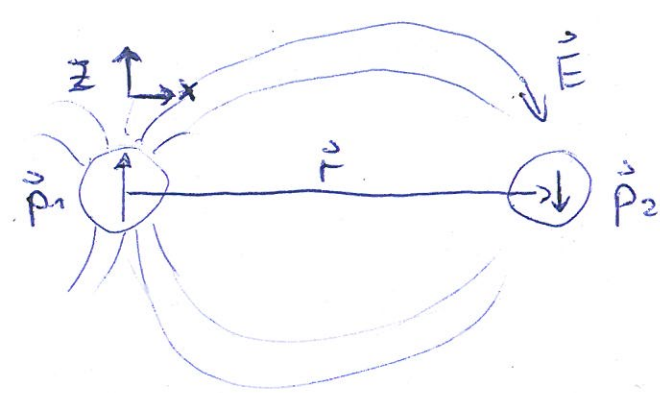
- Dipolmoment $\vec{p} = e\vec{r}$

- der mittlere Dipolmoment ist Null

- Induzierte Dipolmoment

$$\vec{p} = \chi \vec{E}$$

χ : Polarisierbarkeit



- Wenn $\vec{p}_1 \parallel z$, das zweite Atom sieht ein elektrisches Feld

$$E = \frac{p_1}{4\pi\epsilon_0 r^3} \text{ antiparallel zu } z$$

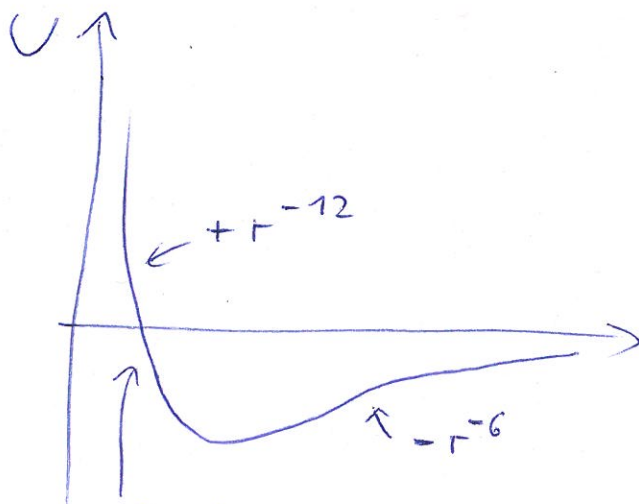
- E induziert einen Dipol $p_2 = \chi E$

- potentielle Energie

$$U = - \frac{|p_1||p_2|}{4\pi\epsilon_0 r^3} = - \frac{|p_1|\chi E}{4\pi\epsilon_0 r^3} = - \frac{|p_1|^2 \chi}{(4\pi\epsilon_0 r^3)^2} \quad (6.12)$$

- Die Kraft ist $\vec{F} = - \frac{dU}{dr} \sim \frac{1}{r^7}$

- Kraft ist immer positiv (anziehend), aber abhängig vom Winkel



Lennard-Jones-Potential

$$U(r) = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6}$$

- Coulomb-Absstoßung
- Pauli-Prinzip $\Rightarrow$ Absstoßung

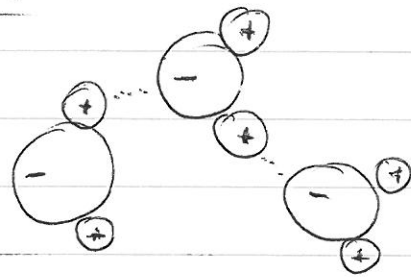
6.4 Metallische Bindungen

- eine "Art" kovalente Bindung, aber im Metall und die Orbitale sind ~~völlig~~ delokalisiert (siehe Kapitel 11.2)
- die delokalisierten e^- sind eine Art von Kleber, der die positiven Ionen zusammenhält
- ziemlich isotrop $\Rightarrow$ Metalle sind oft weich und formbar



6.5 ~~Hydro~~ Wasserstoff-Brücken

- Wenn Wasserstoff sein e^- abgibt, dann bleibt nur der "nackte" Kern zurück, positiv geladen



zum Beispiel: ~~Wasser~~ H_2O
 $\Rightarrow$ Eis

Volumen steigt

- Mischbarkeit von kurzkettigen Alkoholen mit Wasser

- gute Löslichkeit von Gasen in Wasser
z.B. Ammoniak, Kohlenstoffdioxid CO_2

- Wasser:
 - Aggregatzustand bei Normalbedingungen
 - relativ hohe Siedepunkt
 - Dichte anomalie des Wassers

6.6. Zusammenfassung

Ionische Bindung: e^- von einem Atom zum anderen transferiert
 $\Rightarrow$ Ionen ziehen sich an

- betrifft Verbindungen mit sehr verschiedenen Elektro~~negativität~~ negativität, z.B. ~~Gruppe~~ Gruppe I und VII
NaCl
- hart, spröde
- elektrische Isolatoren
- Wasser löslich

Kovalente Bindung: zwei Atome teilen sich e^-

- Energie abgesenkt da e^- delokalisiert
- betrifft Elemente mit ähnlicher Elektro negativität
z.B. Gruppe III und V
GaAs
oder FK mit einem Element, z.B. Diamant
- sehr hart, spröde
- hoher Schmelzpunkt
- elekt. Isolatoren oder Halbleiter

Metallische Bindung: e^- durch den FK delokalisiert
 $\Rightarrow$ "Kleber" um positive Ionen
zusammenzuhalten

- Links und Mitte des Periodensystems
- dehnbar, verformbar da isotrope Bindung
- kann durch Unreinheiten gehärtet werden
Legierungen
- niedriger Schmelzpunkt
- guter elektrischer und thermischer Leiter

Van der Waals ~~kräfte~~
Bindung

- kein e^- -Transfer
- Dipol-Momente richten sich aus $\Rightarrow$ Anziehung
- größer für große Moleküle
- Edelgase, FK von nicht geladenen Molekülen
- weich und schwach
- niedriger Schmelzpunkt