



Bindungstheorie - Zusammenfassung

Dr. Magdalena Rusan



Wie kann man Moleküle oder Ionen beschreiben?

Bindungstheorie



Valence bond theory
(Valenzbindungstheorie)
(VB)

mit Hybridisierung
(hybridization)

ohne Hybridisierung



Molecular orbital theory
(Molekülorbitaltheorie)
(MO)

mit Hybridisierung
(hybridization)

ohne Hybridisierung



Aber zuerst: Schrödinger Gleichung

Was ist das? Einleitung

- Elektronen sind negativ geladene Elementarteilchen und somit Quantenobjekte; für sie gelten die Gesetze der Quantenmechanik
- Für Elektronen gilt die Heisenbergsche Unschärferelation: Ort und Impuls können nicht gleichzeitig bestimmt werden
- Elektronen können als Teilchen oder Welle beschrieben werden (Welle-Teilchen-Dualismus)
- Wellen können mathematisch durch Wellenfunktionen Ψ beschrieben werden

1927, Heisenberg $\Delta x * \Delta(mv_x) \geq \frac{h}{2\pi}$ Unschärferelation

1924, de Broglie $\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$ Welle-Teilchen-Dualismus

λ : Wellenlänge

p : Impuls

h : Planksches Wirkungsquantum (Konstante)

x : Ort



Aber zuerst: Schrödinger Gleichung

Was ist das? Postulate der Quantenmechanik

Schrödinger Gleichung

- enthält Wellenfunktion $\Psi \rightarrow$ beschreibt die Ausbreitung von Teilchen im Raum bzw. ist die Wahrscheinlichkeit, Teilchen in einem bestimmten Raumvolumen vorzufinden
- Jeder Zustand eines Systems wird so vollständig wie möglich durch eine Wellenfunktion $\Psi(q_1, \dots, q_{3N}, t)$ beschrieben.
- Die Größe $\Psi^* \Psi$ ist proportional der Wahrscheinlichkeit, q_1 zwischen q_1 und dq zu einer bestimmten Zeit t zu finden.

$$\int_{\text{Raum}} \underbrace{\Psi^* \Psi}_{\text{mathematisch: komplex konjugiert}} d\tau = 1$$

- Quadrat des Betrages $[\psi]^2$ gibt die Wahrscheinlichkeit an, das Elektron (zur Zeit t) am Ort x aufzufinden
- ein Spezialfall der Schrödinger Gleichung ist die **zeitunabhängige Schrödinger Gleichung** $\rightarrow$ beschreibt Systeme, bei denen die Funktionswerte und die potentielle Energie nur vom Ort und nicht von der Zeit abhängen $\rightarrow$ solche Zustände werden als **stationäre Zustände** bezeichnet.



Aber zuerst: Schrödinger Gleichung

- Die Schrödinger Gleichung ist eine Differentialgleichung und enthält in der zeitabhängigen Form die sogenannte imaginäre Einheit und wird mit Hilfe sogenannter Operatoren geschrieben.
- Für jede beobachtbare Eigenschaft (Observable) eines Systems existiert ein entsprechender linearer, hermitescher Operator; die physikalischen Eigenschaften der Observablen können aus den mathematischen Eigenschaften des zugeordneten Operators abgeleitet werden

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x, t) \right] \psi(x, t) = E \psi(x, t) \quad \text{zeitabhängige eindimensionale Schrödinger Gleichung}$$

- In ihrer einfachsten Form lässt sich die Schrödinger Gleichung schreiben:

$$\underbrace{\underline{H}}_{\text{Hamilton Operator}} \Psi = \underbrace{E}_{\text{Energiewert}} \Psi \quad \text{stationäre Schrödingergleichung}$$

Hamilton Operator: - Rechenvorschrift, die auf die Wellenfunktion angewendet wird
- Gesamtsumme an kinetischer und potentieller Energie

Aber zuerst: Schrödinger Gleichung

$$\underline{H} = \underline{T} + \underline{V}$$

T: Kinetische Energie: Elektron „bewegt“ sich um den Atomkern

V: Potentielle Energie: Anziehung zwischen Elektron (-) und Kern (+)

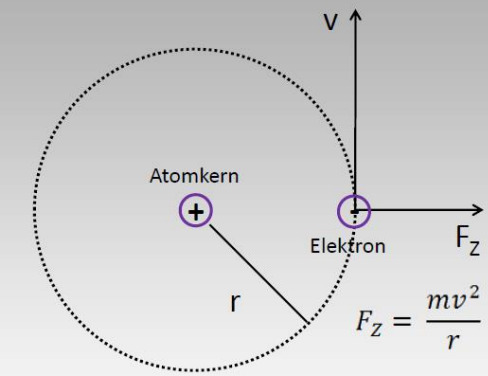
Kinetische Energie: $\longrightarrow T = \frac{1}{2} mv^2 = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \xrightarrow{\text{umformen}} T = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$

Potentielle Energie: Herleitung aus dem Bohrschen Atommodell

$$E = -\frac{e^2 Z}{8\pi\epsilon_0 r} = -\frac{e^4 m Z^2}{8h^2 \epsilon_0^2} \frac{1}{n^2} = V$$

F_z : Zentrifugalkraft

F_c : Coulombkraft



$$E_{pot} = V = \int_r^\infty F_c dr$$

$$F_c = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

$$\Rightarrow V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int_r^\infty \frac{1}{r^2} dr = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$E_{kin} = T = \frac{1}{2} mv^2$$

$$E = T + V = \frac{1}{2} mv^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$F_z = -F_c: \frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

$$\Rightarrow mv^2 = \frac{+e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$E = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r}$$

Aber zuerst: Schrödinger Gleichung

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \xrightarrow{\text{einsetzen}} \boxed{\underline{H} \Psi = E \Psi} \longrightarrow \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + (E - V) = 0$$

$$\longrightarrow \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \psi = E\psi$$

→ Ψ , die Lösungen der Schrödinger Gleichung sind, sind **Eigenfunktionen**.

→ Energiewerte, die zu den Eigenfunktionen gehören, sind **Eigenwerte**.

Warum?

Für die Bildung einer chemischen Bindung ist die Energie von Interesse:

- Jedes System strebt nach dem stabilsten Zustand, d.h. einem Zustand niedriger Energie
- Damit zwei Atome eine Bindung eingehen und ein Molekül bilden, muss die Energie des Systems niedriger werden

Orbitale



Quantenzahlen

- n** **HQZ** $n = 1, 2, 3, \dots$
- Größe des Orbitals
 - Energie (vgl. Bohr)
 - Gesamtkontenzahl: $n-1$

- l** **NQZ** $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$
- Gestalt des Orbitals
 - Gesamtdrehimpuls
 - l Knoten im Winkel (X) Teil

$$\underline{L}^2 X_{l,m_l}(\vartheta, \varphi) = l(l+1)\hbar^2 X$$

- m_l** **MQZ** $m_l = l, l-1, \dots, 0, \dots, -l$
- Orientierung des Orbitals im Raum

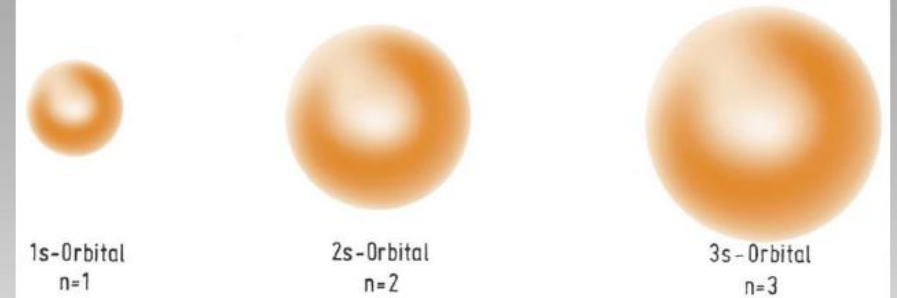
$$\underline{L}_z \Phi_{m_l}(\varphi) = m_l \hbar \Phi_z(\varphi)$$

- m_s** **SQZ** $m_s = \pm \frac{1}{2}; \alpha, \beta; \uparrow, \downarrow$

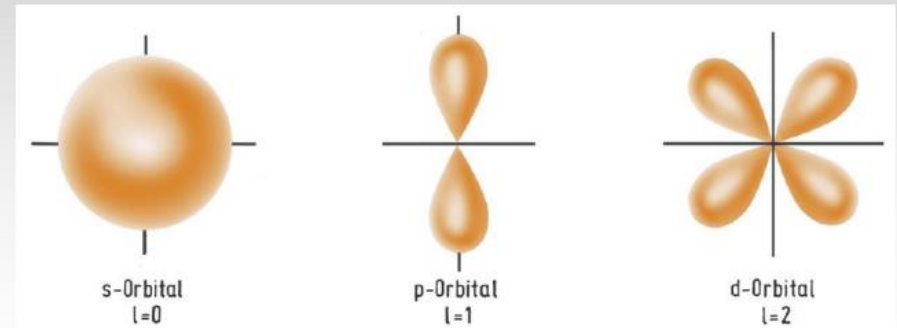
Hauptquantenzahl (n)
Nebenquantenzahl (l)
Magnetische Quantenzahl (m_l)
Spinquantenzahl (m_s)

$$\underline{S}^2 \chi_s = s(s+1)\hbar^2 \chi_s$$

$$\underline{S}_z \chi_s = m_s \hbar \chi_s$$



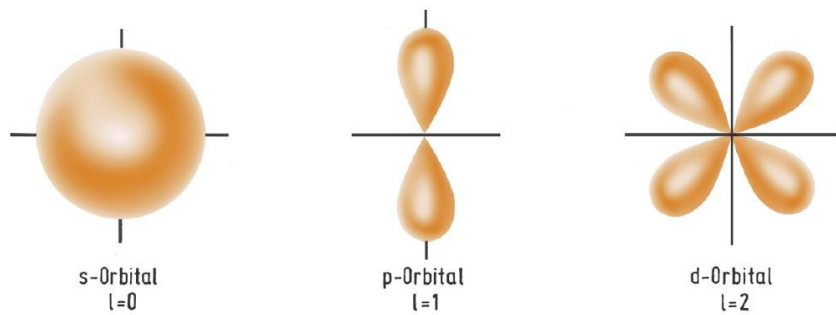
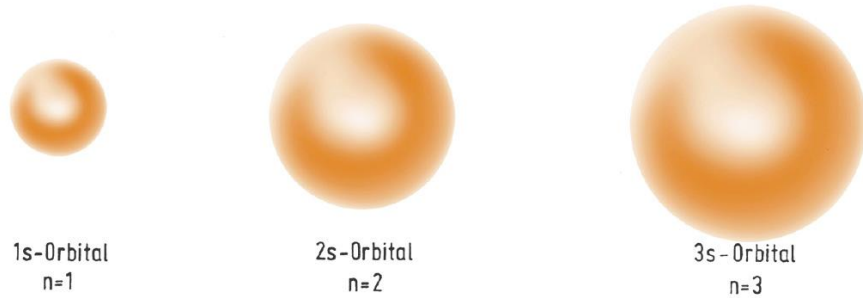
Die **Hauptquantenzahl n** bestimmt die Größe der Orbitale.



© 2007 Walter de Gruyter, Riedel/Janiak: Anorganische Chemie.

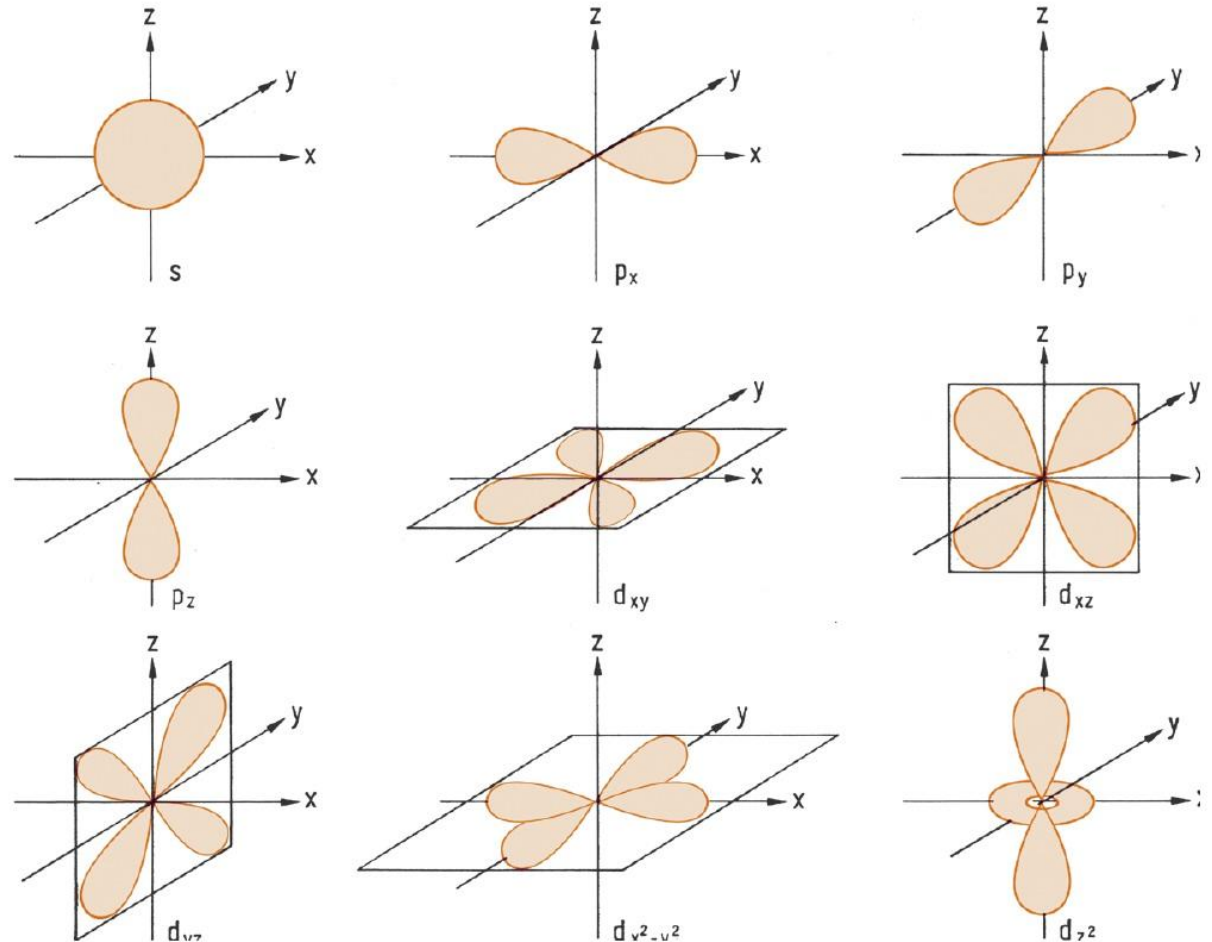
Die **Nebenquantenzahl l** bestimmt die Gestalt der Orbitale.

Orbitale



© 2007 Walter de Gruyter, Riedel/Janiak: Anorganische Chemie.

- Aufenthaltswahrscheinlichkeiten (Ψ^2) der Elektronen
- ein s-Orbital, drei p-Orbitale, fünf d-Orbitale

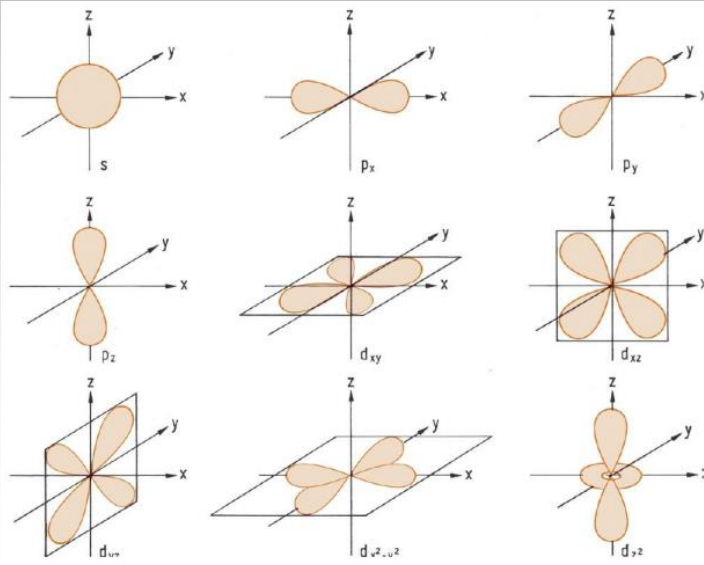


© 2007 Walter de Gruyter, Riedel/Janiak: Anorganische Chemie.

Orbitale

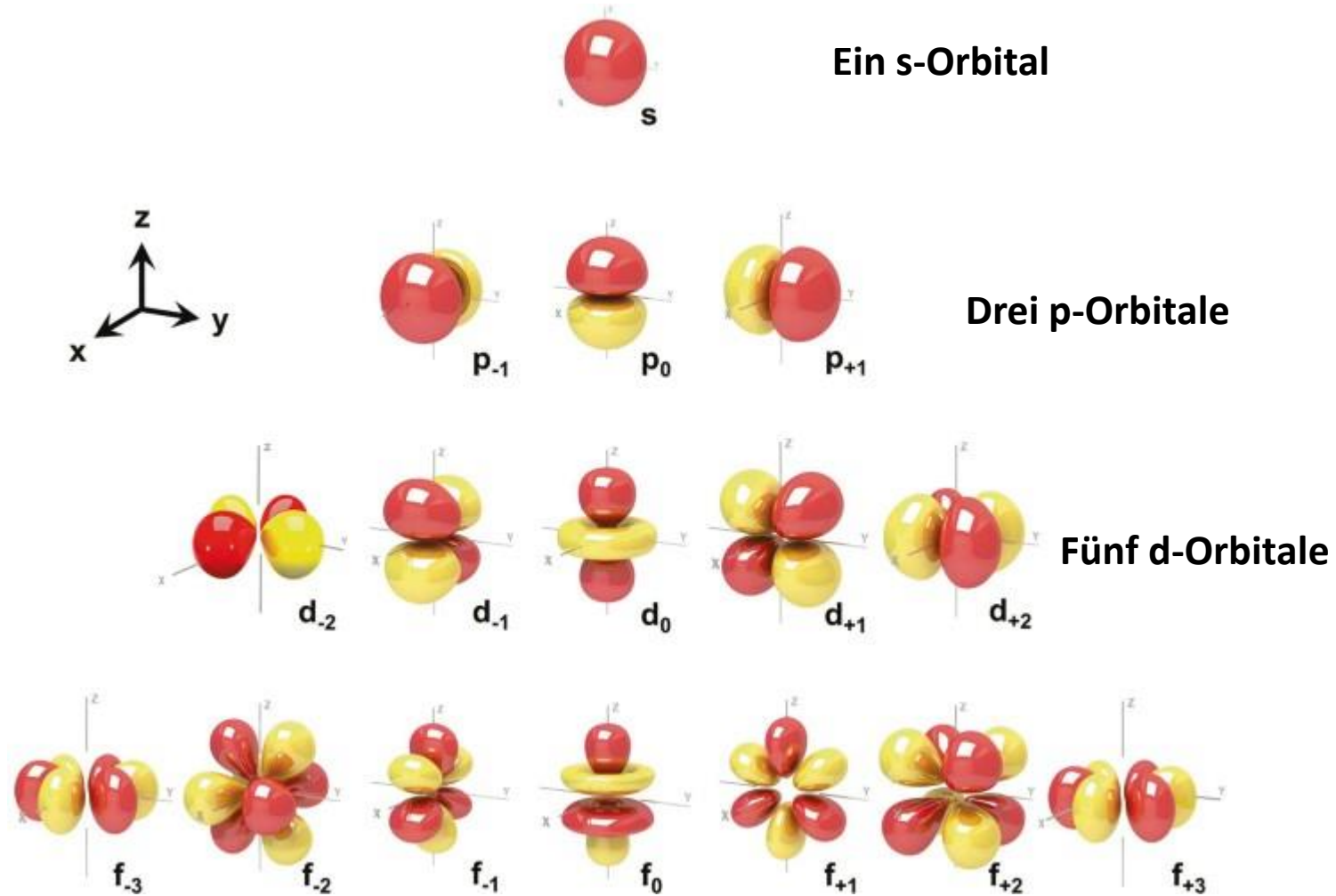


Gestalt und räumliche Orientierung der s, p- und d-Orbitale.



© 2007 Walter de Gruyter, Riedel/Jariak: Anorganische Chemie.

Sieben f-Orbitale



Quantenzahlen

Hauptquantenzahl n $n = 1, 2, 3, \dots$

- Größe des Orbitals
- Energie (vgl. Bohr)
- Gesamtknotenzahl: $n-1$

Nebenquantenzahl l $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$

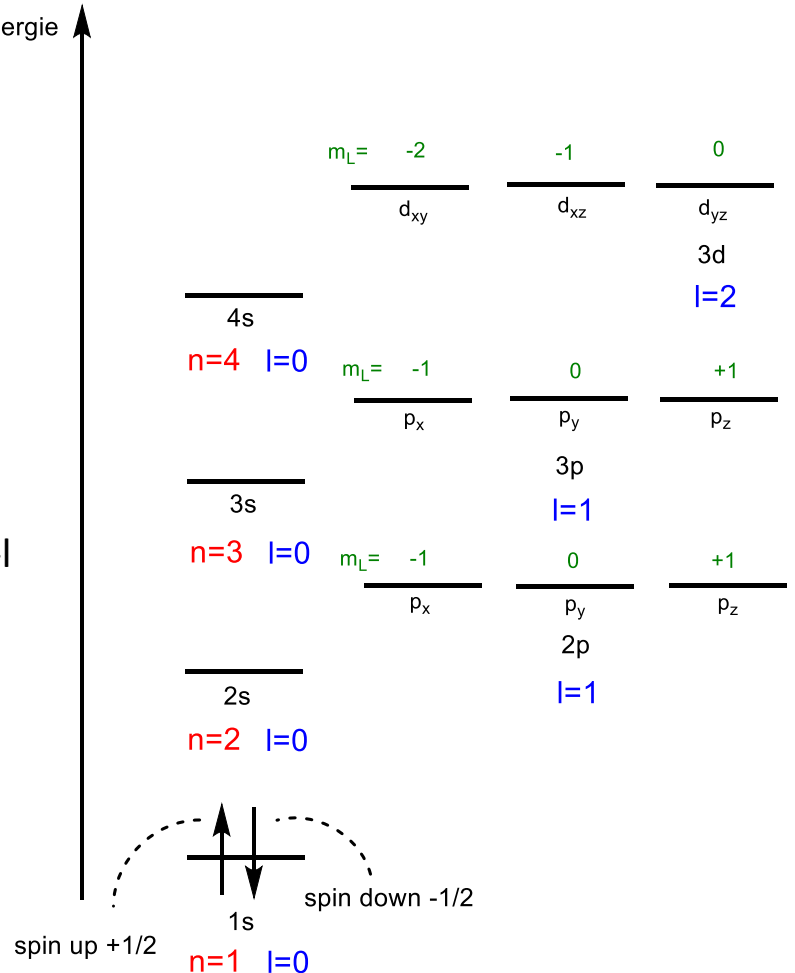
- Gestalt des Orbitals
- Gesamtdrehimpuls
- l Knoten im Winkel (X) Teil

Magnetische Quantenzahl m_l $m_l = l, l-1, \dots, 0, \dots, -l$

- Orientierung des Orbitals im Raum

Spinquantenzahl m_s $m_s = \pm \frac{1}{2}$; α, β ; $\uparrow, \downarrow$

Energie ↑



Reihenfolge der Besetzung von Unterschalen

Schale				
Q	7s	7p		
P	6s	6p	6d	
O	5s	5p	5d	5f
N	4s	4p	4d	4f
M	3s	3p	3d	
L	2s	2p		
K	1s			
	s	p	d	f
				Unterschale

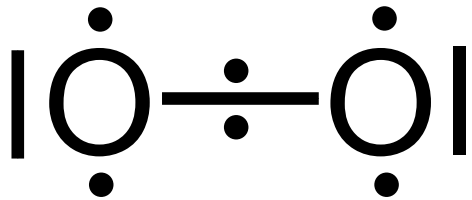
Hund'sche Regeln



Name der Prinzip/Regel	Erklärung/Beispiel
1. Hund'sche Regel 	Der Grundzustand eines Atoms hat stets die höchste Spinmultiplizität.
2. Hund'sche Regel 	Unter den Zuständen höchster Spinmultiplizität ist derjenige der Grundzustand, der den größten Wert von L hat: $L = \sum_i m_{L,i}$
3. Hund'sche Regel 	Die Energie eines Zustands steigt mit J an, wenn das teilweise gefüllte Niveau weniger als halbbesetzt ist. Anderenfalls fällt die Energie mit steigendem J: $J = L + S , L + S - 1, \dots, L - S .$ Termsymbole: $^{2S+1}L_J$

Wie weiß ich, ob etwas mit der MO- oder VB-Theorie beschrieben wurde?

Valenzbindungstheorie (VB)



z.B. Das O₂-Molekül

Zwei verschiedene Methoden, die das gleiche Molekül beschreiben.

Beide Methoden haben Vor- und Nachteile.

Beide Methoden sind Grundwissen der Anorganischen Chemie.

Welche ist besser?

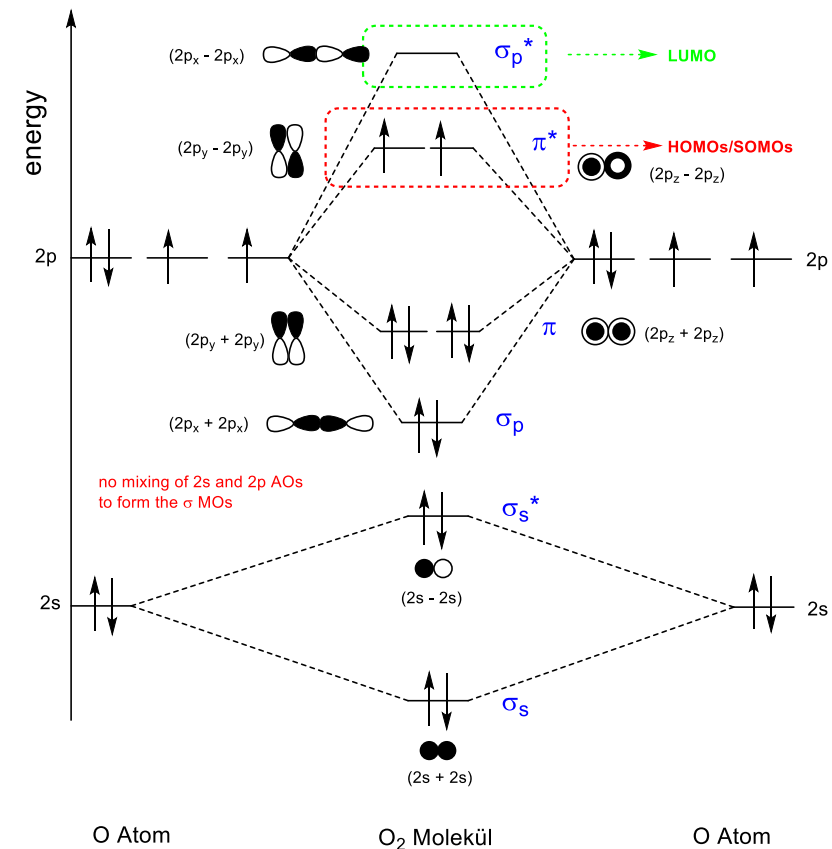
Antwort:



und



Molekülorbitaltheorie (MO)



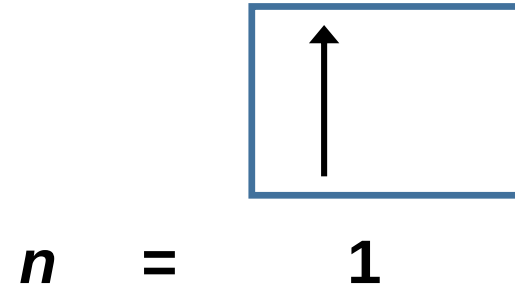
Molekülorbitaltheorie (MO)



Eine Einführung in die MO-Theorie mit Hilfe des H₂-Moleküls

Ordnungszahl $\longrightarrow$ ${}^1_1\text{H}$
d.h. 1 Proton
1 Elektron

Elektronenkonfiguration des H-Atoms: $1s^1$

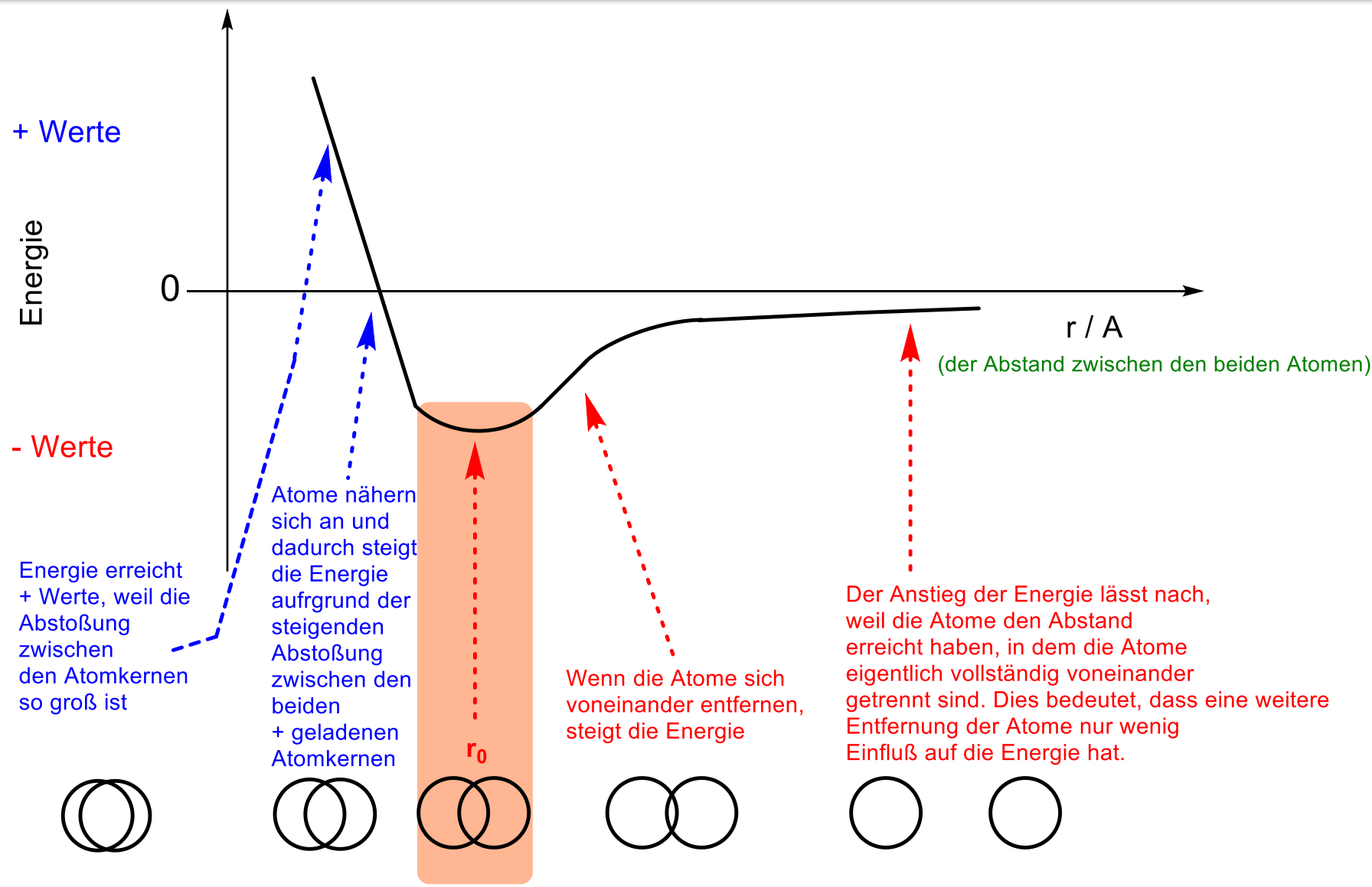


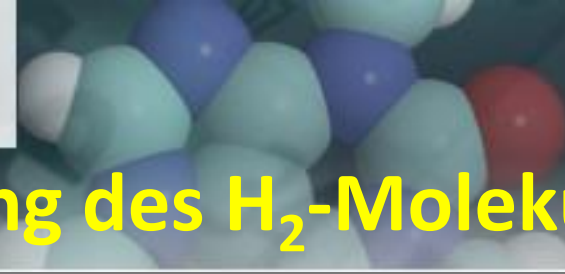
H befindet sich in der 1. Periode der Periodensystems
d.h. die Edelgaskonfiguration (volle Schale) wird erreicht mit nur insgesamt 2 Valenzelektronen

Wie kann das H-Atom eine Edelgaskonfiguration gewinnen?

- (i) Ein zusätzliches Elektron aufnehmen unter Bildung des H⁻-Ions
- (ii) Die Bildung eines H₂ Moleküls, in dem beide H-Atome jeweils die Elektronen teilen (ein Elektron pro H-Atom)

Eine bildliche Beschreibung der Bildung des H_2 -Moleküls





Mathematische Beschreibung der Bildung des H₂-Moleküls

- Elektron ist Quantenobjekt → Eigenschaften bzw. Verhalten wird durch die Quantenmechanik beschrieben
- Elektron kann als Teilchen oder Welle beschrieben werden
- Elektron als Welle wird mathematisch durch die Wellenfunktion beschrieben

Wellenfunktion, die das
bindende Molekülorbital (MO) des H₂-Moleküls
beschreibt

Wellenfunktion, die das
1s Atomorbital (AO) des
H-Atoms "namens"
H_a beschreibt

Wellenfunktion, die das
1s Atomorbital (AO) des
H-Atoms "namens"
H_b beschreibt

bindendes MO, additive Kombination:

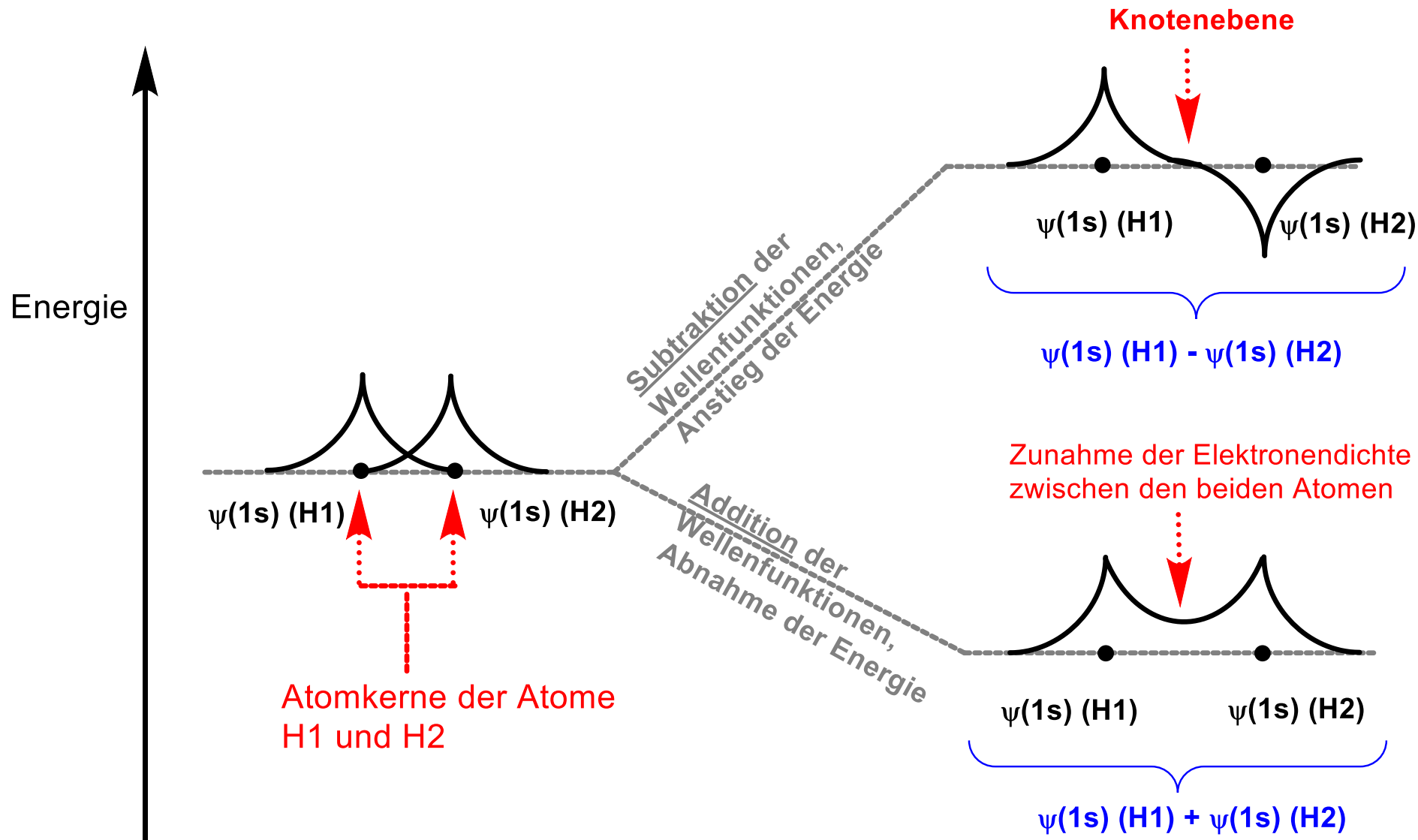
$$\psi^b = \varphi^a + \varphi^b$$

antibindendes MO, subtraktive Kombination:

$$\psi^{ab (*)} = \varphi^a - \varphi^b$$

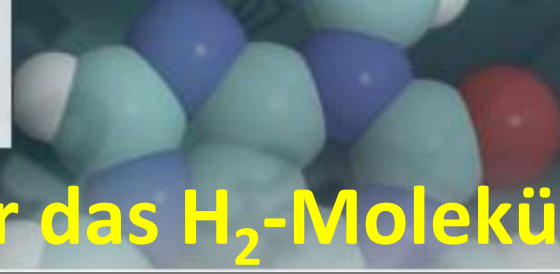


Wie entstehen die bindenden und antibindenden MOs des H₂-Moleküls



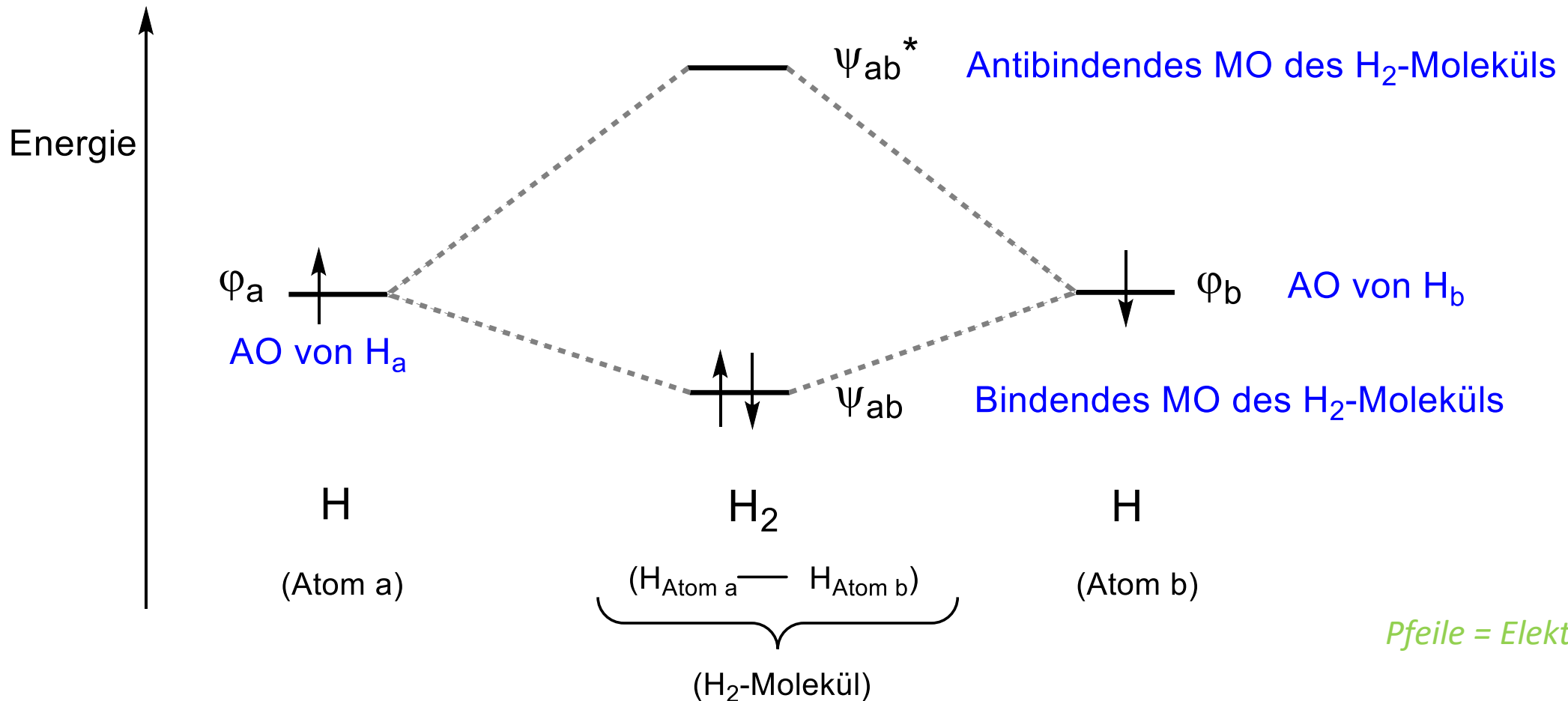
Mathematische Betrachtung:

➤ „Sprache“ mit der das Verhalten von Elektronen beschrieben wird, ist: Mathematik

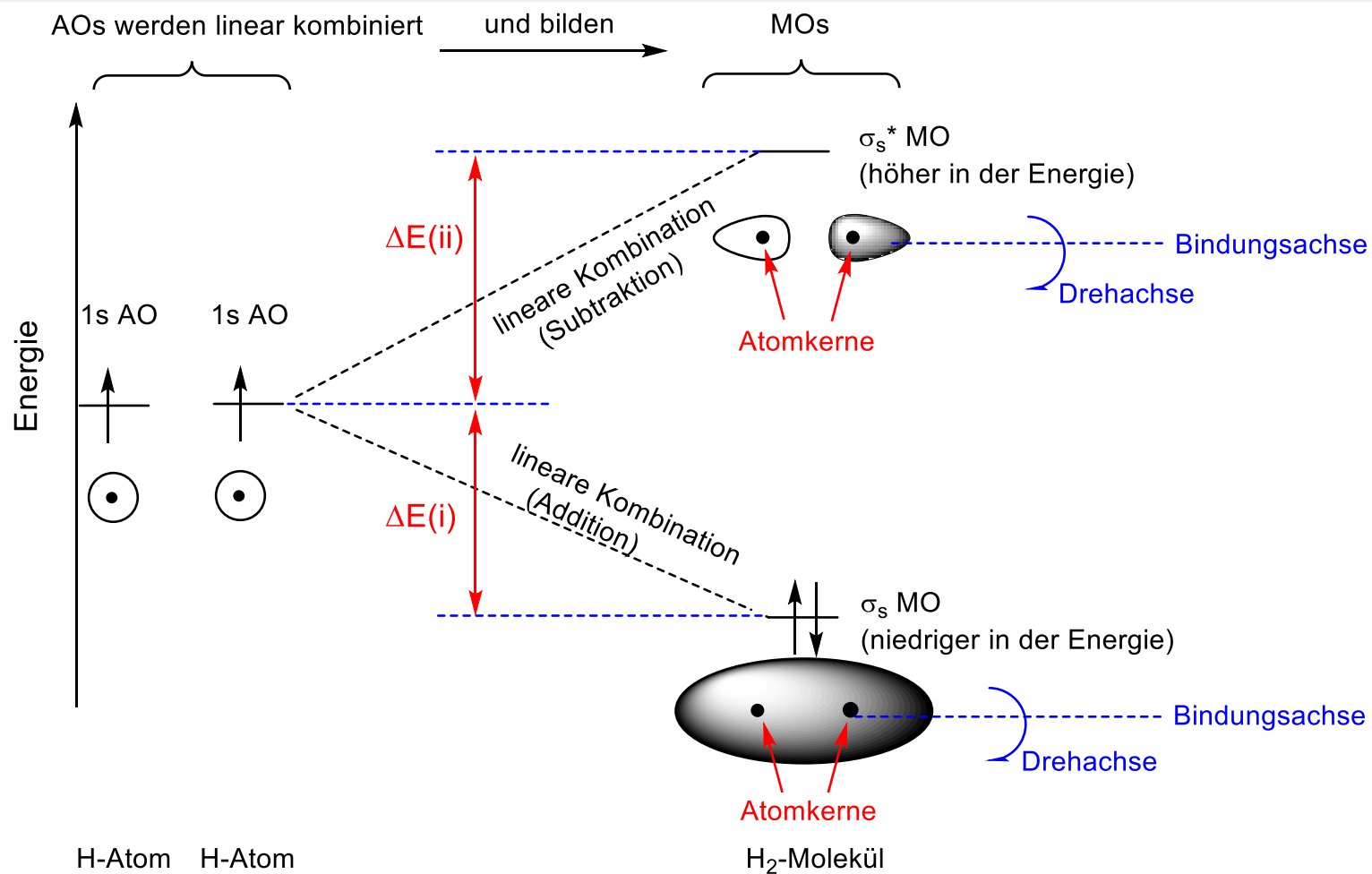


Die Bildung des MO-Schemas für das H₂-Molekül

Molekülorbitaltheorie (MO)



..... und jetzt mit Orbital-Bildern statt Wellenfunktionen



$$\Delta E(ii) > \Delta E(i)$$

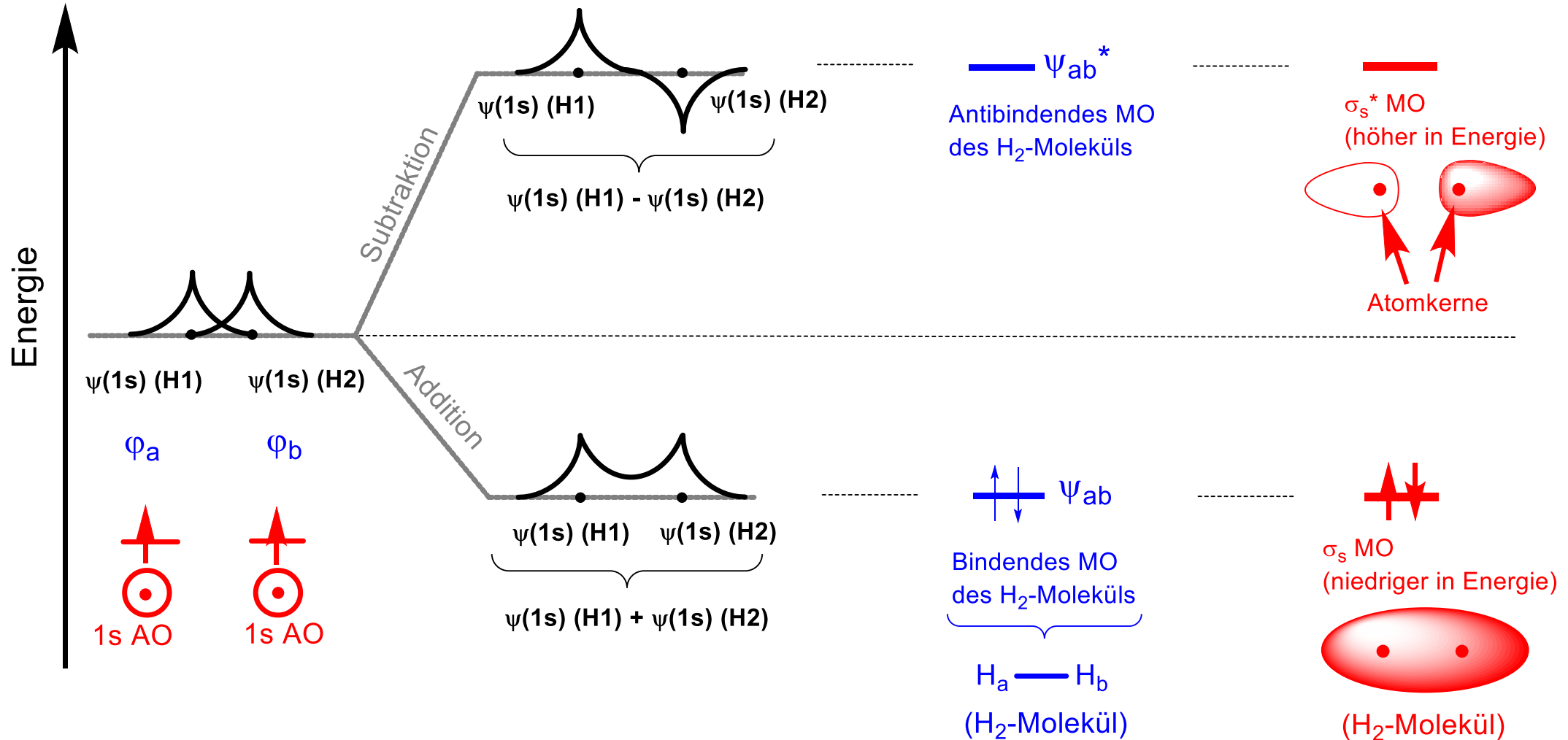


Ein Vergleich dreier bildlicher Darstellungen der Bildung des H₂-Moleküls

Bildliche Darstellung Nr. 1

Bildliche Darstellung Nr. 2

Bildliche Darstellung Nr. 3



Wieso ist ΔE größer als ΔE ?

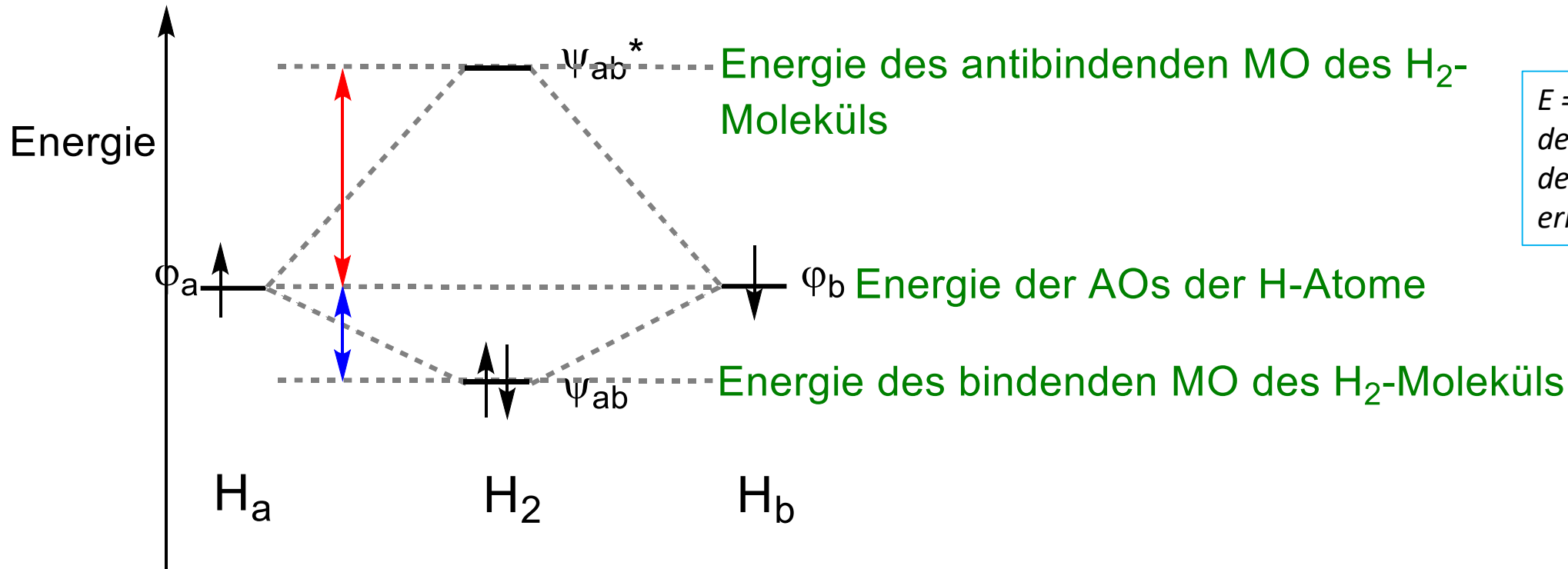
Wieso ist ΔE größer als ΔE ?

Schlechte Skizze ? Bedeutungslos ? Ausnahme ?

➤ wegen Überlappungsintegral S

$$E = \frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm S}$$

nur wenn $S = 0$,
ist $\Delta E = \Delta E$



E = Energiewert,
der durch Lösung
der Schrödinger-Gleichung
erhalten wurde.

Das Überlappungsintegral S

- Elektron-Elektron-Wechselwirkungen treten auf
- können nur mit der „Sprache“ der Quantenmechanik beschrieben werden

Austauschintegral β : resultiert aus der Antisymmetrieforderung für die Wellenfunktion → math. Beschreibung → klassisch nicht interpretierbar

Coulombintegral α : Abstoßung von Elektronen

$$\alpha = \int \varphi_A^* \underline{H} \varphi_A d\tau$$

Coulomb-Integral

$$\beta = \int \varphi_A^* \underline{H} \varphi_B d\tau$$

Austausch-oder
Resonanz- Integral

$$S = \int \varphi_A^* \varphi_B d\tau$$

Überlappungs-Integral

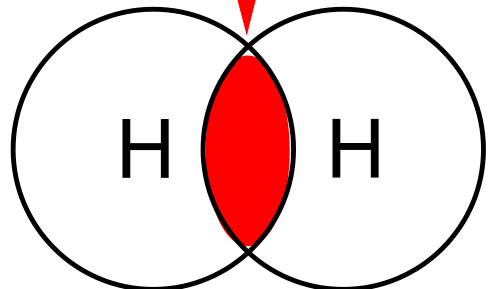
Energie eines MOs

$$E = \frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm S}$$

Coulombintegral

Austauschintegral

S (Überlappungsintegral)



Configuration Interaction

Mathematische Beschreibungen:

- mögliche Elektronenzustände können mittels verschiedener Methoden berechnet werden.
- „Verteilung“ und „Zuteilung“ der Elektronen über das Molekül bzw. zu den Bindungspartnern wird unterschiedlich berechnet

$$\psi^{\text{VB}} = \varphi_{\text{A}}(1) \varphi_{\text{B}}(2) + \varphi_{\text{B}}(1) \varphi_{\text{A}}(2) + \underbrace{\lambda [\varphi_{\text{A}}(1) \varphi_{\text{A}}(2) + \varphi_{\text{B}}(1) \varphi_{\text{B}}(2)]}_{\text{ionische Resonanz}}$$

$$\psi^{\text{MO}} = (\varphi_{\text{A}} + \varphi_{\text{B}})^1 \cdot (\varphi_{\text{A}} + \varphi_{\text{B}})^1 \quad \text{ohne CI}$$

$$= \varphi_{\text{A}} \varphi_{\text{B}} + \varphi_{\text{B}} \varphi_{\text{A}} + \underbrace{\varphi_{\text{A}} \varphi_{\text{A}} + \varphi_{\text{B}} \varphi_{\text{B}}}$$

berücksichtigt nicht genügend e^- – Korrelation
 $\Rightarrow$ "falsche Dissoziation"
 VB überschätzt e^- – Korrelation

$$\psi^{\text{MO, CI}} = (\varphi_{\text{A}} + \varphi_{\text{B}})^1 (\varphi_{\text{A}} + \varphi_{\text{B}})^1 + k [(\varphi_{\text{A}} - \varphi_{\text{B}})^1 \cdot (\varphi_{\text{A}} - \varphi_{\text{B}})^1]$$

$$= \psi_{\text{AB}}^{\text{b}}(1) \cdot \psi_{\text{AB}}^{\text{b}}(2) + k [\psi_{\text{AB}}^{\text{a}}(1) \cdot \psi_{\text{AB}}^{\text{a}}(2)]$$

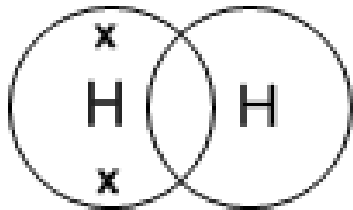
$$= (\psi_{\text{AB}}^{\text{b}})^2 + k (\psi_{\text{AB}}^{\text{a}})^2$$

Configuration Interaction

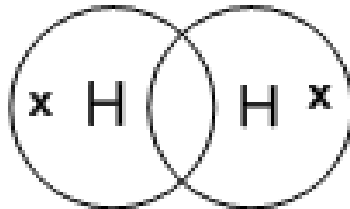
$$\psi^{\text{MO}} = [(\phi_a + \phi_b) \times (\phi_a + \phi_b)]$$

$$= \phi_a^2 + 2\phi_a\phi_b + \phi_b^2$$

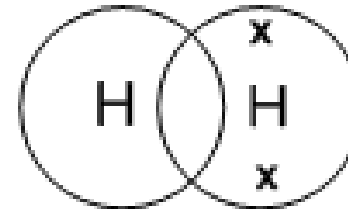
entspricht ionischer Struktur in der beide e^- am H_a lokalisiert sind



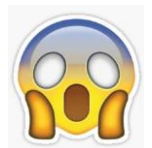
entspricht kovalenter Struktur in der ein e^- an jedem H-Atom lokalisiert ist



entspricht ionischer Struktur in der beide e^- am H_b lokalisiert sind

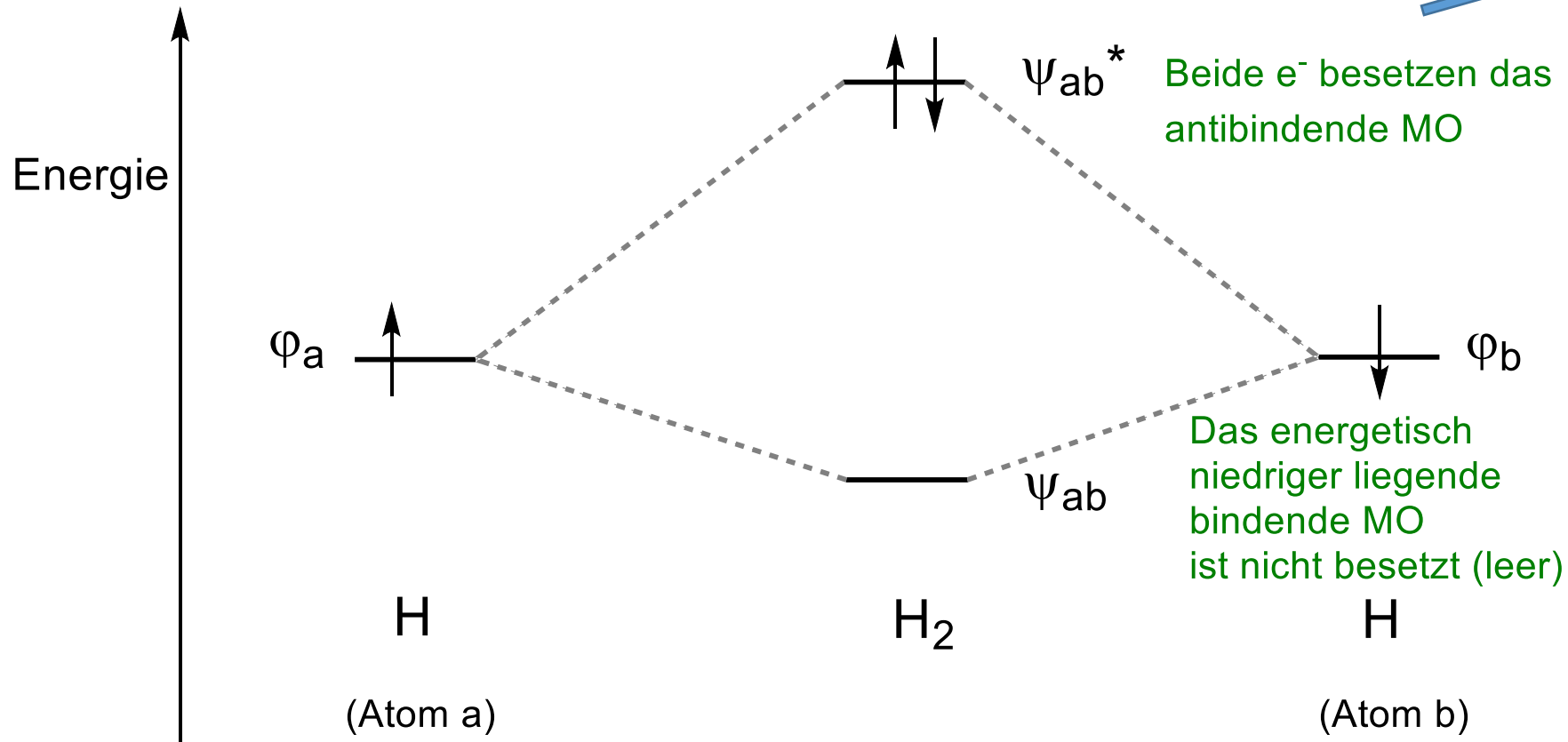


Dies würde bedeuten, dass 50% der ψ^{MO} Wellenfunktion einer ionischen Beschreibung entspricht !!??



Configuration Interaction

Aber was ist Configuration Interaction (CI) : $\psi^{\text{MO,CI}}$?

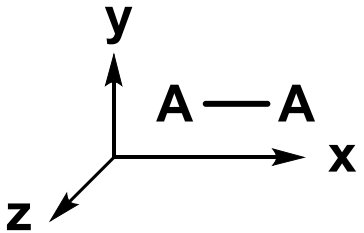


Dieser Zustand muss in der Berechnung auch berücksichtigt werden.

Ohne Berücksichtigung der "Configuration Interaction" wäre die MO-Beschreibung des H_2 -Moleküls "zu ionisch"

→ CI wichtig für die Beschreibung des H_2 -Moleküls

Wie können AOs kombinieren, um σ MOs zu bilden?



Diatomares Molekül, das entlang der x-Achse liegt $\rightarrow \sigma$ -Symmetrie

Addition

AO

+

AO



MO

(i)

s

+

s



σ_s



oder



(ii)

s

+

p_x



σ



oder



(iii)

p_x

+

p_x



σ_p



oder

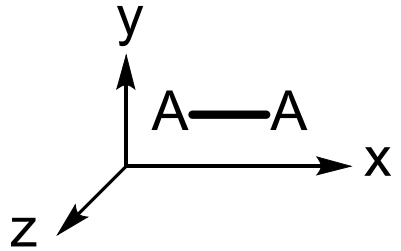


„Hantelteil“ schwarz und weiß bedeutet: unterschiedliche Vorzeichen des Orbitalteils + oder –

$\rightarrow$ Kombination gleicher Vorzeichen bedeutet Addition und somit Bildung eines bindenden MOs

$\rightarrow$ Kombination ungleicher Vorzeichen bedeutet Subtraktion und somit Bildung eines antibindenden MOs

Wie können AOs kombinieren, um π MOs zu bilden?



Diatomares Molekül, das entlang der x-Achse liegt $\rightarrow \pi$ -Symmetrie

AO

+

AO



MO

(iv)

p_y

+

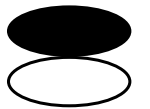
p_y



π_y



oder



(v)

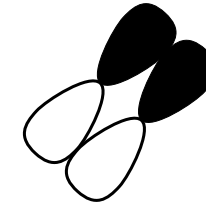
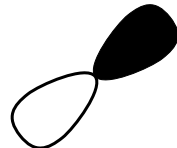
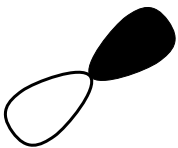
p_z

+

p_z



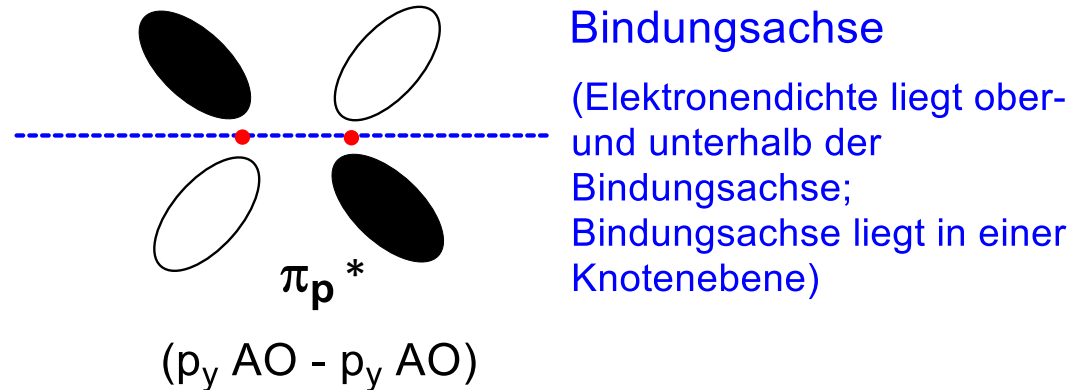
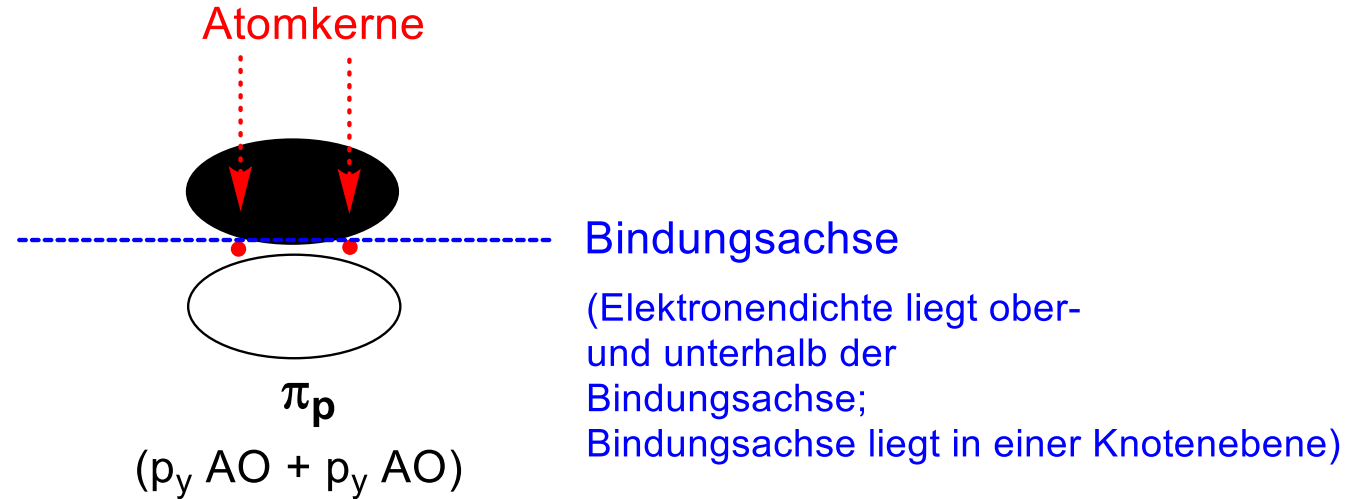
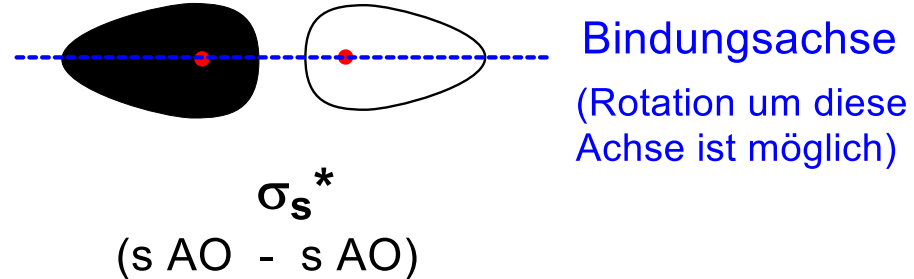
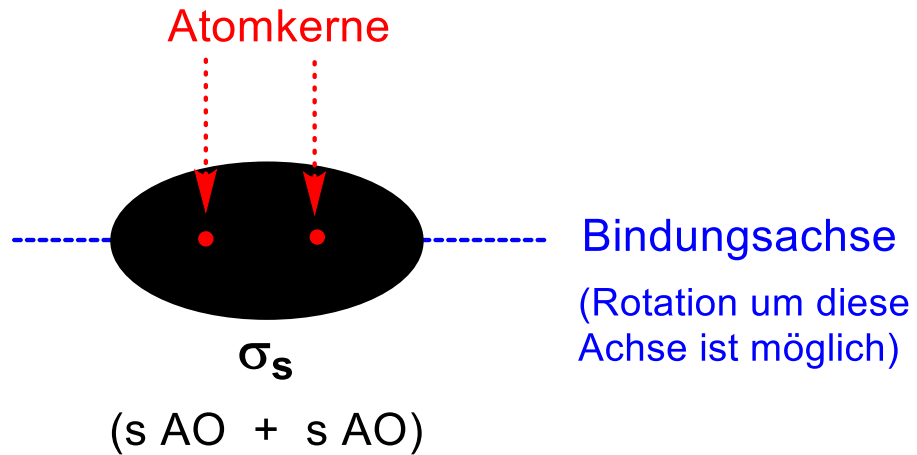
π_z



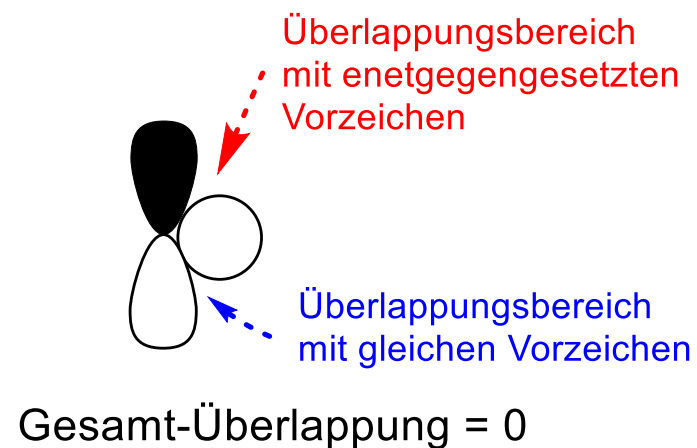
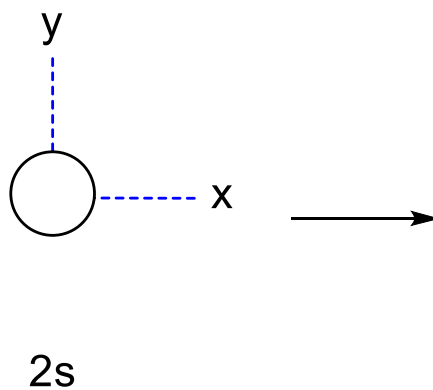
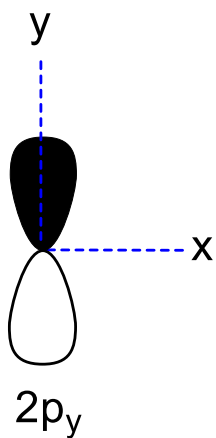
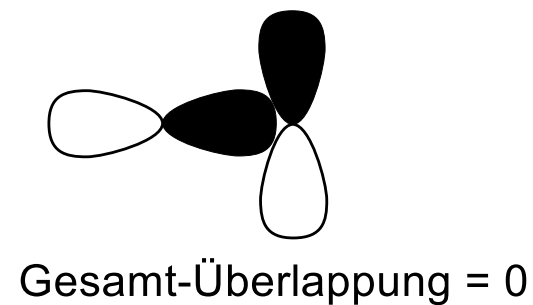
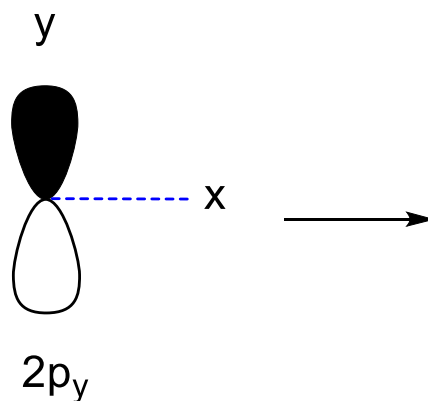
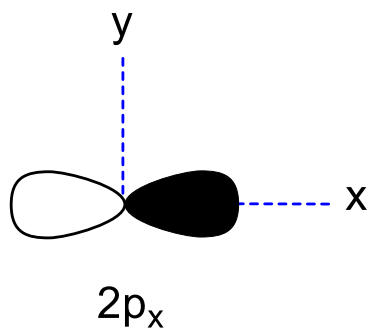
oder



Der Unterschied zwischen σ - und π -MOs

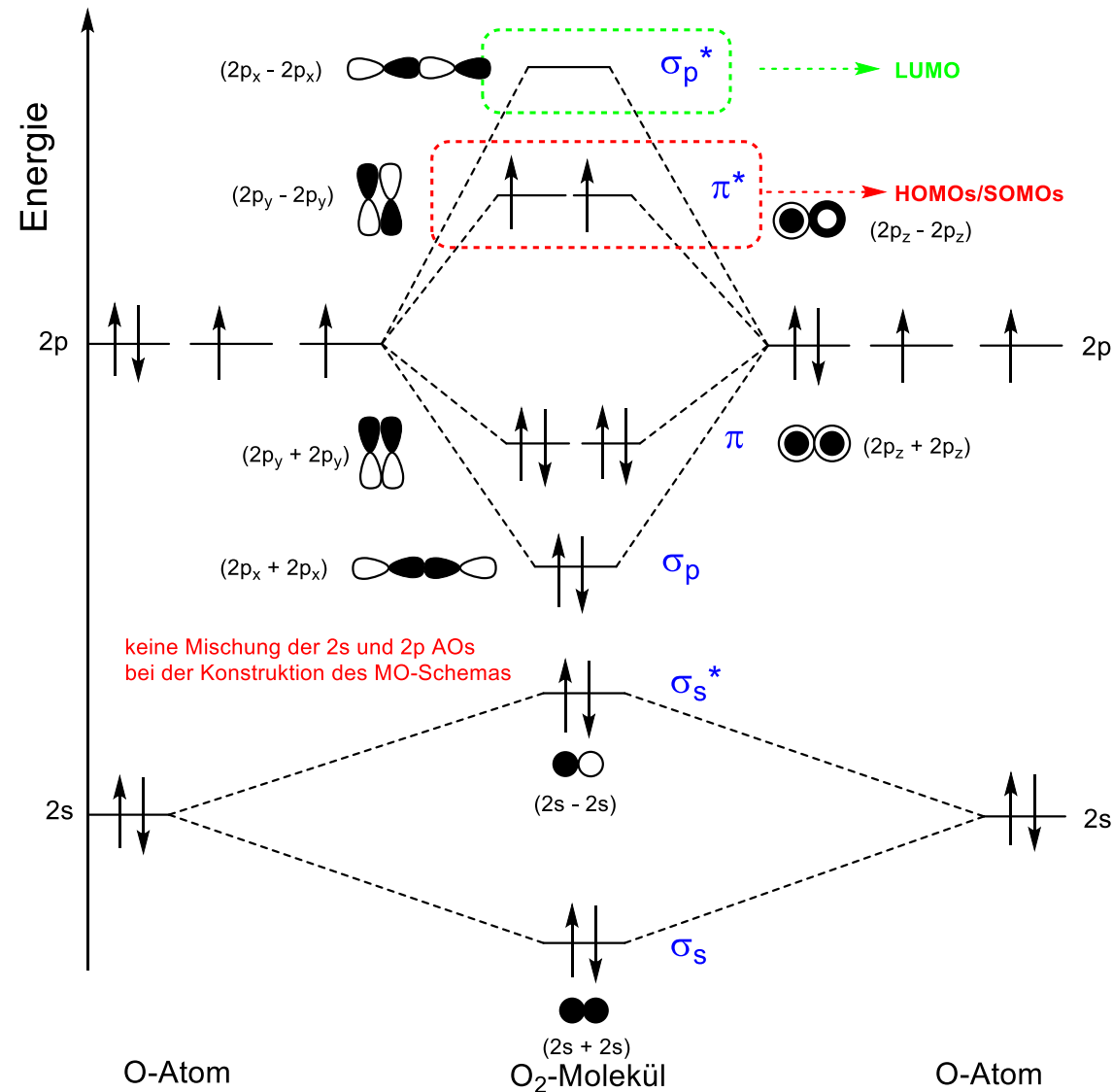


Wie entstehen nichtbindende MOs?

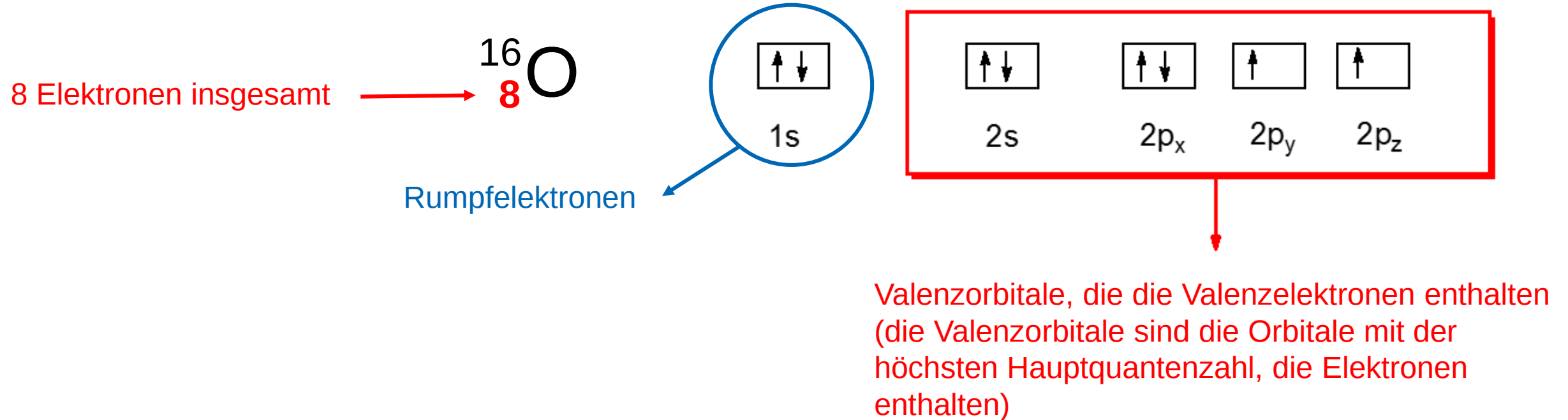


Das MO-Schema des O₂-Moleküls

1. Beispiel: O₂



Valenzelektronen und Rumpfelektronen



$$\text{Bindungsordnung} = \frac{\text{Zahl der e}^- \text{ in bindenden MOs} - \text{Zahl der e}^- \text{ in antibindenden MOs}}{\text{Gesamtzahl der benötigten e}^-, \text{ um die Atome (die miteinander verbunden sein sollen) durch Einfachbindungen zu verbinden}}$$

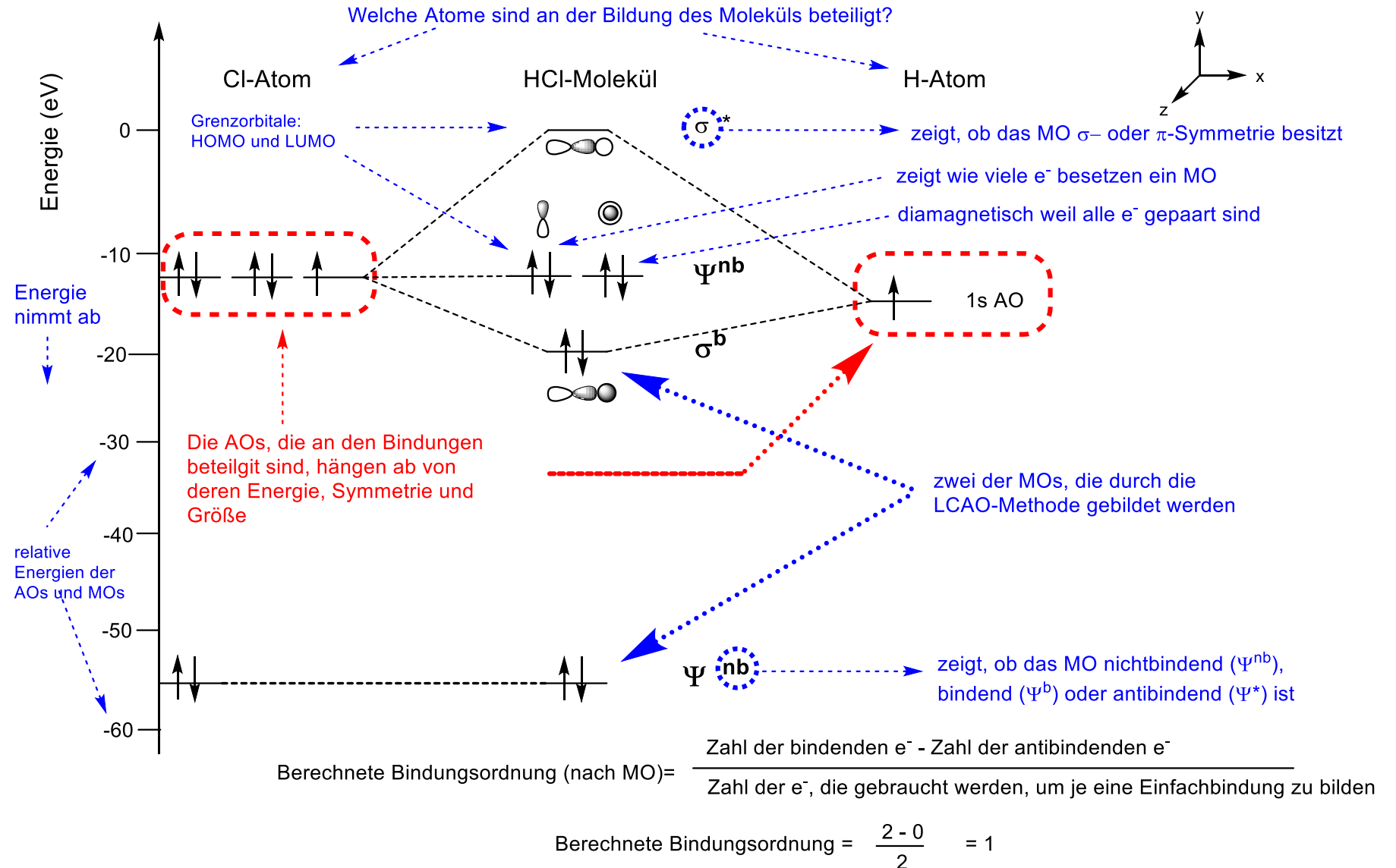
Welche Informationen sehen wir in einem MO-Schema?

2. Beispiel: HCl

LCAO: linear combination of atomic orbitals

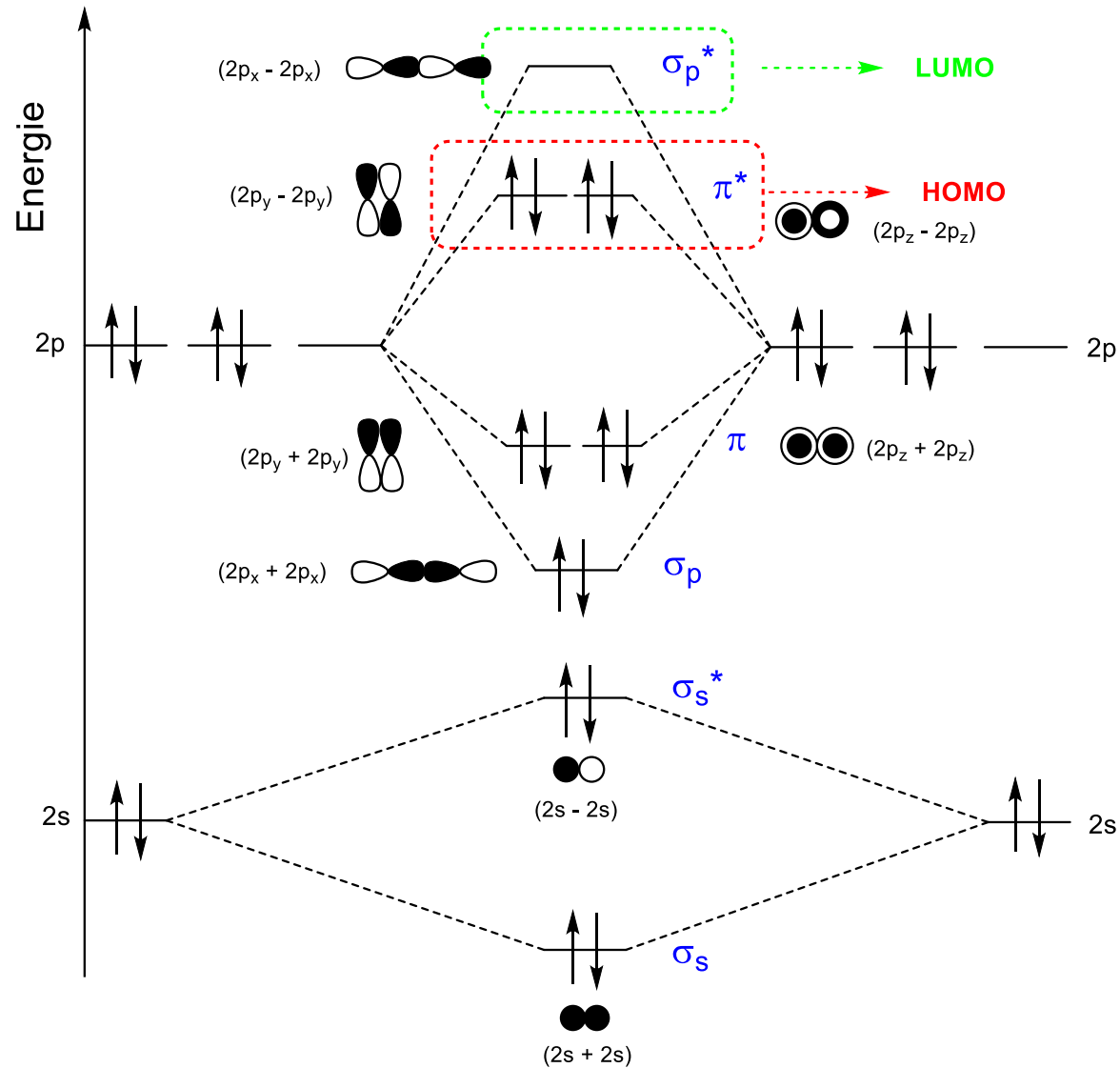
HOMO: highest occupied molecular orbital

LUMO: lowest unoccupied molecular orbital

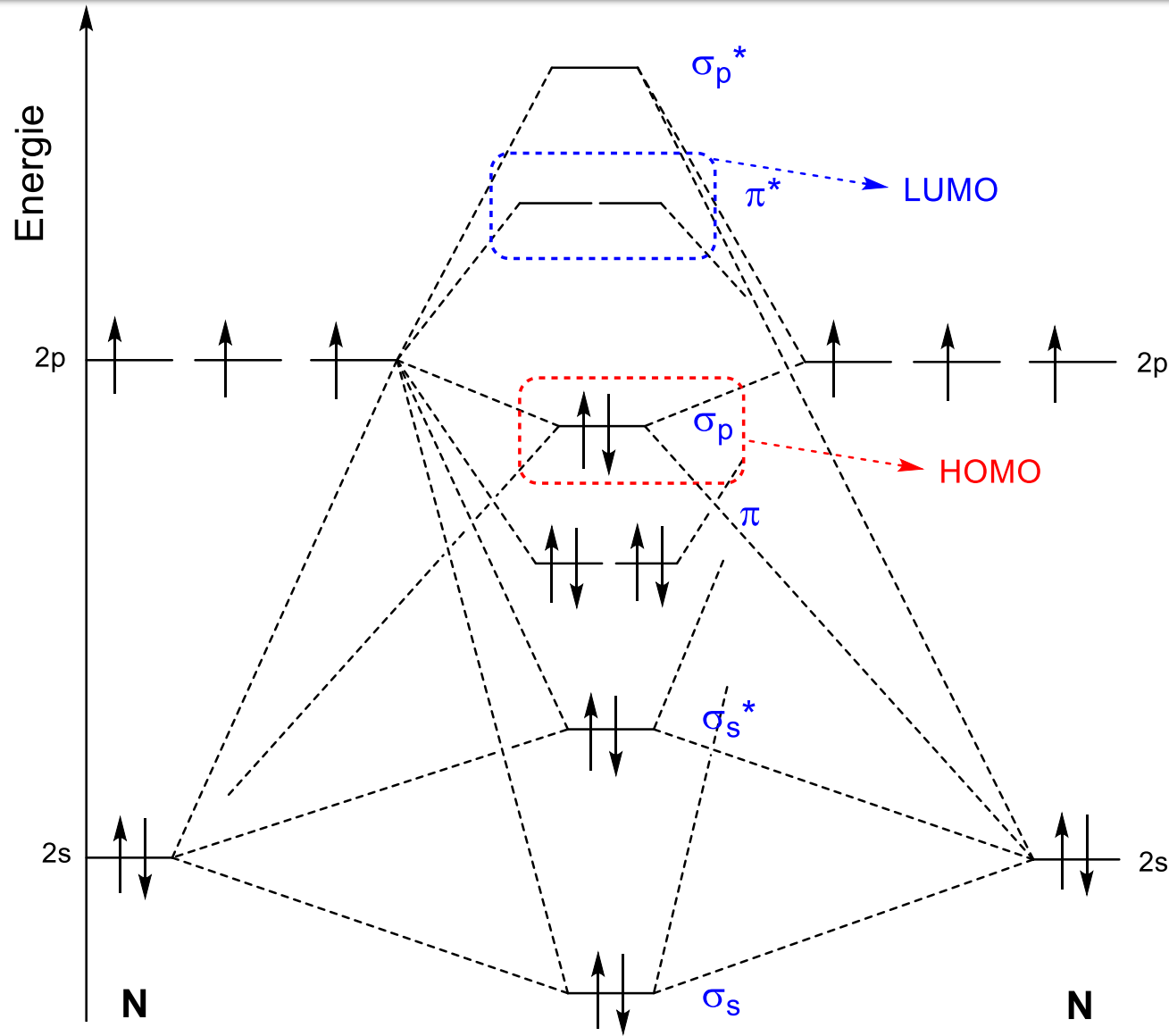


Das MO-Schema des F_2 -Moleküls

3. Beispiel: F_2



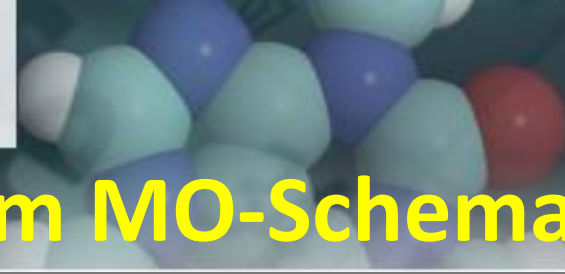
Das MO-Schema des N₂-Moleküls



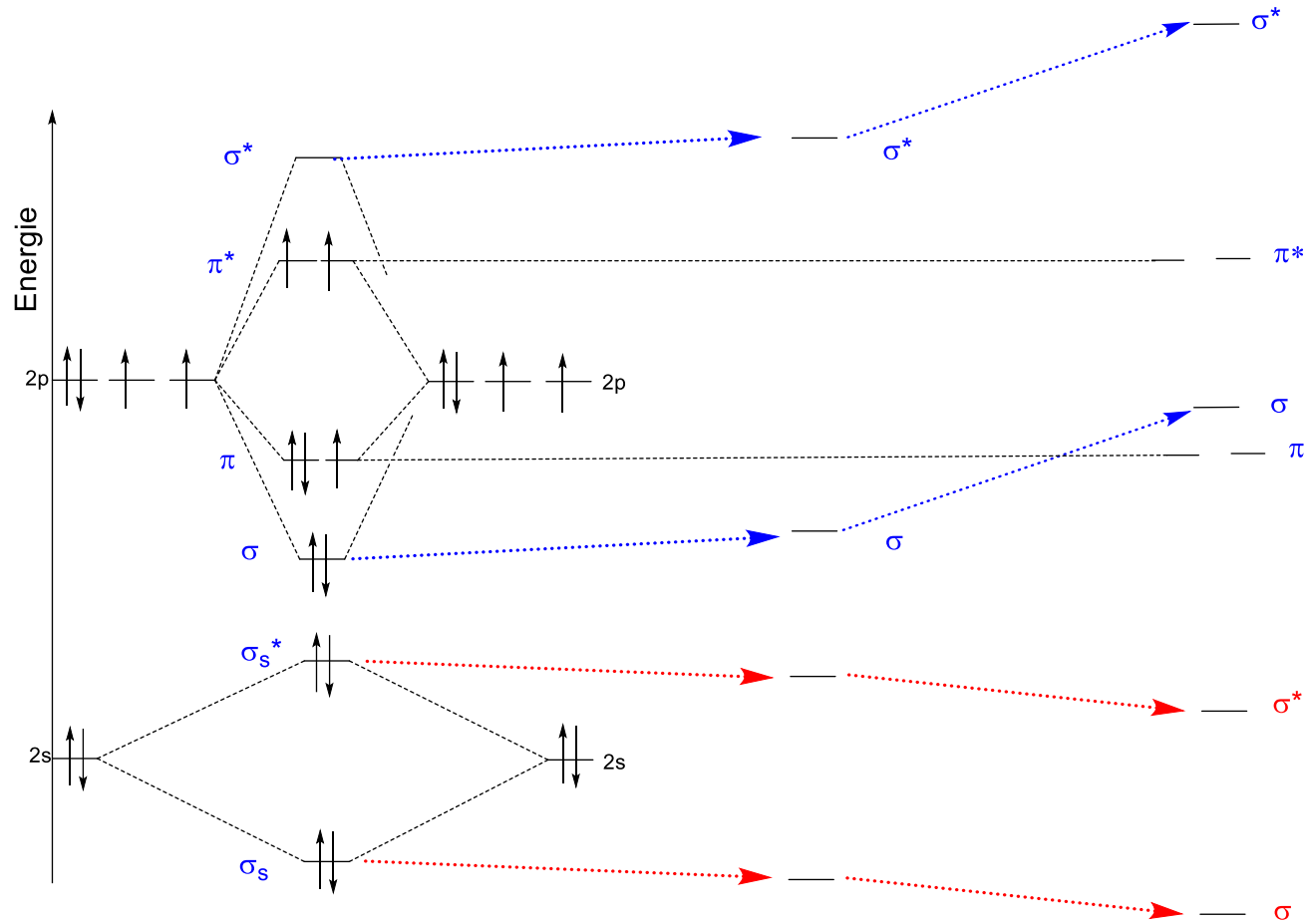
4. Beispiel: N₂

Welche MOs sind von dem s/p-Mischen der AOs betroffen ?

- * Alle σ MOs weisen s- und p-AO Beiträge auf, aber nicht die π -MOs.
- * Die π -MOs sind nur aus p-AOs aufgebaut



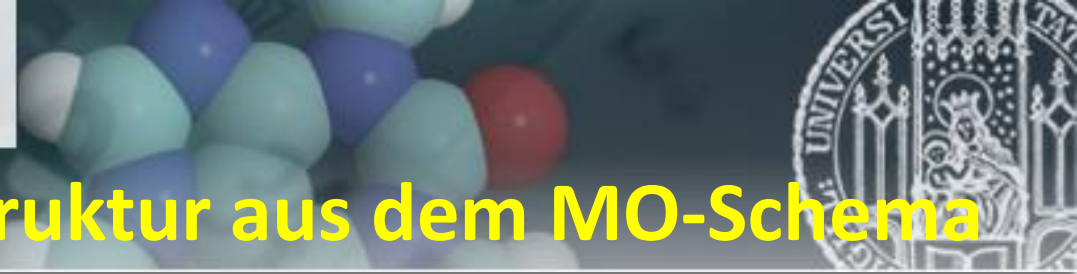
Die Mischung der s- und p-AOs in dem MO-Schema von N₂



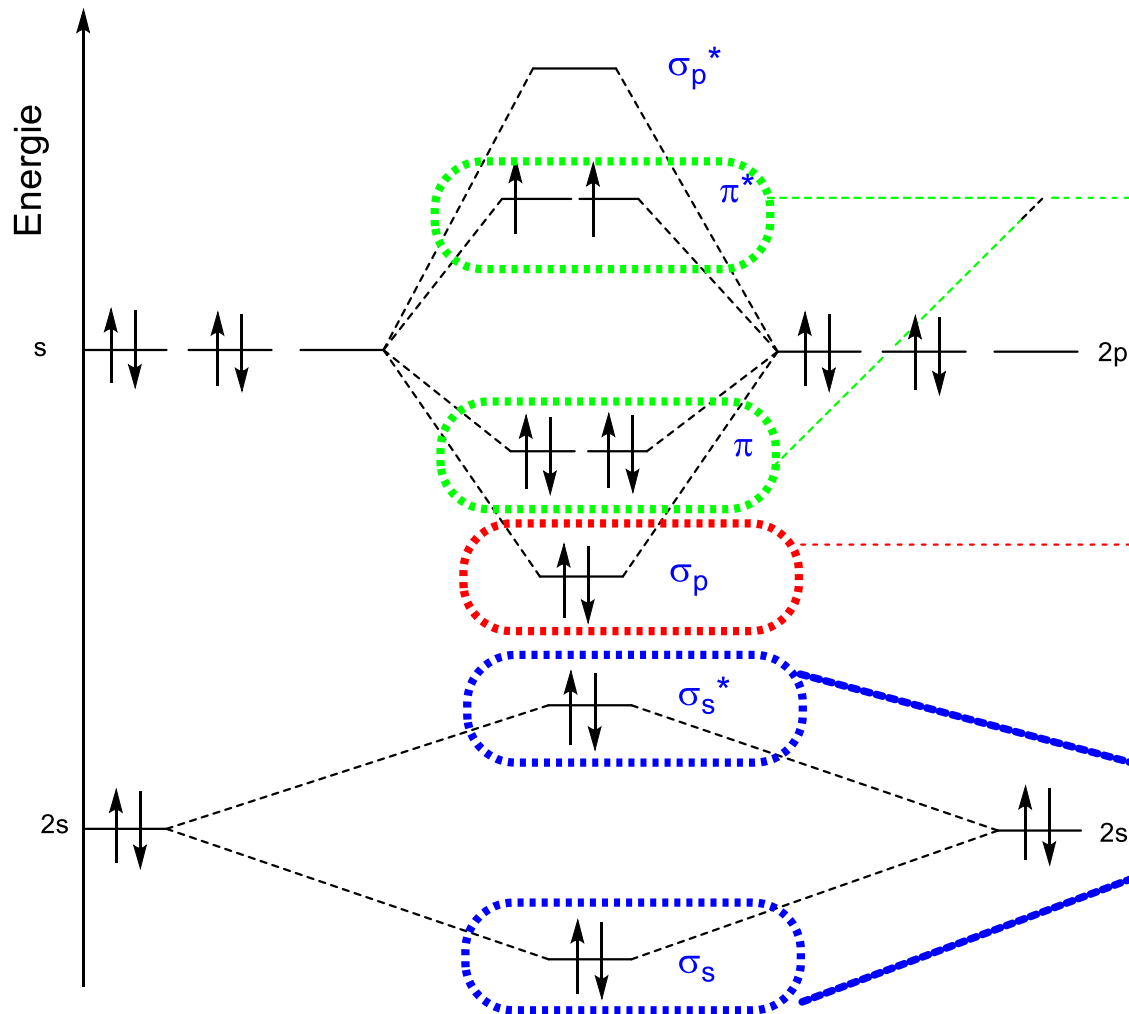
kein s/p-Mischen der AOs,
nur reine Überlappung von
entweder 2s oder 2p AOs

O₂ MO-Schema: fast
'reine' Überlappung der
2s oder 2p AOs

N₂ MO-Schema :
Mischung der 2s und 2p AOs;
keine 'reine' s und s bzw. p und p
Überlappung

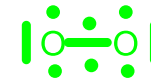


Herleiten der O_2 Grundzustands-Lewis-Struktur aus dem MO-Schema



Schritt 3

Beide π_p MOs sind jeweils durch 2 e^- mit entgegengesetztem Spin besetzt, aber die entsprechenden π_p^* MOs sind mit nur jeweils 1 e^- besetzt. Deswegen ist nur 1 e^- pro π_p MO ein bindendes e^- und das andere e^- in dem π_p MO ist das Gegenstück zu dem e^- mit gleichem Spin, welches das π_p^* MO besetzt. Hieraus resultieren zwei nichtbindende e^- , aber sie sind kein nichtbindendes Elektronenpaar, weil sie zwei unterschiedliche MOs besetzen und gleichen Spin haben.



Schritt 2

Ein vollbesetztes σ_p MO (enthält 2 e^- mit gegengesetzten Spins); Weil es kein vollbesetztes σ_p^* MO als Gegenstück gibt, entspricht dieses e^- Paar einer σ -Bindung.



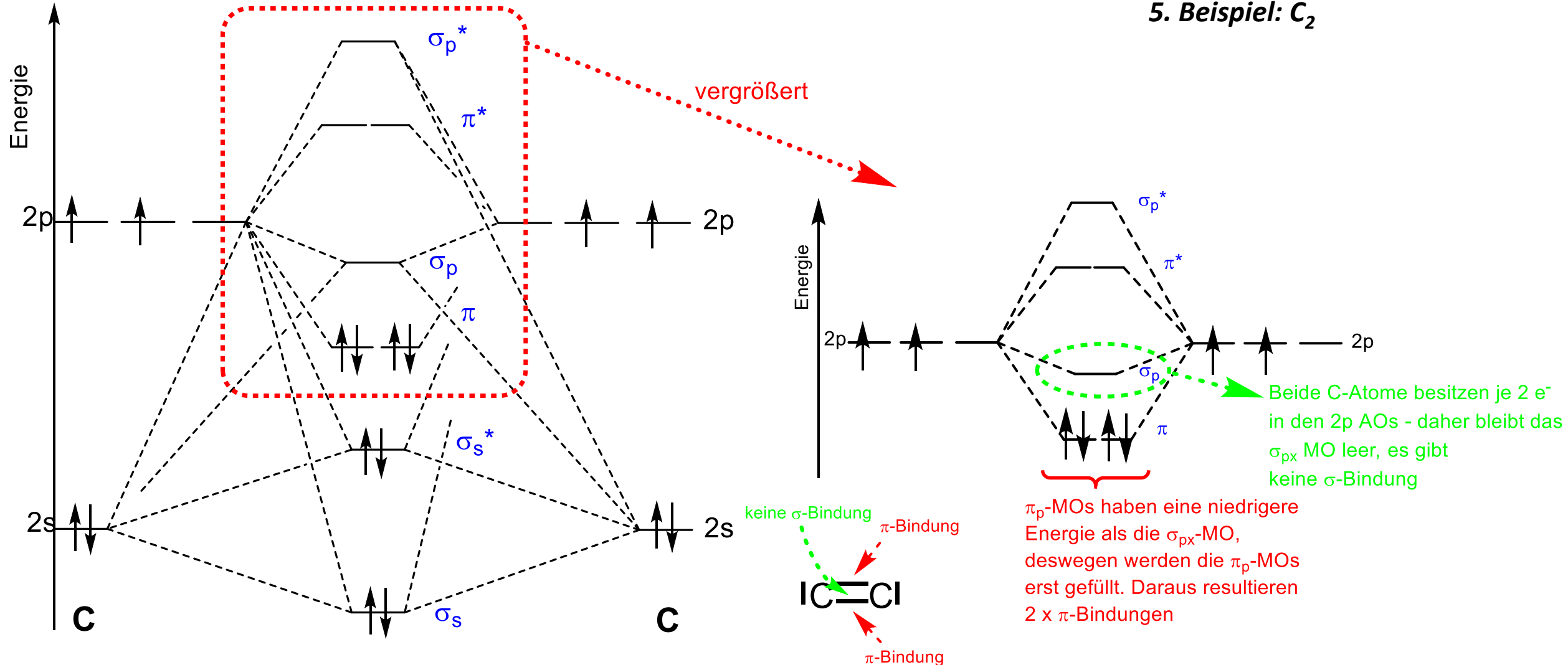
Schritt 1

2 e^- in σ_s (vollbesetzt) und 2 e^- in σ_s^* (vollbesetzt) entsprechen zwei nichtbindenden Elektronenpaaren (freie Elektronenpaare). Ein freies σ -Elektronenpaar pro Atom



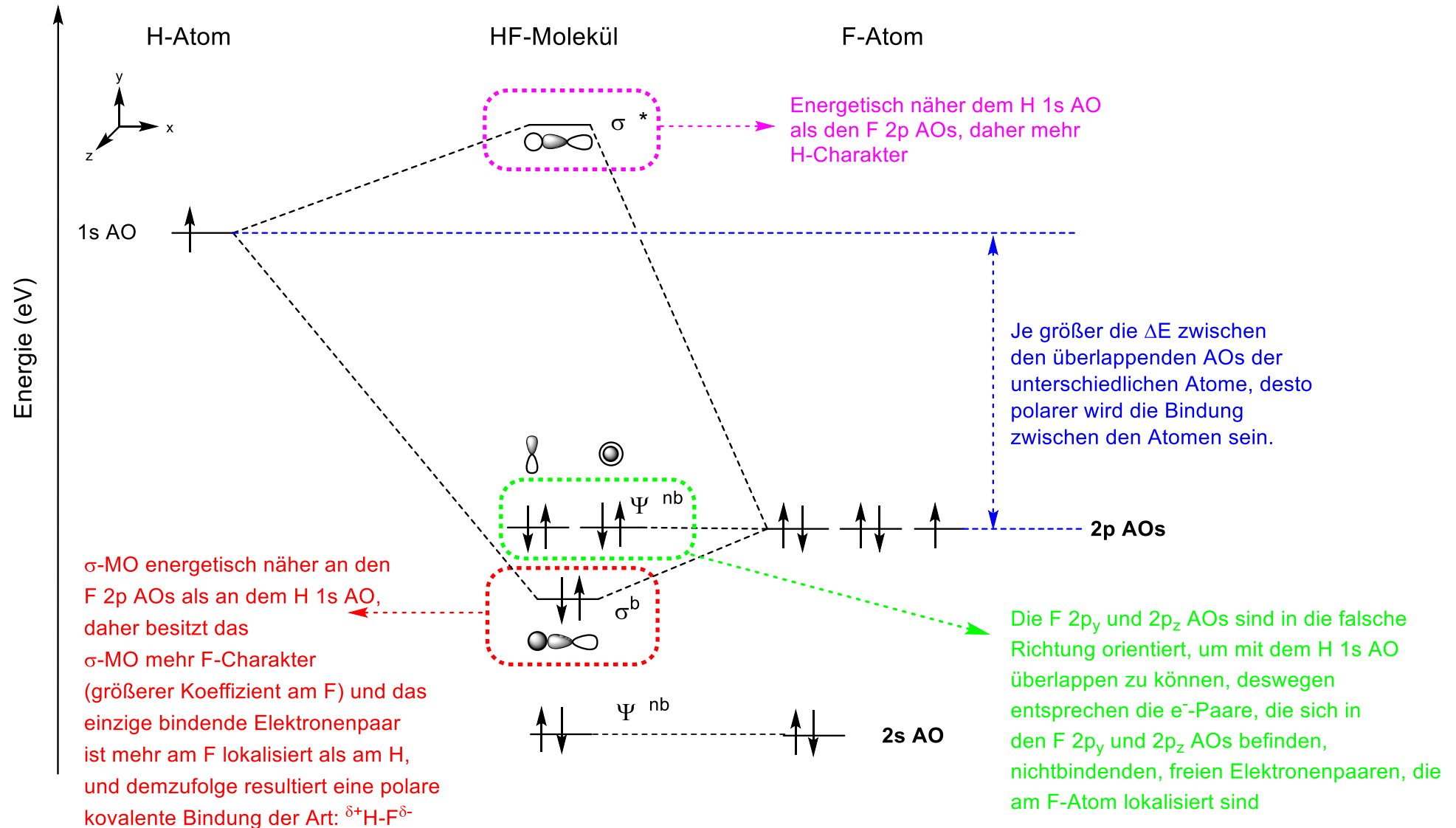
Das C_2 -Molekül: Ein Diatom mit zwei π -Bindungen und keiner σ -Bindung

5. Beispiel: C_2



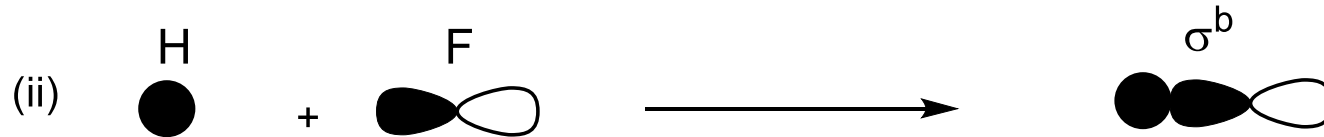
Das MO-Schema des HF-Moleküls

6. Beispiel: HF



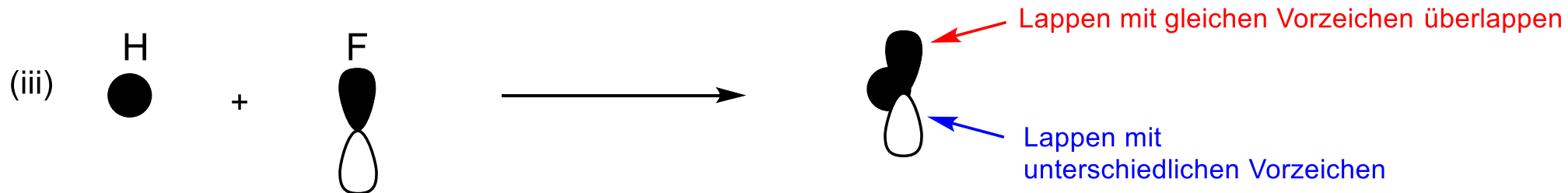
Wieso gibt es nichtbindende Kombinationen im HF-Molekül?

- (i) Keine Überlappung zwischen den H 1s und F 2s AOs aufgrund des Unterschiedes der Energie dieser beiden AOs, der zu groß ist für eine effektive Überlappung.



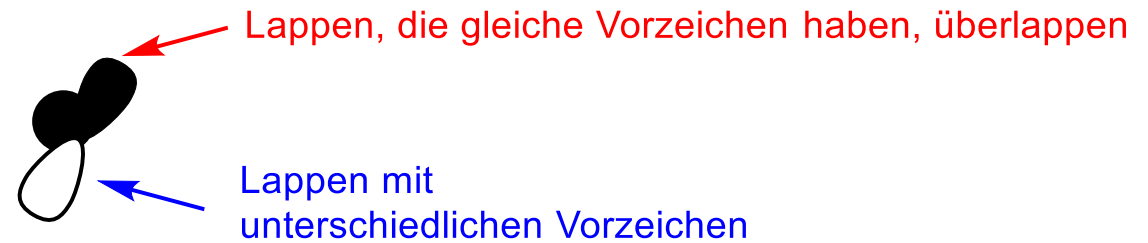
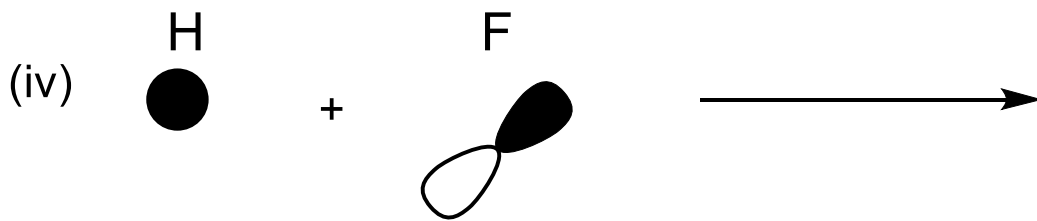
Das F $2p_x$ AO besitzt die richtige Symmetrie, um mit dem H 1s AO überlappen zu können

Nur Lappen mit gleichen Vorzeichen überlappen.
Die Bindungselektronendichte liegt entlang der H-F-Bindungsachse, daher σ^b

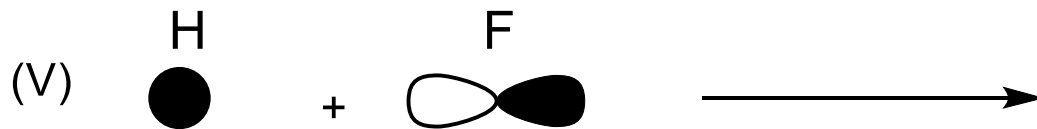


Die Größe des Überlappungsbereiches von Lappen mit den gleichen Vorzeichen ist gleich der Größe des Überlappungsbereiches von Lappen mit entgegengesetzten Vorzeichen und deswegen entsteht eine Gesamtüberlappung von null - entspricht einer nichtbindenden Kombination.

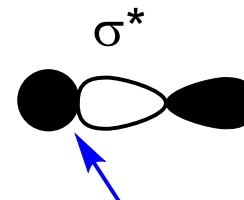
Wieso gibt es nichtbindende Kombinationen im HF-Molekül?



Die Größe des Überlappungsbereiches von Lappen mit gleichem Vorzeichen ist gleich der Größe des Überlappungsbereiches von Lappen mit unterschiedlichem Vorzeichen, und deswegen entsteht eine Gesamtüberlappung von null - entspricht einer nichtbindenden Kombination.



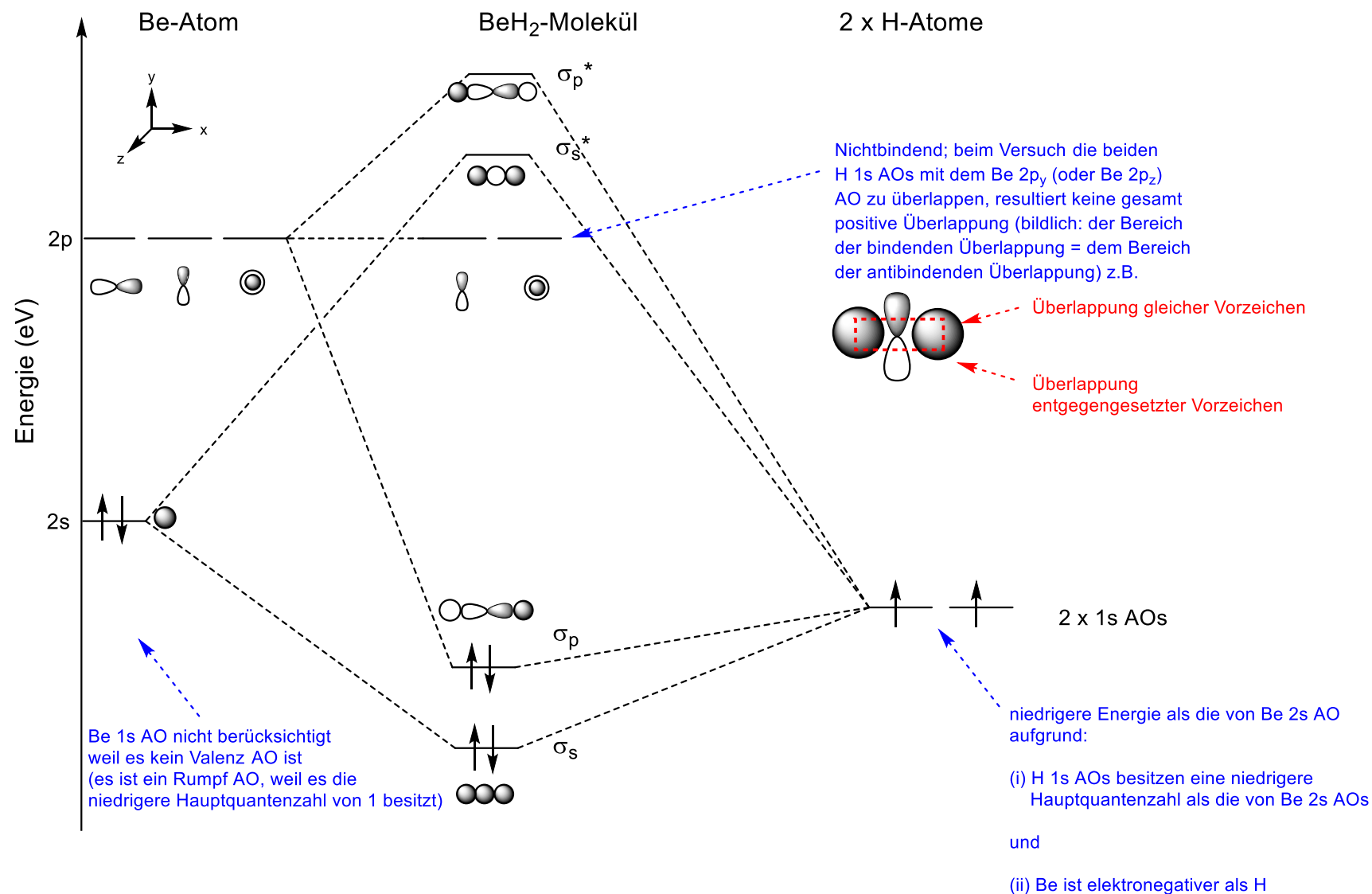
Das F $2p_x$ AO besitzt die richtige Symmetrie, um mit dem 1s AO des H-Atoms überlappen zu können

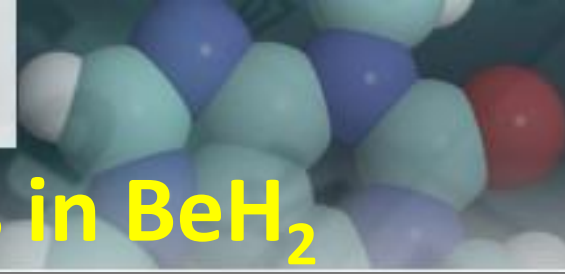


Lappen mit unterschiedlichen Vorzeichen:
keine positive Überlappung

Keine positive Überlappung (nur Lappen mit entgegengesetztem Vorzeichen), daher entspricht dies einem σ^* -MO

Das MO-Schema von BeH_2

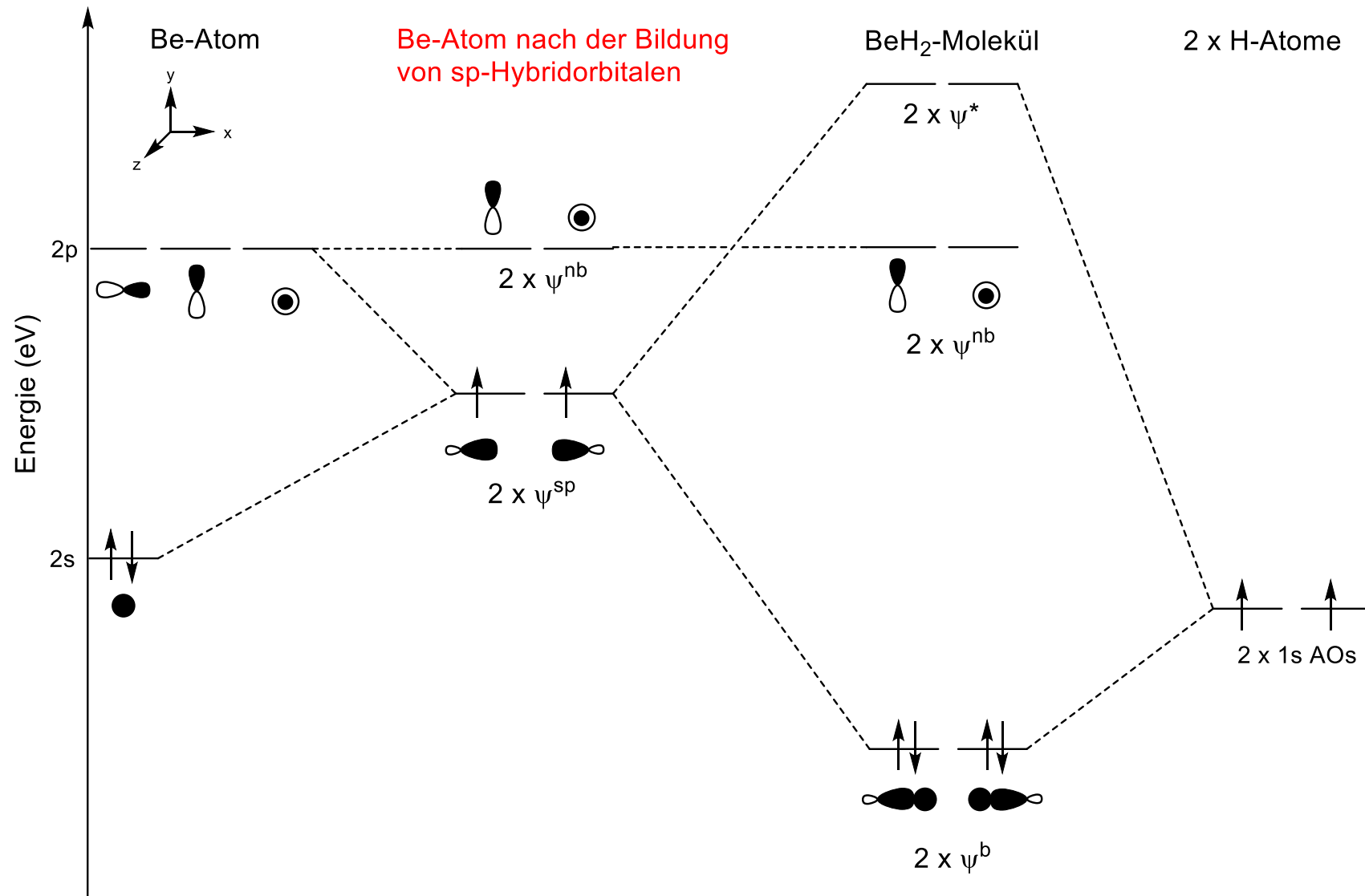




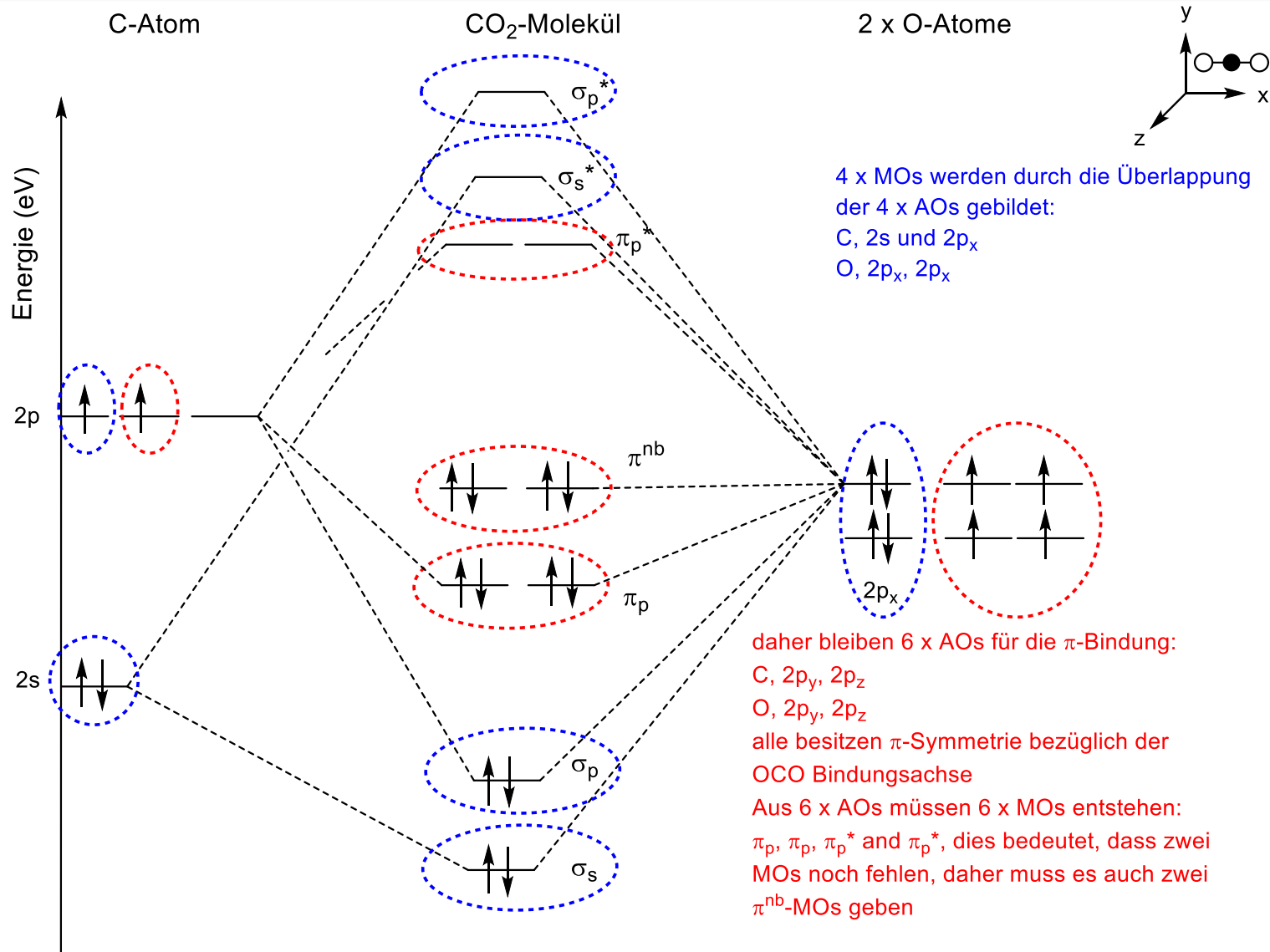
Die Bildung der MOs in BeH₂

AOs			MO	
H-Atom	Be-Atom	H-Atom	BeH ₂ -Molekül	
			σ_s^*	
			σ^*	
			ψ^{nb}	
			ψ^{nb}	
			σ	
			σ_s	

BeH₂ und Hybridisierung



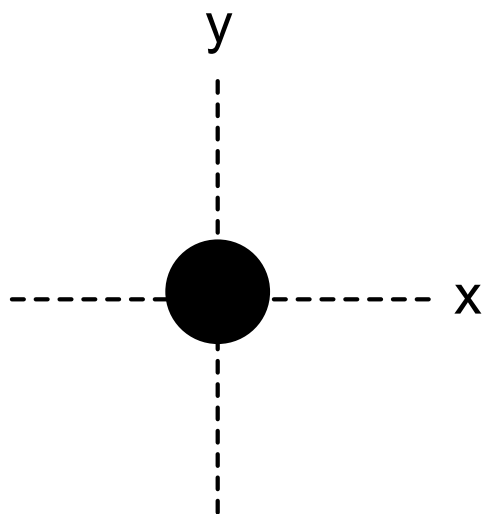
Das MO-Schema des CO₂-Moleküls



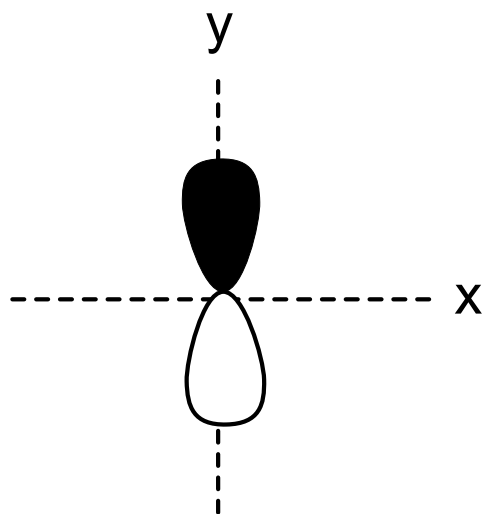
Die Bildung der MOs des CO₂-Moleküls

AOs			MO	Symbol
O Atom	C Atom	O Atom	CO ₂ Molekül	
				σ_p^*
				σ_s^*
				π_{pz}^*
				π_{py}^*
				π_{pz}^{nb}
				π_{py}^{nb}
				π_{pz}
				π_{py}
				σ_p
				σ_s

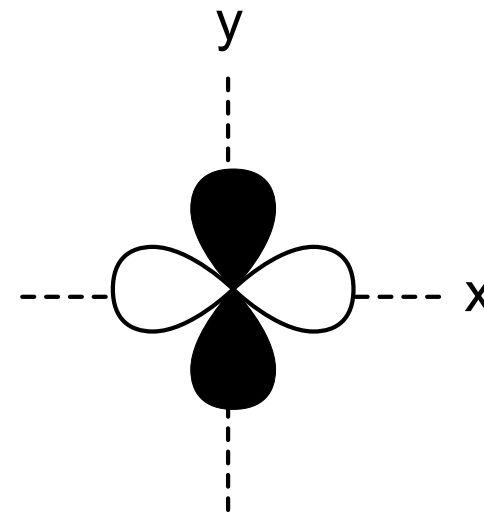
Was sind gerade und ungerade AOs und MOs?



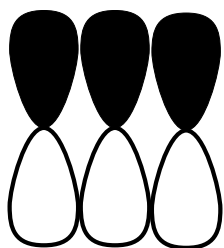
s AO ist gerade (g)



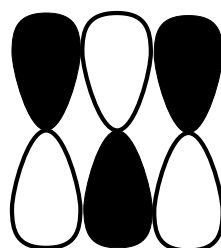
p AO ist ungerade (u)



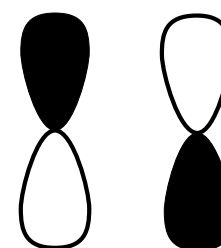
d AO ist gerade (g)



π_y MO ist ungerade (u)

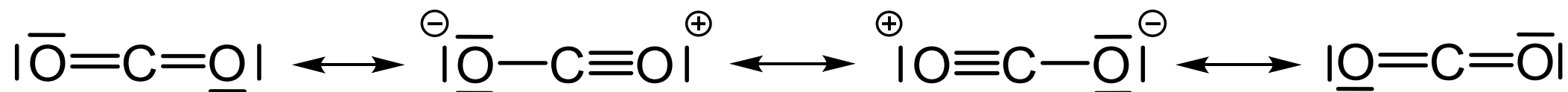
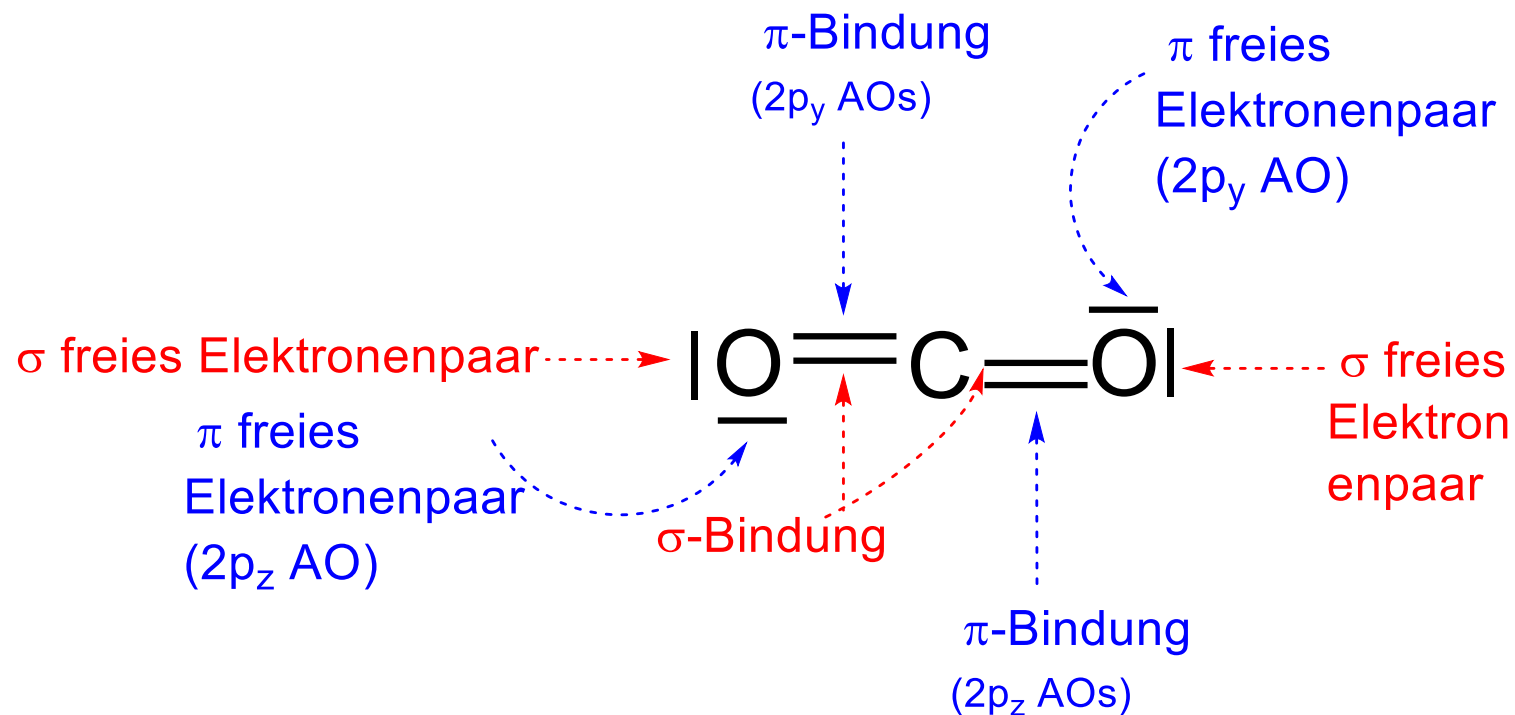


π_y^* MO ist ungerade (u)

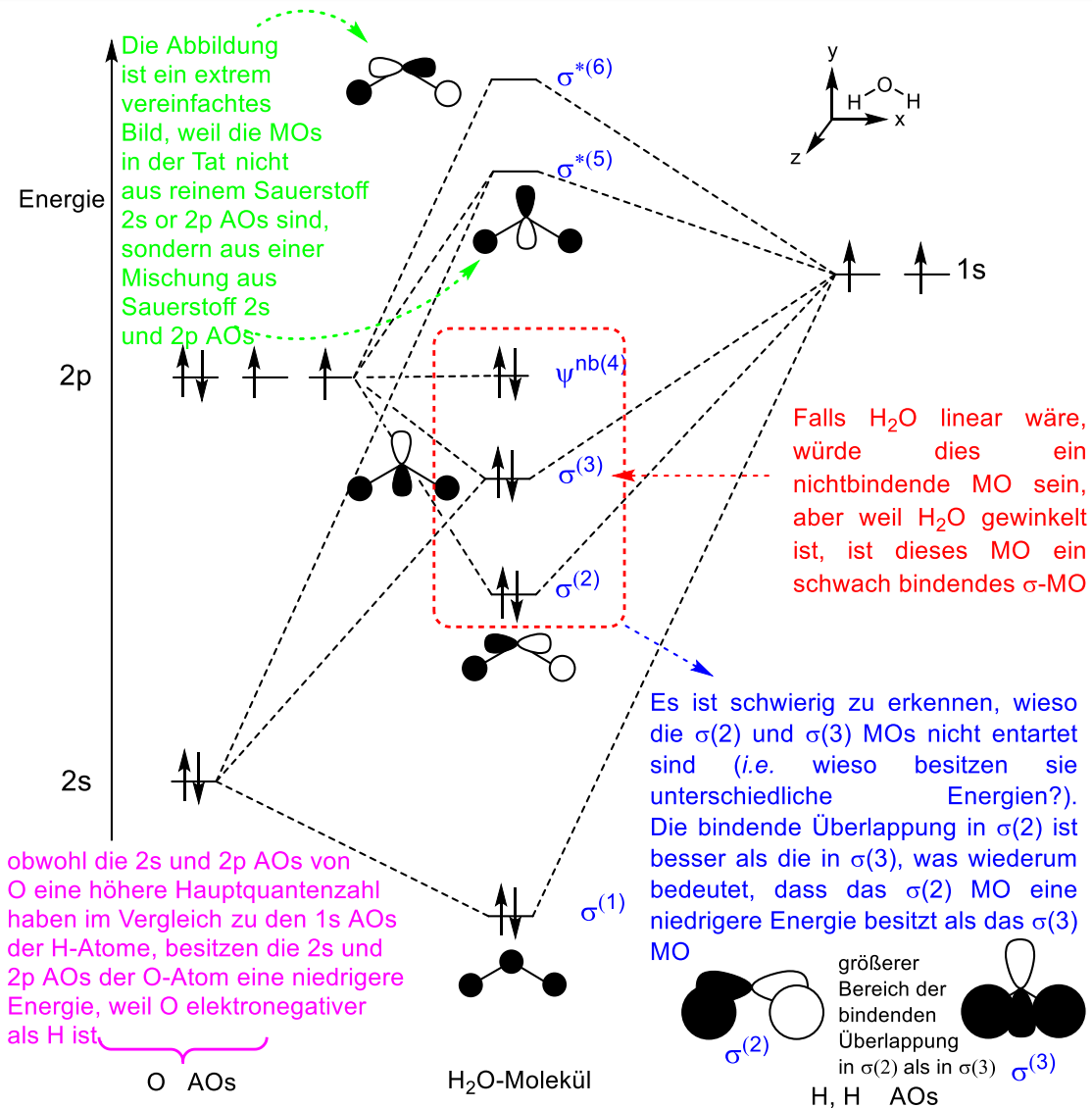


ψ^{nb} MO ist gerade (g)

Resonanzstrukturen des CO₂-Moleküls



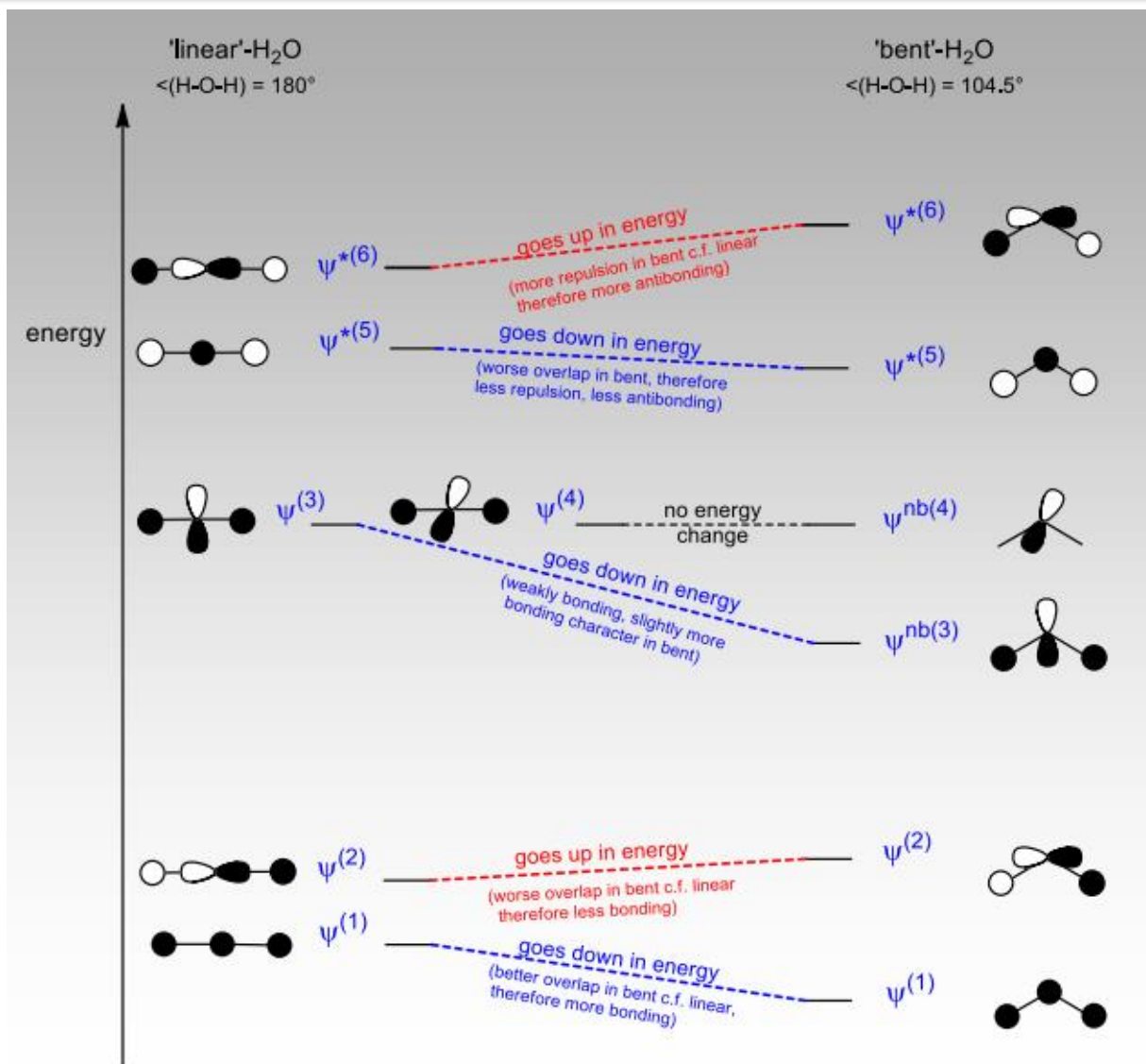
Das MO-Schema von H₂O



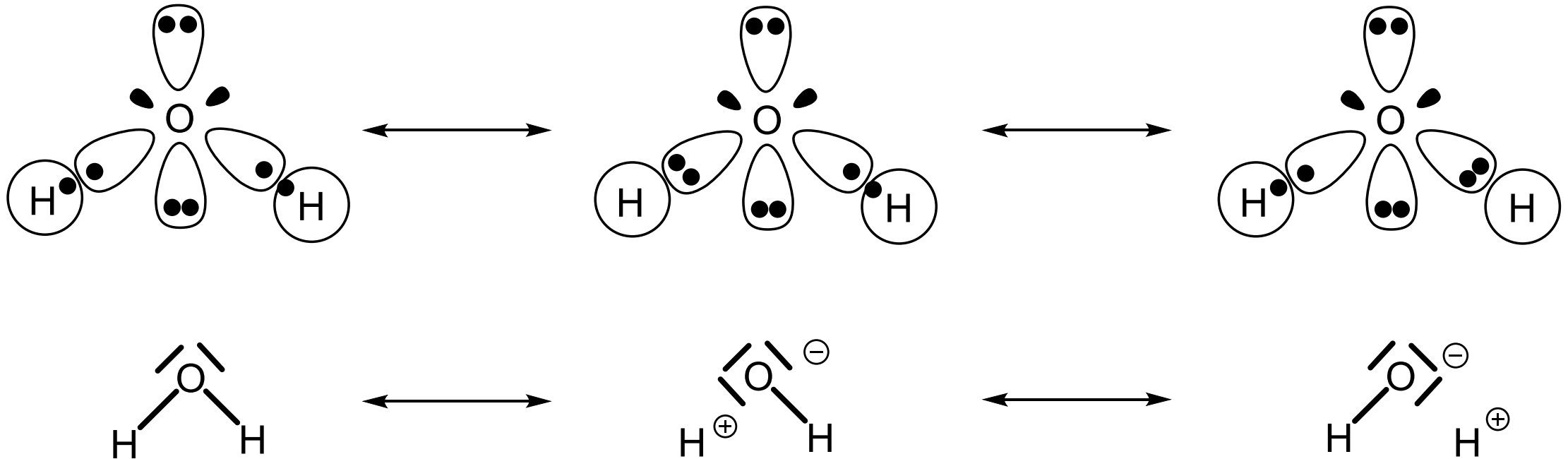
$$\text{Gesamtzahl der beteiligten AOs} = 1s(\text{H}) + 1s(\text{H}) + 2s(\text{O}) + 2p_x(\text{O}) + 2p_y(\text{O}) + 2p_z(\text{O}) = 6 \text{ AOs}$$

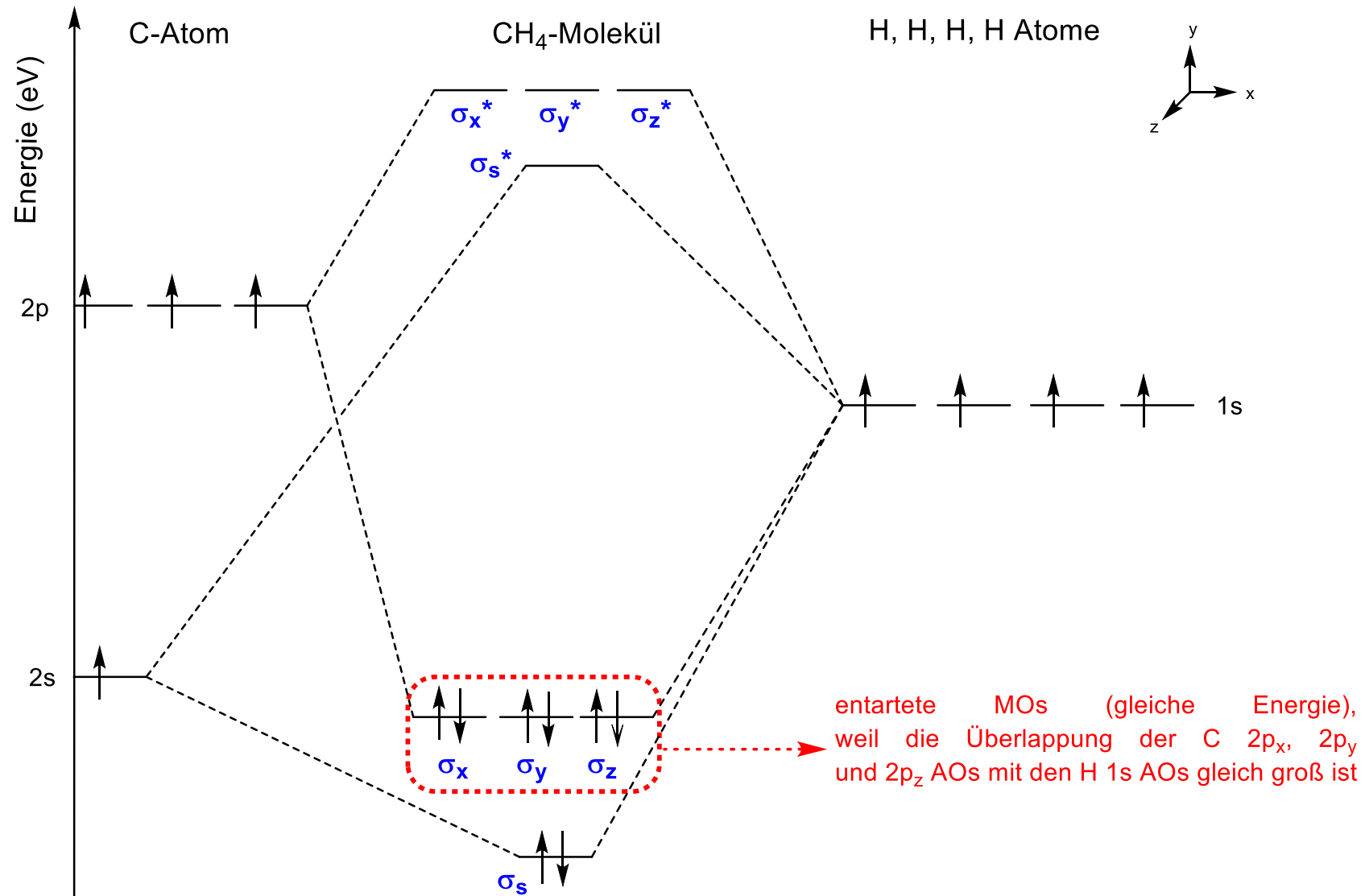
$$\text{Gesamtzahl der gebildeten MOs} = \sigma(1) + \sigma(2) + \sigma(3) + \psi^{\text{nb}}(4) + \sigma^*(5) + \sigma^*(6) = 6 \text{ MOs}$$

Das MO-Schema von H₂O

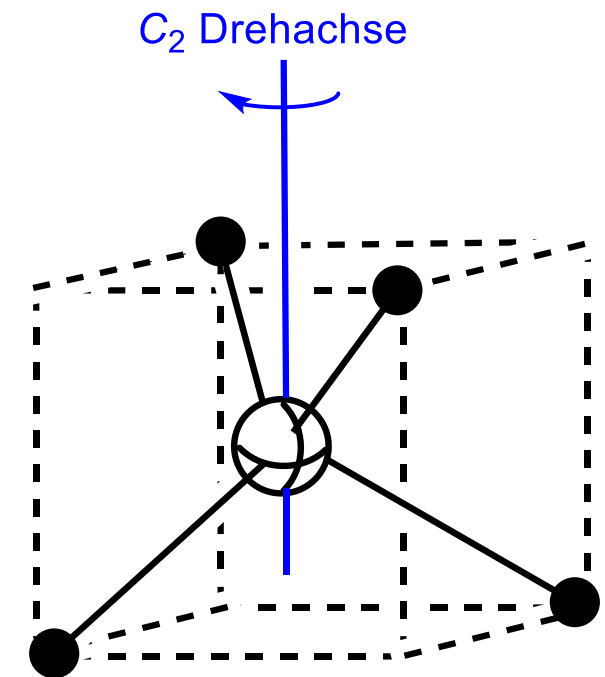
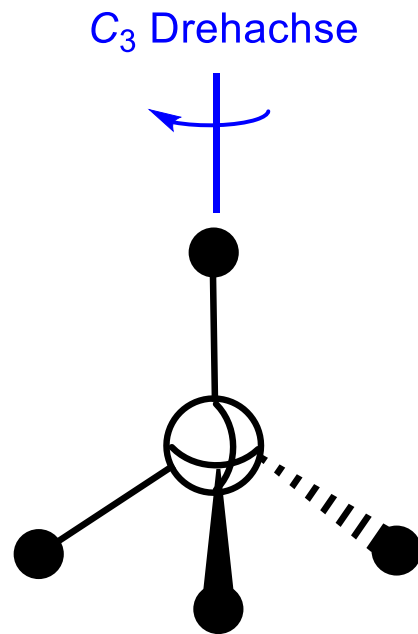
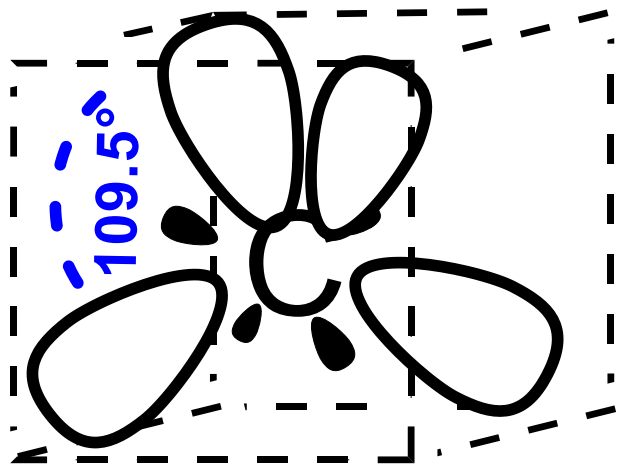


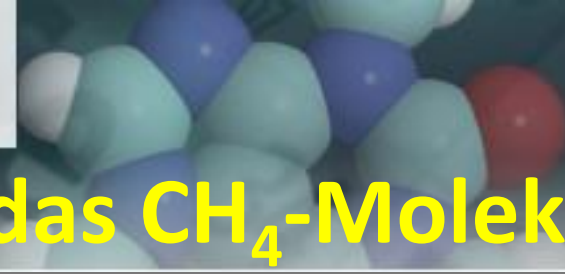
H_2O : sp^3 Hybridorbitale und Resonanzstrukturen



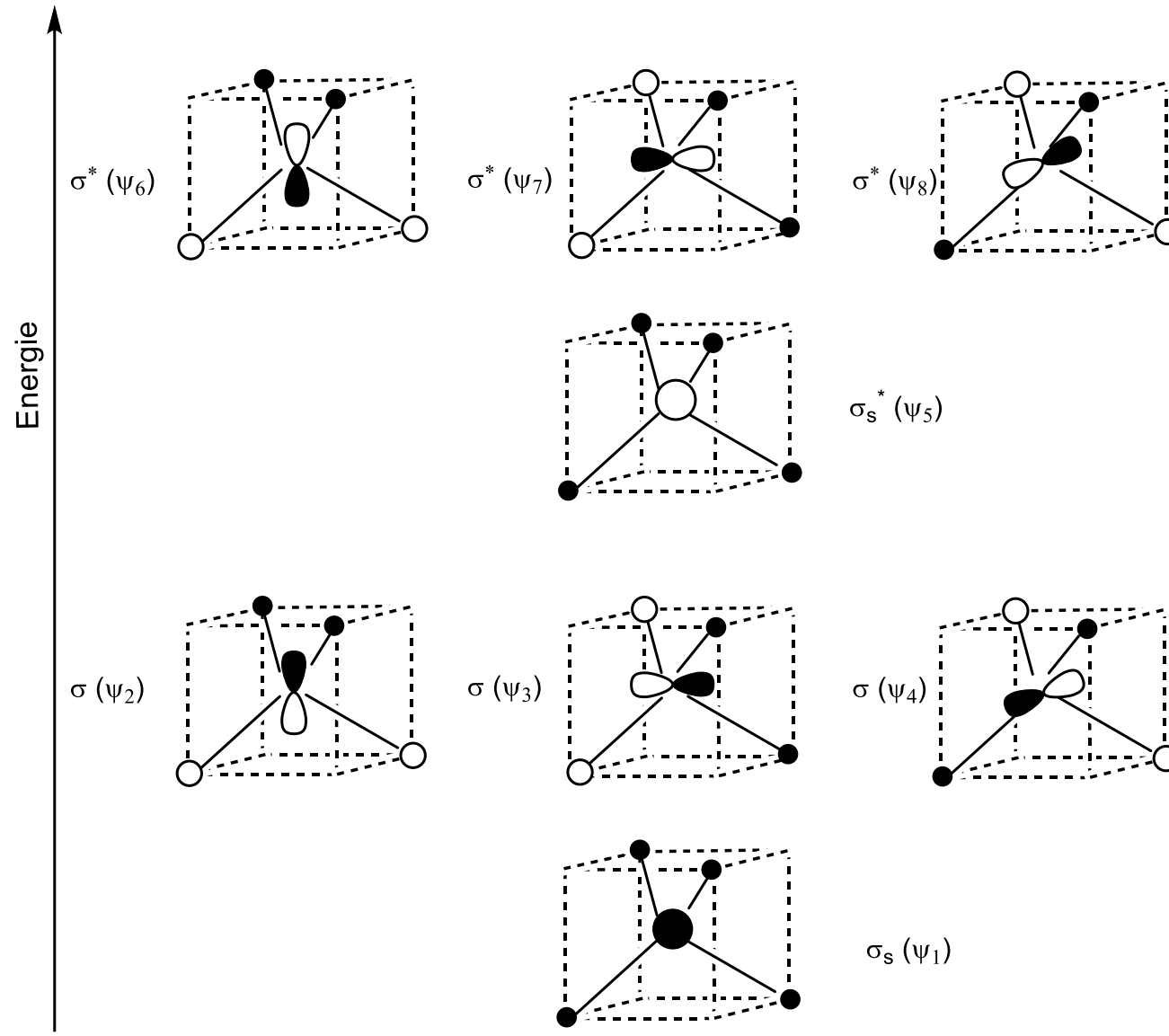
Das MO-Schema von CH_4 

Die Drehachsen von CH_4



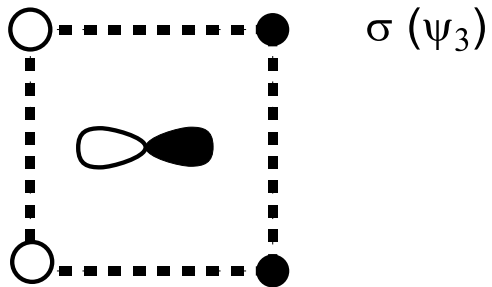


Die Bildung von MOs für das CH₄-Molekül

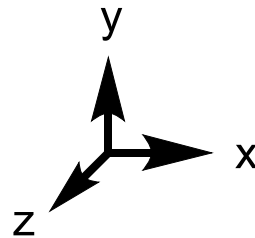


Eine Erklärung für die σ -bindenden und σ^* -MOs in CH_4

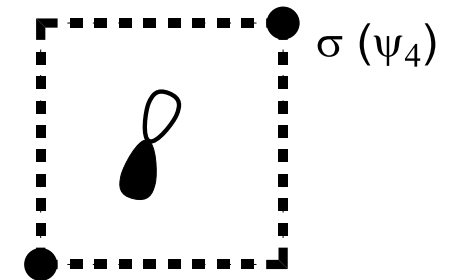
Wenn man den Würfel durch die Mitte schneiden würde und dann nur die Seite des Würfels gezeigt wird auf der die H 1s AOs liegen (aber nicht in 3-D Perspektive), ist es einfach zu sehen, wieso diese Kombination eine σ^b -Kombination ist



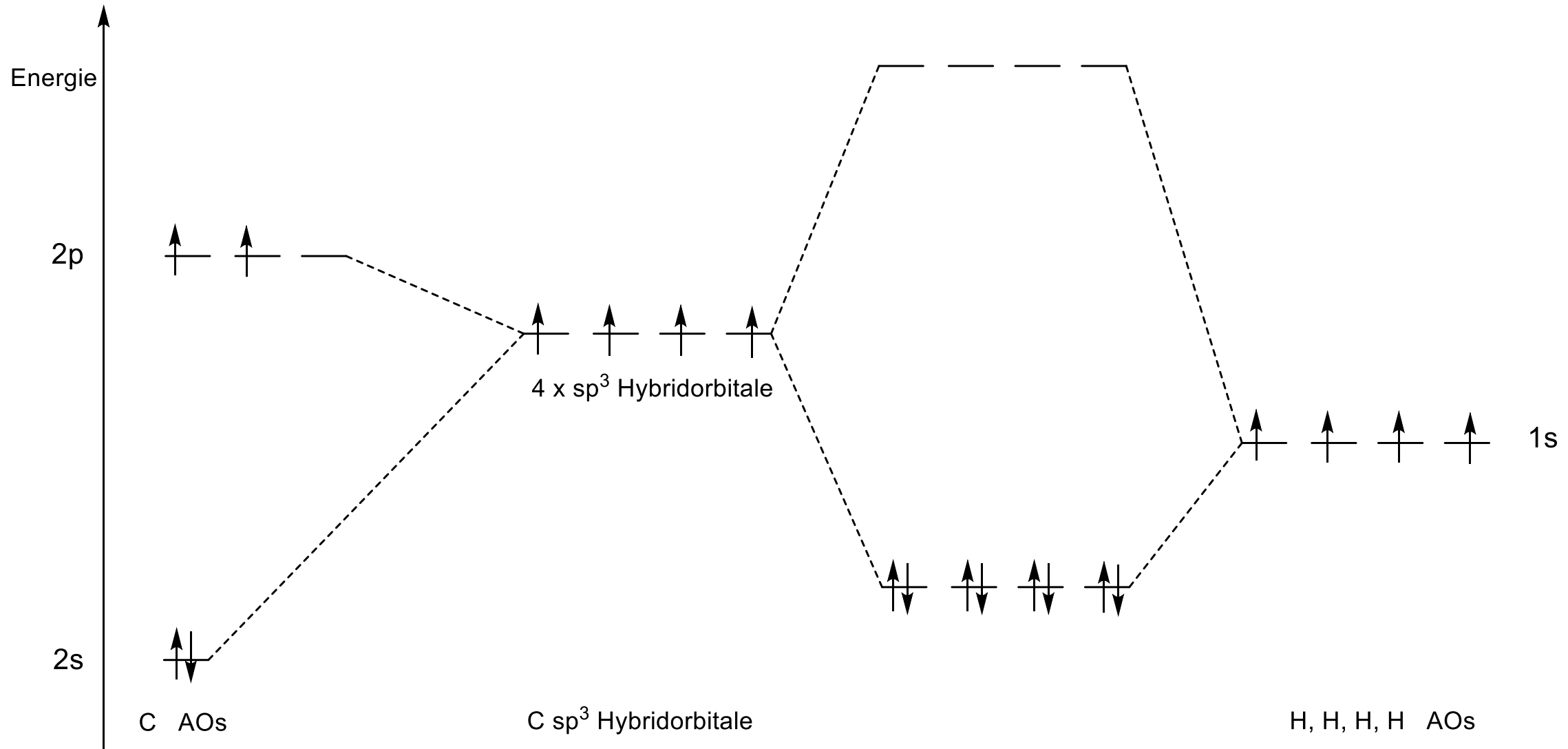
(z zeigt in der Richtung
aus der Papierebene)



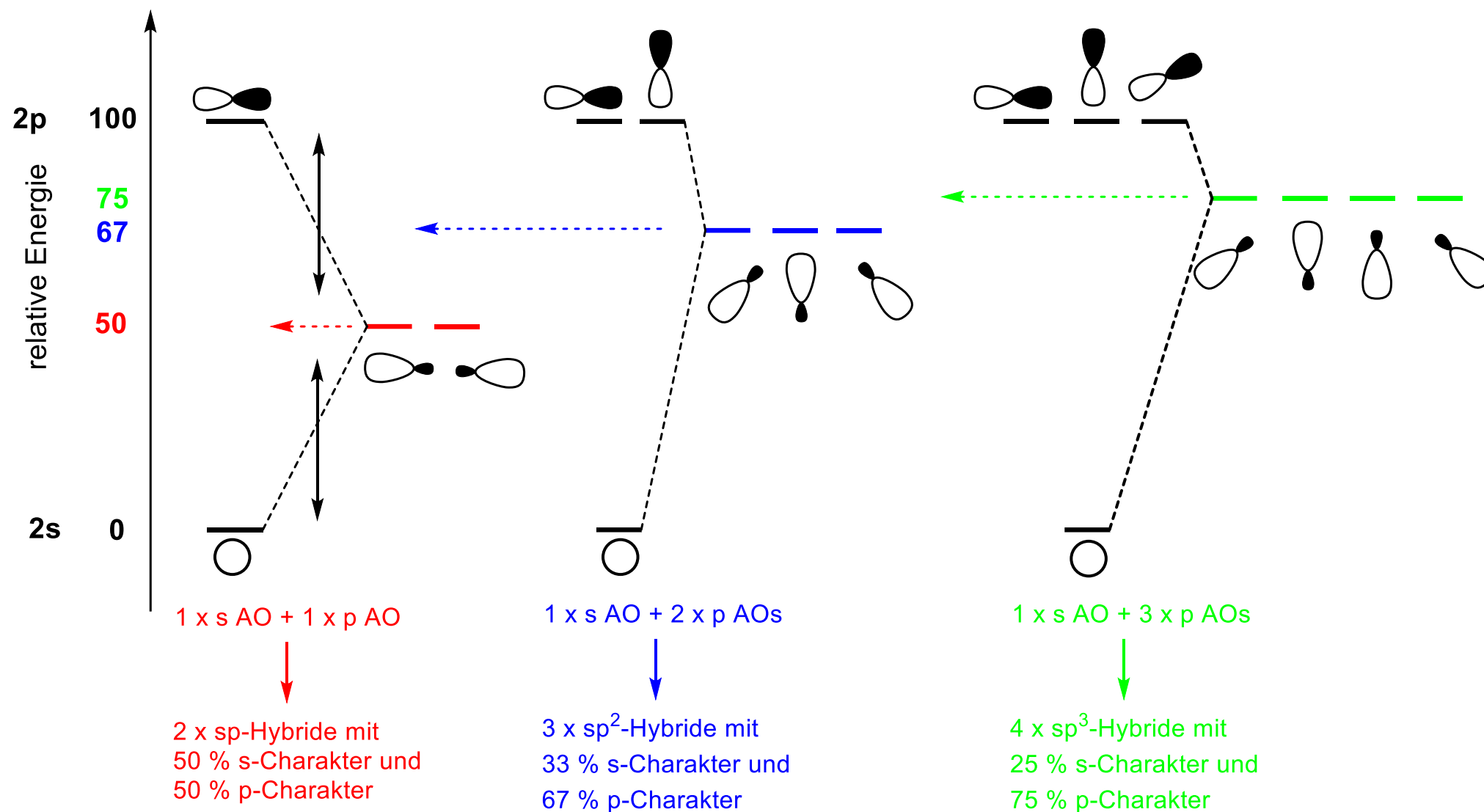
Wenn nur die vordere Fläche des Würfels betrachtet wird, und nur die H 1s AOs, die auf dieser Fläche liegen gezeigt werden, ist es einfach zu sehen, warum diese Kombination eine σ^b -Kombination ist, wenn das C $2p_z$ AO entlang der z-Achse liegt (die z-Achse zeigt senkrecht raus aus der Papierebene)



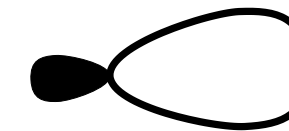
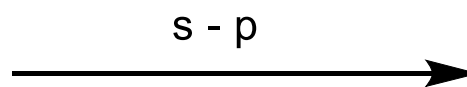
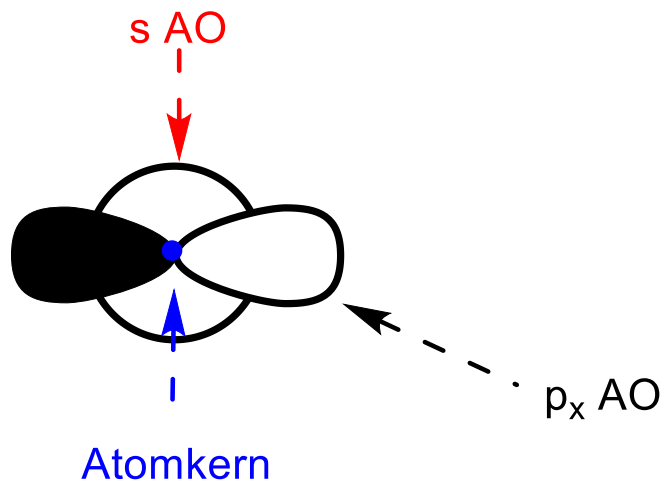
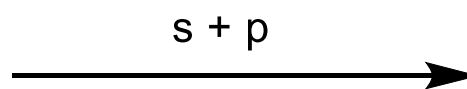
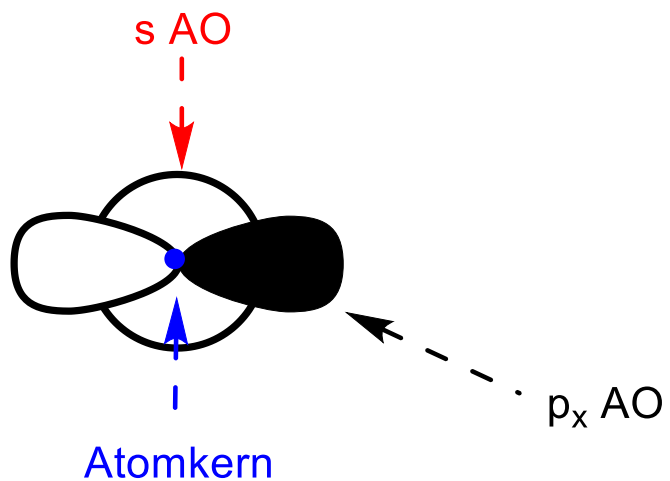
Das MO-Schema von CH_4 mit Hybridisierung



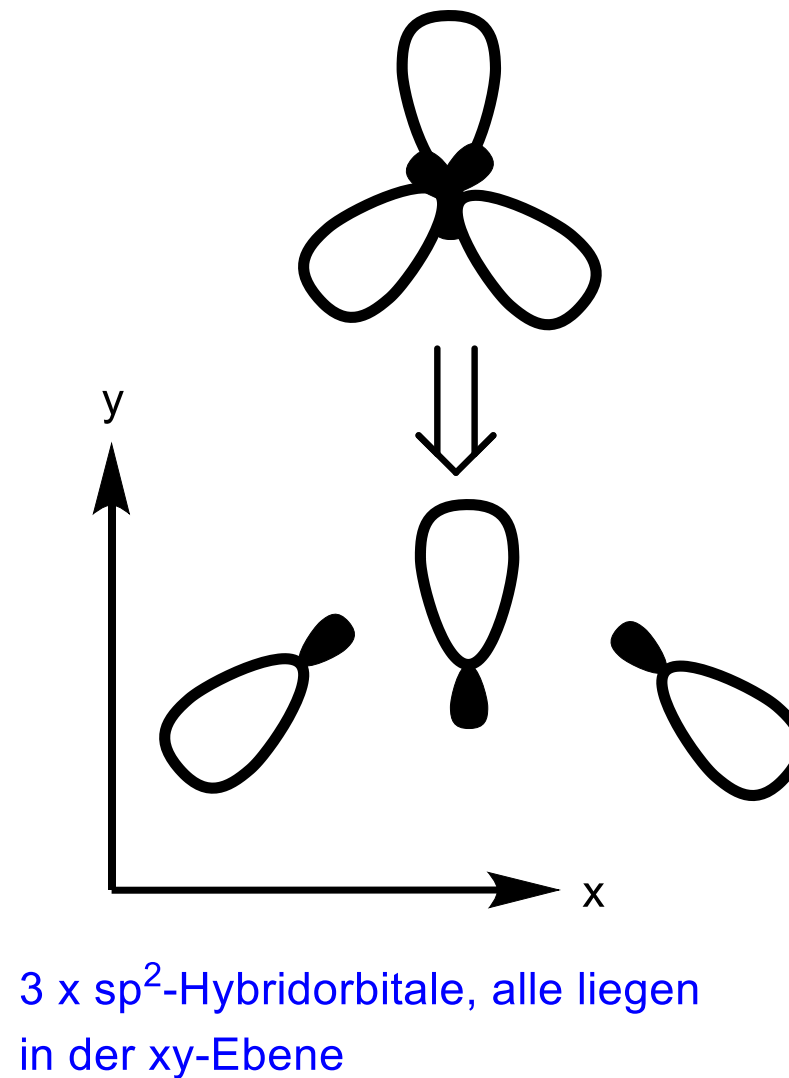
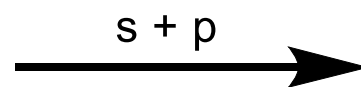
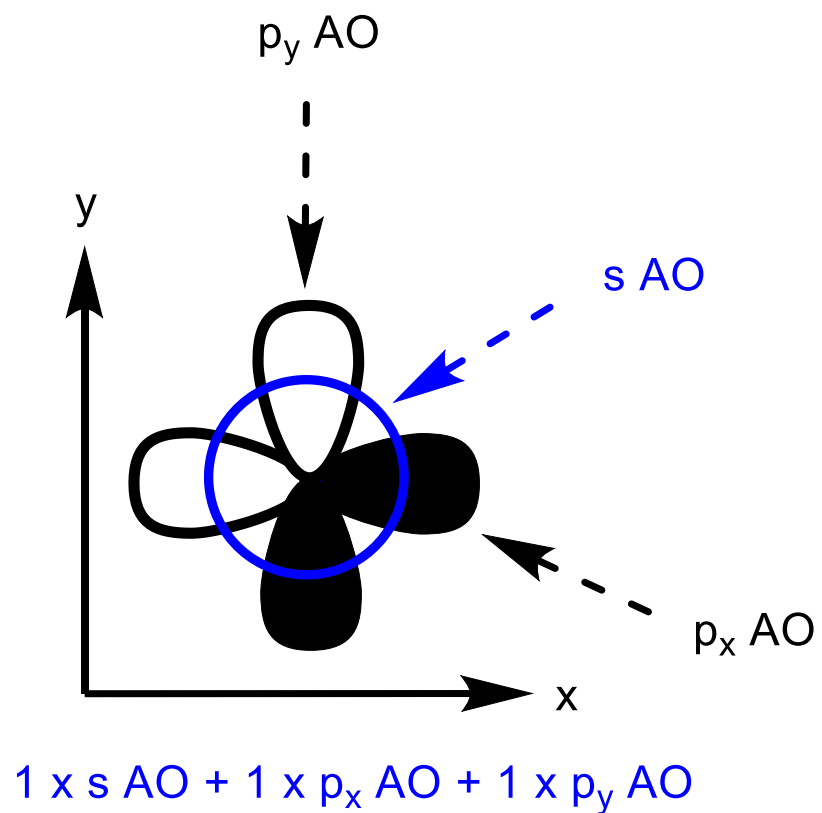
Die Bildung von sp -, sp^2 - und sp^3 -Hybridorbitalen



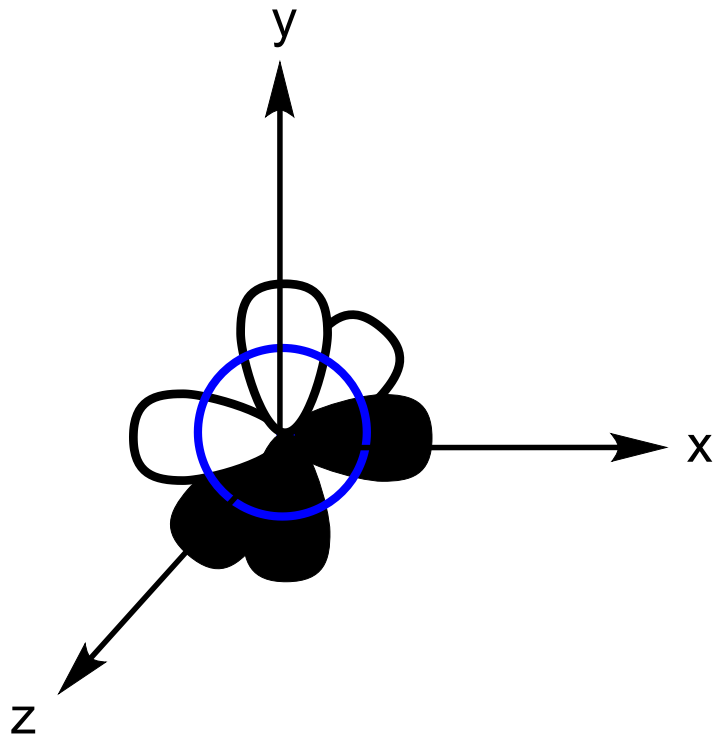
Die Bildung von sp-Hybridorbitalen



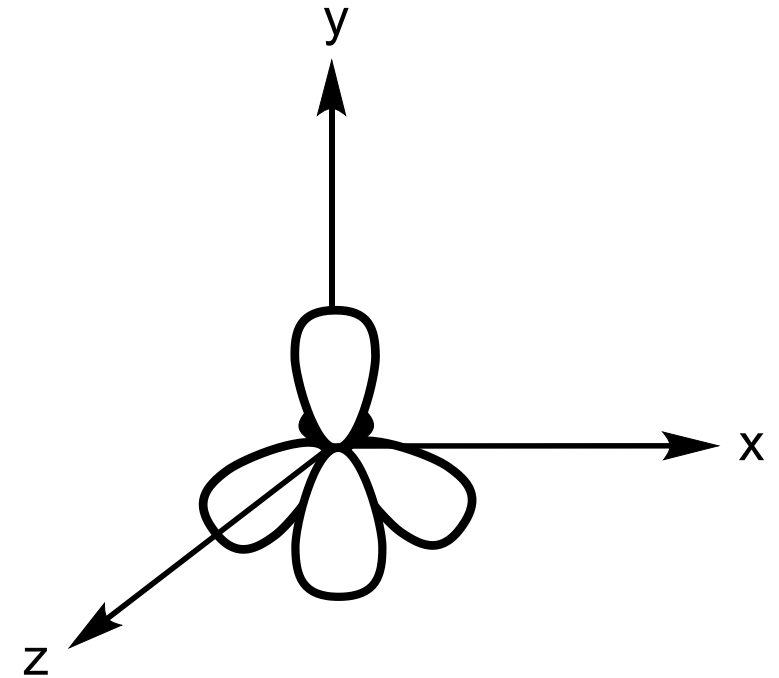
Die Bildung von sp^2 -Hybridorbitalen



Die Bildung von sp^3 -Hybridorbitalen

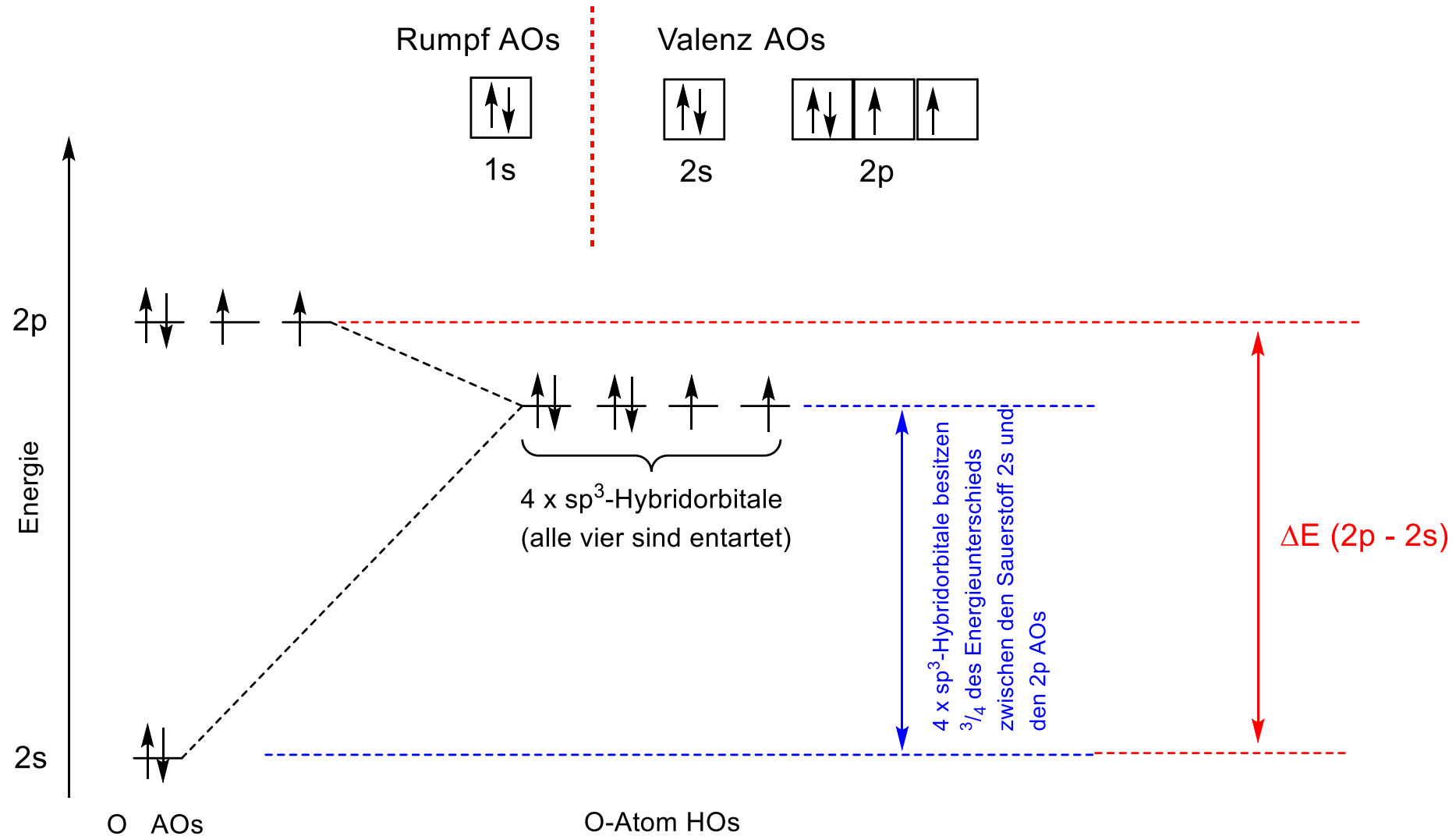


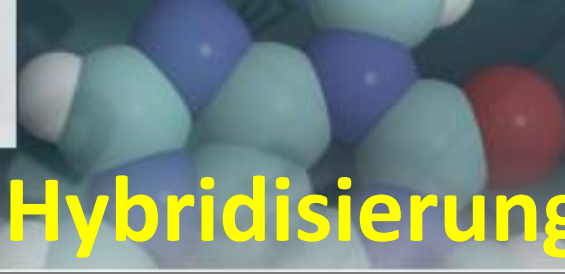
1 x s-AO + 3 x p-AOs



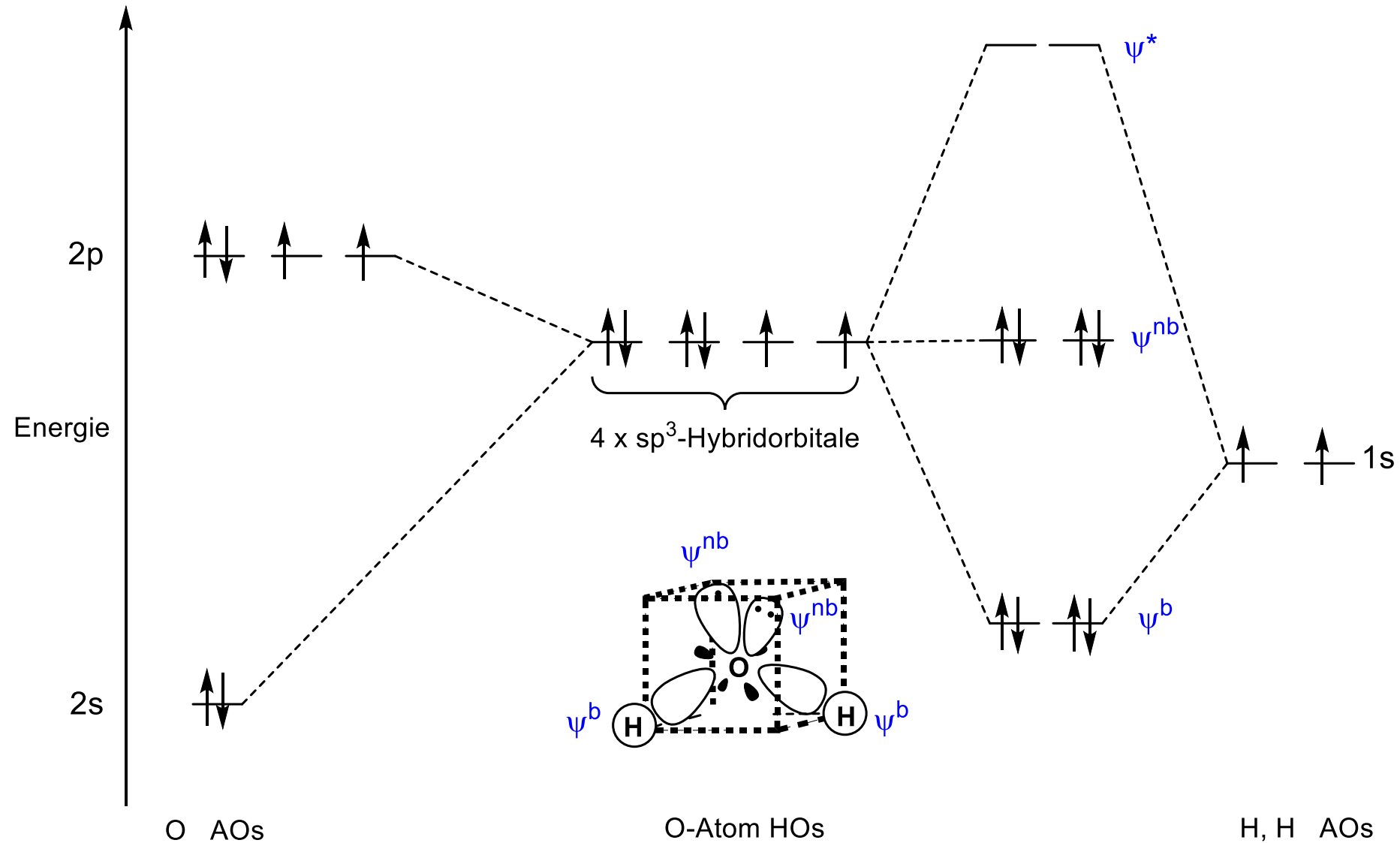
4 x sp^3 -Hybridorbitale

Wie werden die Hybridorbitale der O-Atom in H_2O gebildet?

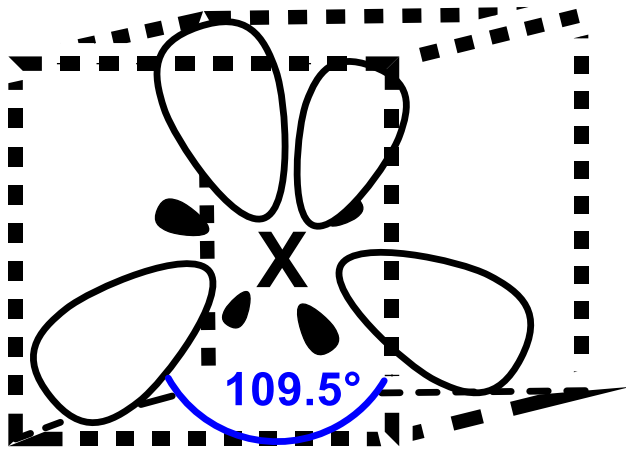




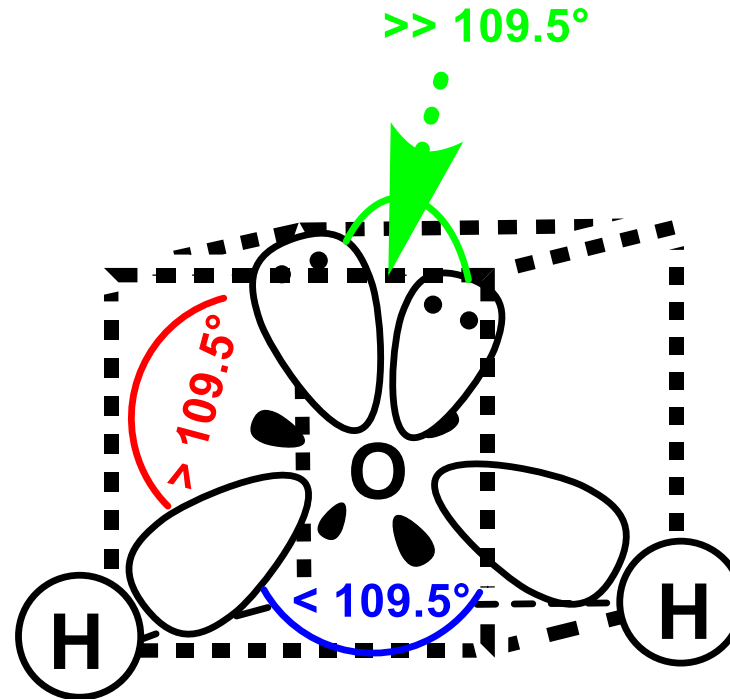
Das MO-Schema von H_2O mit Hybridisierung



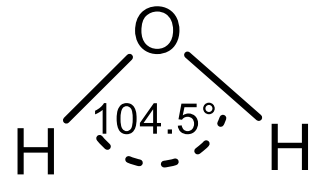
Ist die Hybridisierung im H₂O-Molekül ideal oder nicht-ideal?



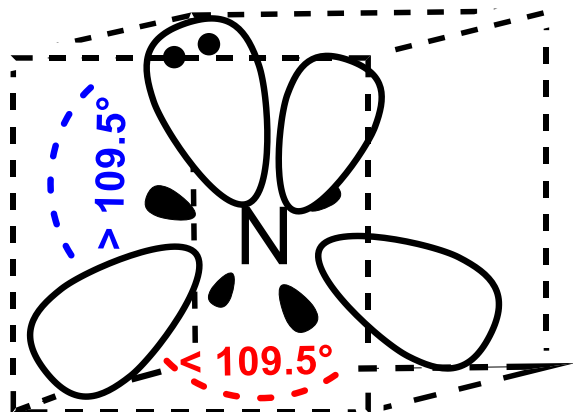
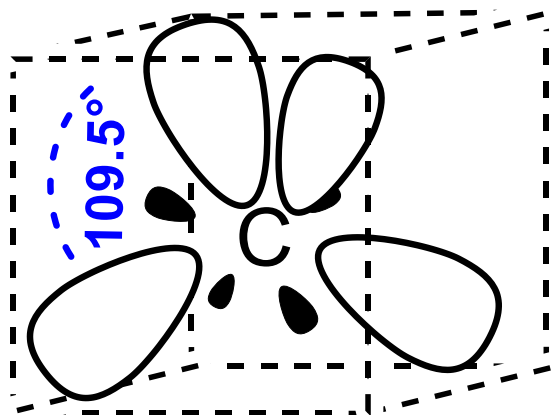
'ideale' sp³-Hybridisierung
alle Bindungswinkel betragen 109.5°



'Nicht-ideale' sp³-Hybridisierung,
weil die $\angle(\text{HOH})$ Winkel kleiner
als 109.5° sind und die anderen
Winkel größer



Ideale und nicht-ideale Hybridisierung



Ideale Hybridisierung	Nicht-ideale Hybridisierung
$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ (C = sp)	NO_2^- (N = sp^2)
BF_3 (B = sp^2)	NH_3 (N = sp^3)
CH_4 (C = sp^3)	H_2O (O = sp^3)
CF_4 (C = sp^3)	H_3O^+ (O = sp^3)
BF_4^- (B = sp^3)	
NF_4^+ (N = sp^3)	



Valenzbindungstheorie (VB)

Das Wörterbuch der VB-Theorie

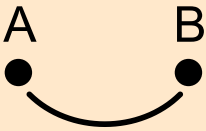
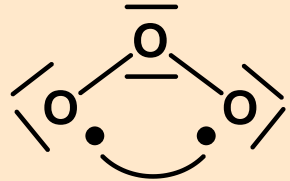
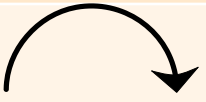
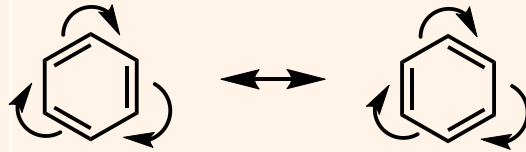
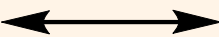
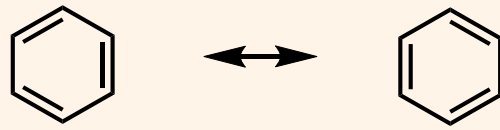


Symbol/Wort/ Begriff	Bedeutung	Beispiel
—	2-Zentren-2-Elektronenbindung d.h. ein bindendes Elektronenpaar mit entgegengesetztem Spin ODER Ein freies Elektronenpaar (die Elektronen besitzen entgegengesetzten Spin) in einem AO	H—H
●	2-Zentren-1-Elektronenbindung, d.h. ein einzelnes bindendes Elektron ODER Ein nichtbindendes Elektron (ein halbes freies Elektronenpaar) in einem AO, das an einem Atom lokalisiert ist	$[H \bullet H]^+$
x o	Weisen auf den Spin der/des Elektrons(en) hin, d.h. Elektronen mit x besitzen den gleichen Spin; Elektronen mit o besitzen den gleichen Spin; aber ein Elektron mit x und ein anderes Elektron mit o Spin bedeutet, dass die Elektronen unterschiedliche Spins besitzen d.h. ein Paar von bindenden Elektronen im gleichen Orbital muss einen x und einen o Spin besitzen (nicht beide x oder beide o Spin) UND ein freies Elektronenpaar muss auch ein Elektron mit x Spin und ein zweites Elektron mit o Spin besitzen (nicht beide x oder beide o Spin)	H x o H

Das Wörterbuch der VB-Theorie



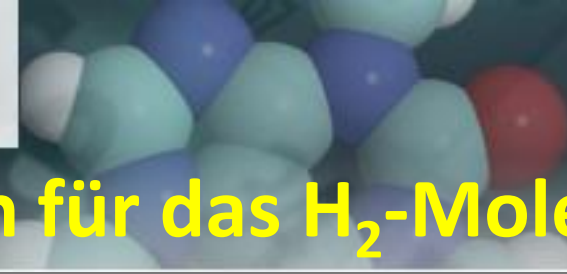
Beispiel

Symbol/Wort/Begriff	Bedeutung	Beispiel
Long bond 	eine "long bond" ist die Spinpaarung von Elektronen, mit entgegengesetztem Spin, die auf nicht benachbarten Atomen lokalisiert sind	Ozon 
gebogener Pfeil 	wird benutzt, um die Verschiebung von zwei Elektronen zu zeigen d.h. die Verschiebung von zwei Elektronen (ein Elektronenpaar) innerhalb eines Moleküls/Ions oder zwischen Molekülen/Ionen. Zeigt die Verschiebung eines Elektronenpaares.	
Fish hook Pfeil (Angelhacken Pfeil) 	wird benutzt, um die Verschiebung eines einzelnen Elektrons zu zeigen	
Resonanz Pfeil 	wird benutzt um die Resonanz zwischen > 1 Lewisstrukturen für ein Molekül/Ion zu zeigen. Er zeigt die Strukturen, die zur gesamten Beschreibung eines Molekül/Ions beitragen und verdeutlicht, dass nicht nur eine einzige Struktur die Bindungen innerhalb eine Moleküls/Ions mit VB-Theorie beschreiben kann NICHT mit dem Gleichgewichtspfeil ($\rightleftharpoons$) zu verwechseln !!	

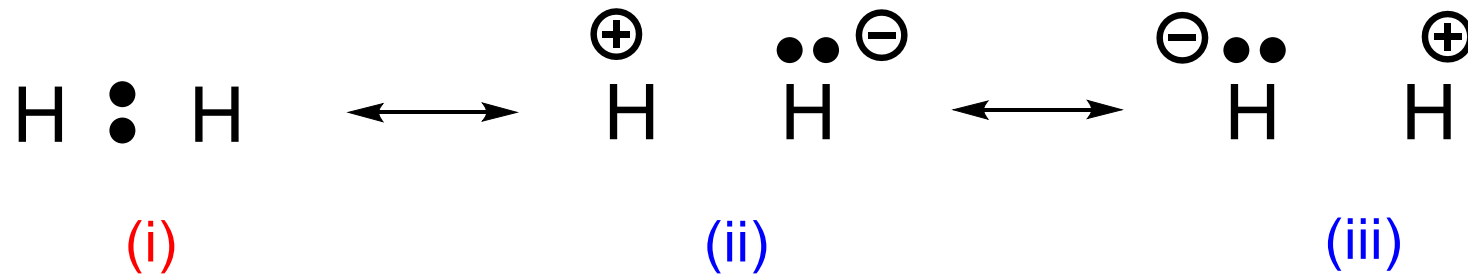
Das Wörterbuch der VB-Theorie



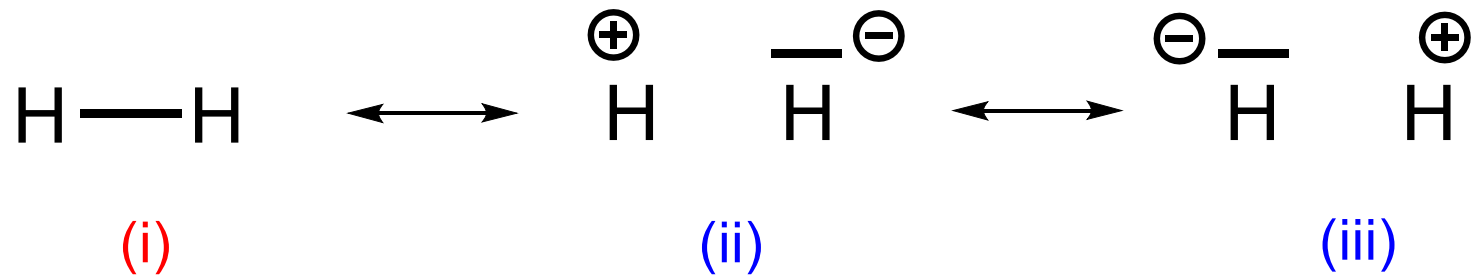
Symbol/Wort/ Begriff	Bedeutung	Beispiel
Oktettregel	Die Oktettregel besagt, dass kein Hauptgruppen-Atom aus der 2. oder höheren Periode des Periodensystems mehr als 8 Elektronen in der Valenzschale besitzen kann. AUSNAHMEN!!! H und He sind Elemente aus der 1. Periode, besitzen daher nur das 1 s AO in der Valenzschale und können daher nur maximal 2 Elektronen in der Valenzschale besitzen	$\boxed{\text{F}}^{\ominus} 8 e^{-}$
Formalladung (+) (-)	Entspricht der Zahl der Elektronen: mehr (- Ladung) oder weniger (+ Ladung), die ein Atom in einer Lewisstruktur besitzt im Vergleich mit der Zahl der Valenzelektronen, die ein neutrales Atom besitzt	Formalladungen
Valenzelektronen	Valenzelektronen (VE) sind die Elektronen, die in den Atomorbitalen mit der höchstem Hauptquantenzahl (n) sind	$1s^2, \boxed{2s^2, 2p^3} \quad (n = 2)$



Kovalente und ionische VB-Strukturen für das H₂-Molekül



kann auch wie folgt geschrieben werden:

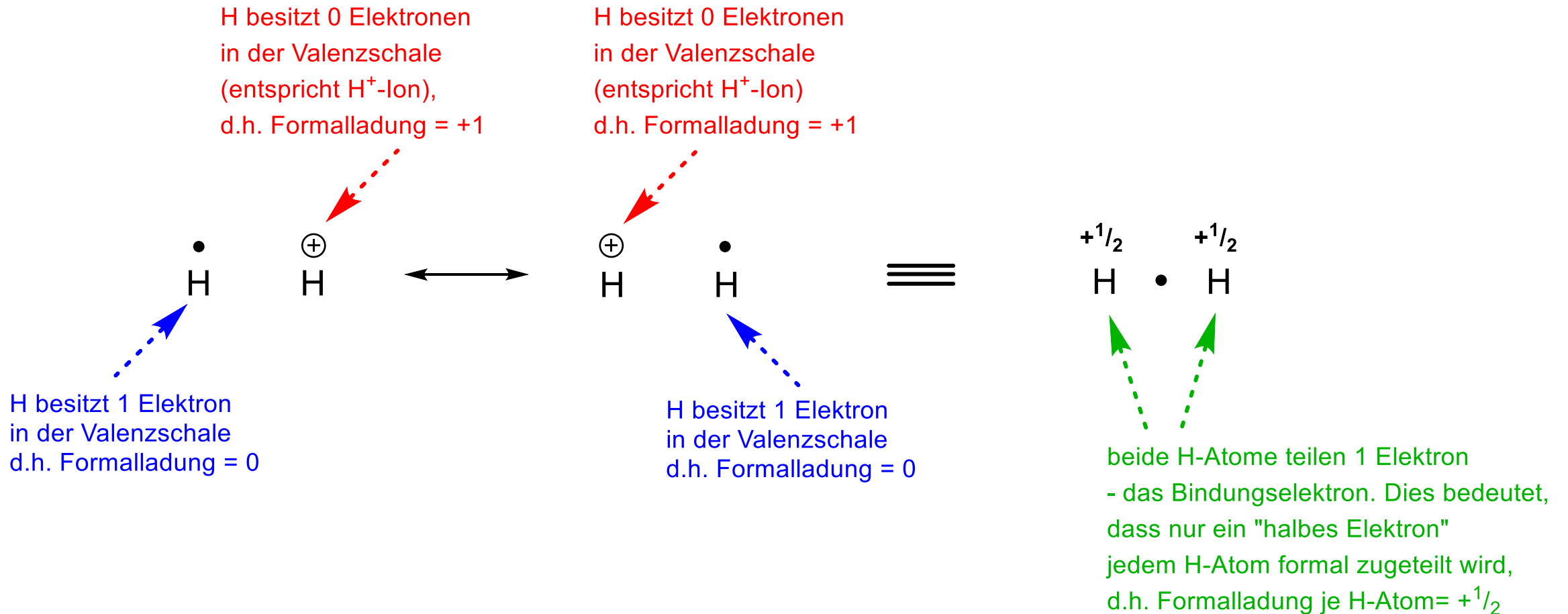


Kovalente (Kekule) Struktur

Ionische Struktur

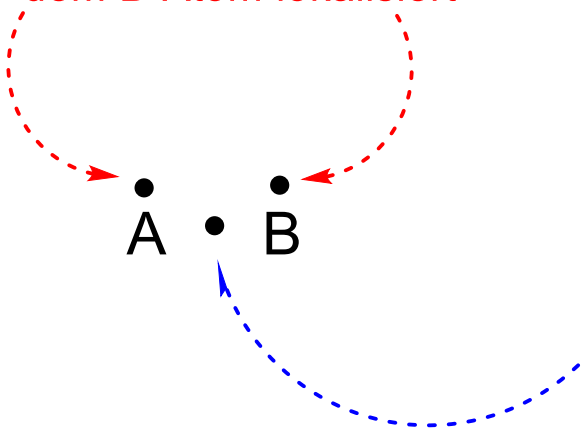
Ionische Struktur

Das H_2^+ -Ion: Ein Beispiel einer 2-Zentren-1-Elektronen-Bindung



Die 2-Zentren-3-Elektronenbindung

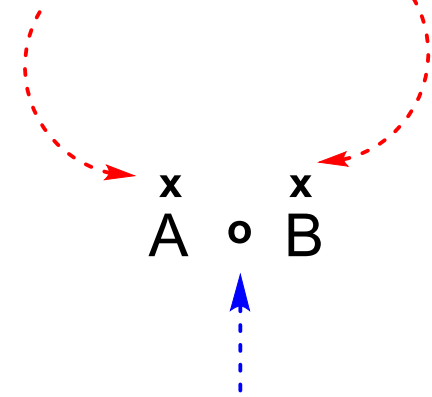
die 2 e^- mit parallelem (gleichem) Spin sind in den AOs an dem A- und dem B-Atom lokalisiert



von den 3 e^- , die an dieser Bindung beteiligt sind, ist nur das e^- mit entgegengesetztem Spin (im Vergleich zu den anderen beiden e^-) zwischen den Atomen A und B verteilt

Green und Linnett Darstellung

die 2 e^- mit parallelem (gleichem) Spin sind in AOs an dem A- und dem B-Atom lokalisiert

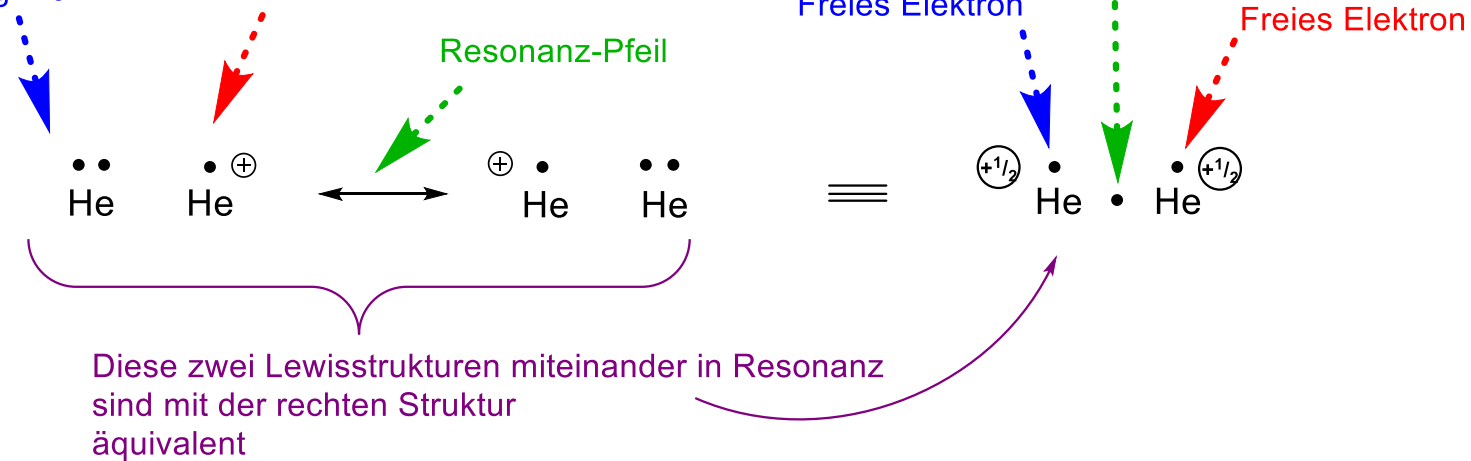


die Spins der Elektronen sind mit x und o dargestellt. Zwei Elektronen mit jeweils x haben den gleichen Spin, während ein Elektron mit o einen entgegengesetzten Spin hat

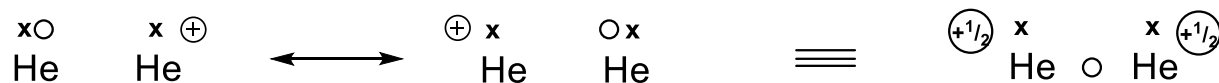
Ein Beispiel einer 2-Zentren-3-Elektronen σ -Bindung

Dieses He-Atom besitzt 2 e^- in der Valenzschale, daher hat es die gleiche Anzahl an Valenzelektronen wie ein He-Atom, d.h. Formalladung = 0

Dieses He-Atom besitzt 1 e^- in der Valenzschale, daher hat es ein Valenzelektron weniger als ein He-Atom, d.h. Formalladung = +1

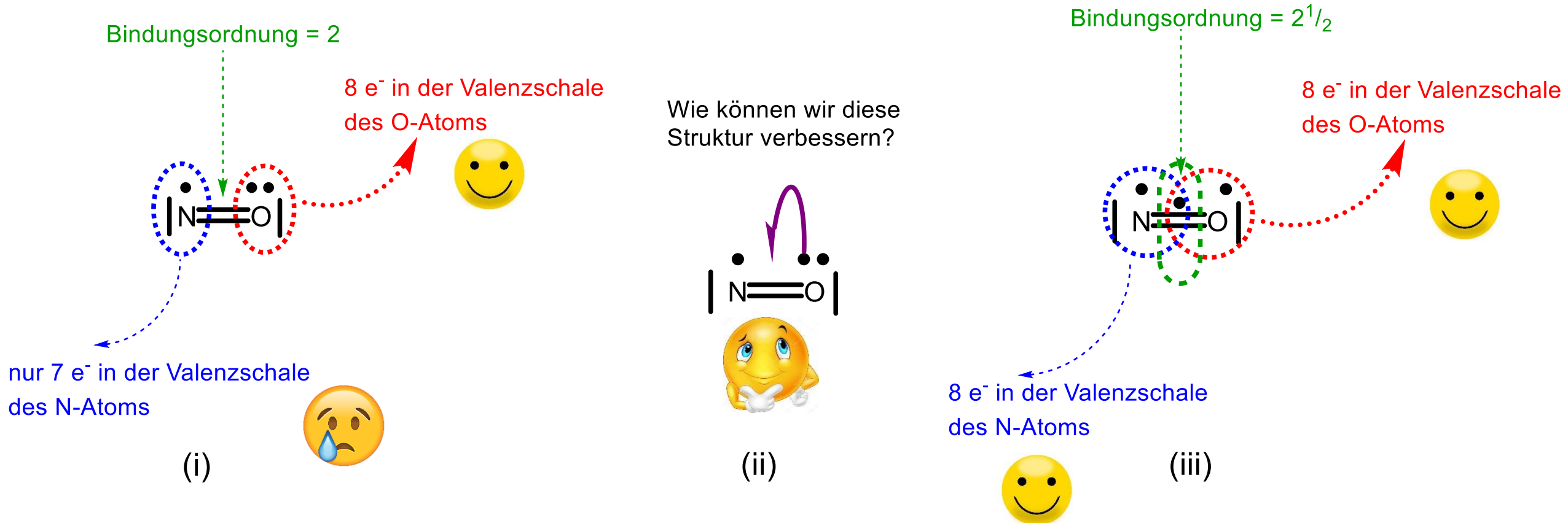


Das folgende Resonanzschema ist genau das gleiche wie das, das oben gezeigt wurde, nur die Spins der Elektronen werden auch noch gezeigt

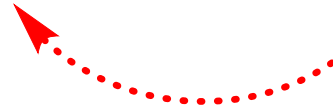


Ein Beispiel einer 2-Zentren-3-Elektronen π -Bindung: NO

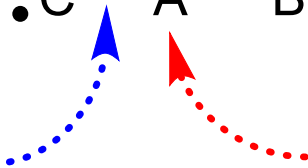
Diese 2-Zentren-3-Elektronen-Bindungs-Beschreibung betrifft nur die π -Elektronen, das Gerüst ist eine 2-Zentren-2-Elektronen σ -Bindung (normale Bindung)



Multizentren-Bindungen: Die 3-Zentren-4-Elektronen-Bindung



Zentrales A-Atom besitzt 1 x AO, das für die Bildung von einer 2-Zentren-2-e⁻ σ -Bindung zur Verfügung steht, entweder C-A oder A-B



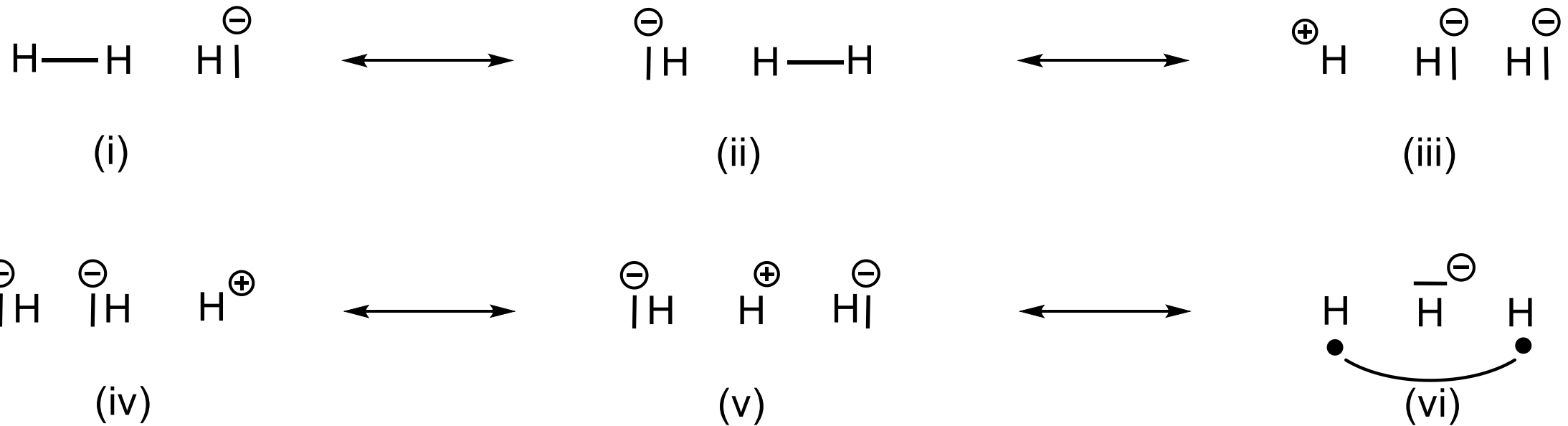
Kein AO mit der richtigen Symmetrie steht zur Verfügung am Atom A, um eine Bindung mit Atom C zu bilden, daher befindet sich ein freies Elektronenpaar am Atom C



Das Zentral-A-Atom besitzt nur 1 AO, das für σ -Bindungen zur Verfügung steht.
Wenn es mit dem AO von Atom B überlappt, dann steht es nicht zur Verfügung, um mit Atom C zu überlappen

Diese Struktur ist genau das Spiegelbild der linken Struktur. Wenn die Atome B und C vom gleichen Atomtyp sind, dann sind die Beiträge dieser beiden Strukturen zum Resonanzschema gleich groß

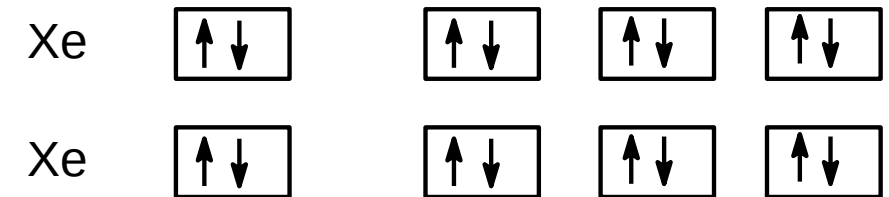
Das H_3^- -Ion: Eine 3-Zentren-4-Elektronen Bindung



Nicht-Bindungen – Die 2-Zentren-4-Elektronen-Bindung

Wieso gibt es kein stabiles He_2 - oder Xe_2 -Molekül?

Die Valenzelektronen des He-Atoms befinden sich in der 1s Schale. Das He-Atom besitzt eine volle Valenzschale



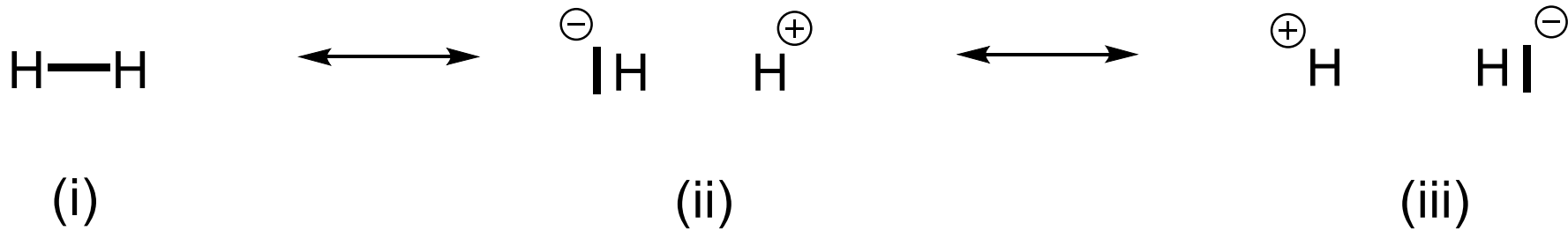
Die zwei Valenzelektronen des He-Atoms entsprechen je einem freien Elektronenpaar in der Lewisstruktur



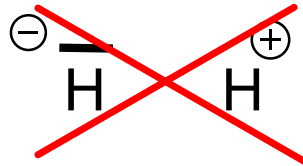
kein Bindungs-Elektron oder Bindungs-Elektronenpaar



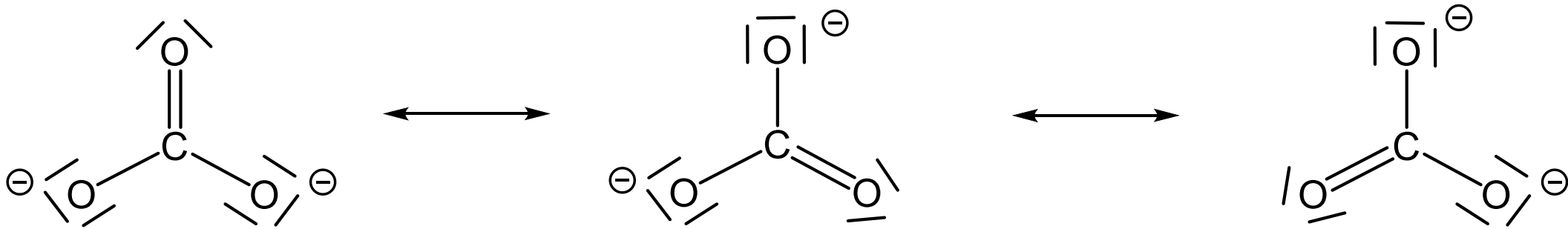
Resonanz in Molekülen/Ionen mit σ -Bindungen



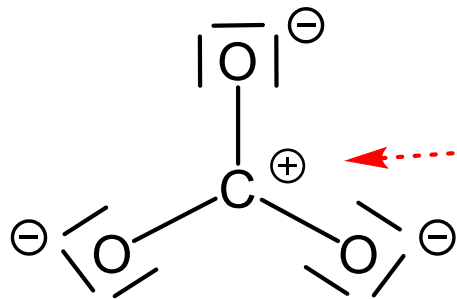
Resonanzstrukturen (ii) und (iii) müssen so geschrieben werden, dass das freie Elektronenpaar nach links oder rechts an dem H-Atom plaziert ist und nicht über oder unter dem H-Atom, weil das freie Elektronenpaar σ - und nicht π -Symmetrie besitzt.



Resonanz in Molekülen/Ionen mit π -Bindungen

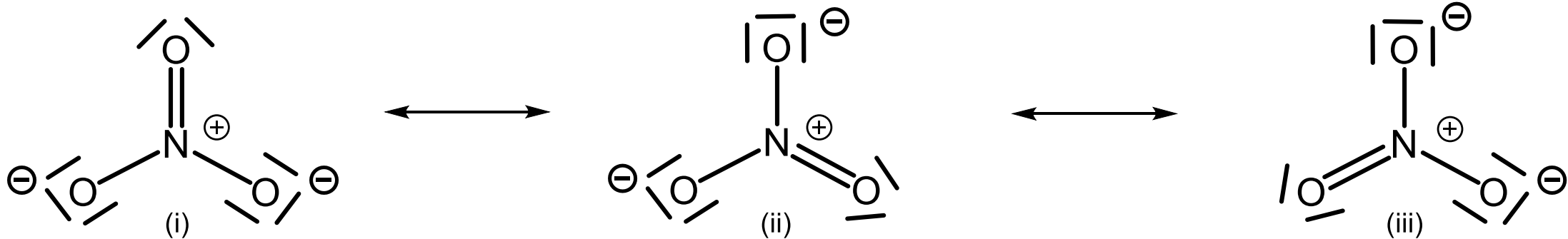


Diese Strukturen sind wichtige Resonanzstrukturen für das CO_3^{2-} -Anion. Alle zeigen π -Resonanz *d.h.* die Resonanzstrukturen involvieren nur die Verschiebung von π -Elektronen. Das σ -Gerüst bleibt unverändert.

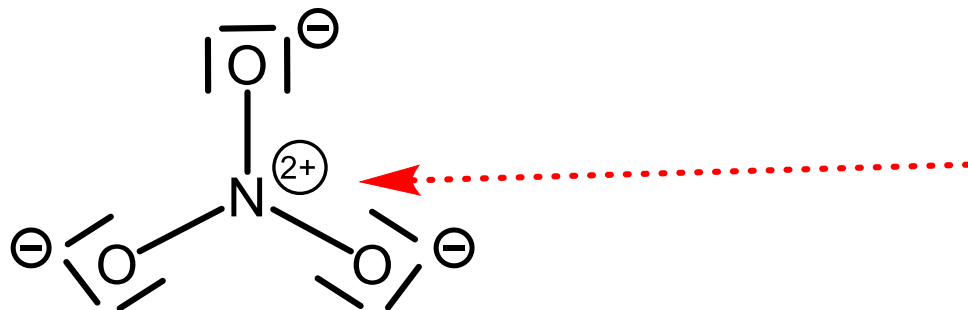


C besitzt kein Oktett (nur 6 e^- in der Valenzschale, deshalb verstößt es nicht gegen die Oktettregel. Es ist aber trotzdem eine nicht wichtige Resonanzstruktur aufgrund der Tatsache, dass C kein Oktett besitzt).

Resonanz in Molekülen/Ionen mit π -Bindungen: das Resonanzschema von NO_3^-



Diese drei Strukturen sind wichtige Resonanzstrukturen für das NO_3^- -Anion.
Alle zeigen π -Resonanz, *d.h.* die Resonanzstrukturen involvieren nur die Verschiebung von π -Elektronen. Das σ -Gerüst bleibt unverändert.

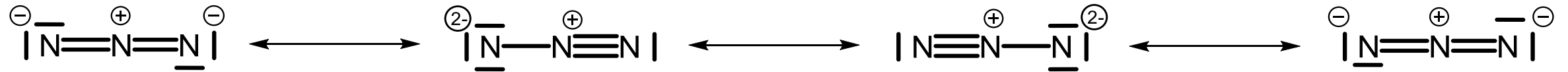


N besitzt kein Oktett (nur 6 e^- in der Valenzschale, daher verstößt es (*d.h.* überschreitet) nicht die Oktettregel, aber es ist eine unwichtige Resonanzstruktur, weil die Strukturen (i) - (iii) den Vorteil haben, dass alle Atome ein Oktett besitzen)

Resonanz in Molekülen/Ionen mit π -Bindungen

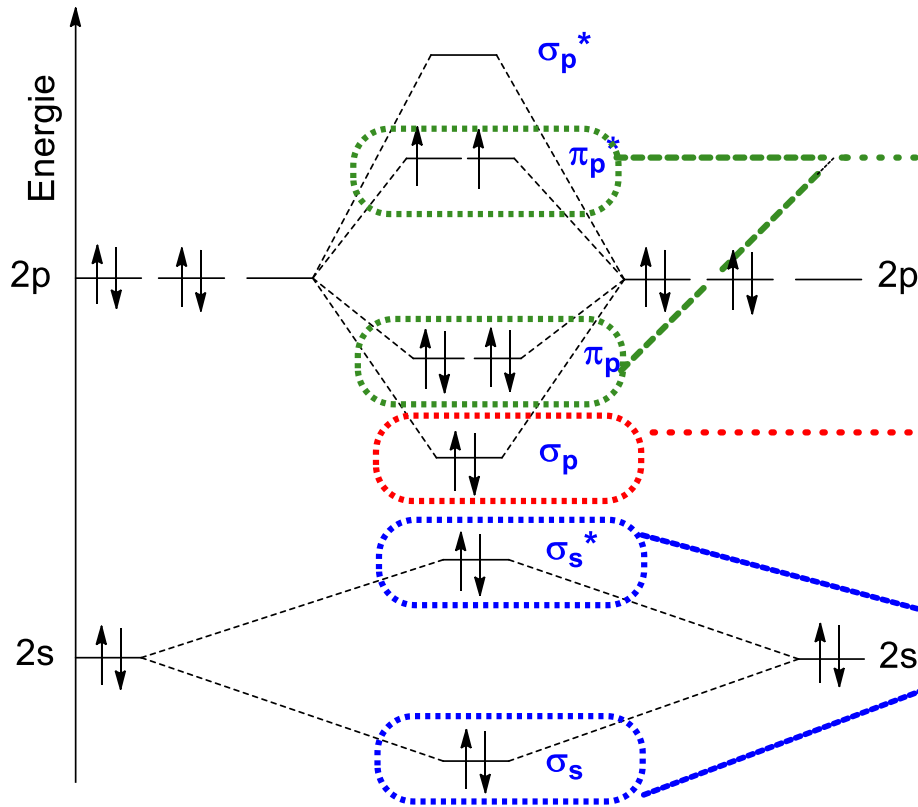
Das lineare Azid N_3^- -Anion:

In allen drei Resonanzstrukturen bleibt das σ -Gerüst unverändert.
Die Resonanz betrifft in diesem Fall nur die π -Elektronen.



Molekül/ion	$d(\text{N-N}) / \text{\AA}$	% Unterschied in der Bindungslänge im Vergleich zu einer N-N Einfachbindung
N_3^- (Azidion)	1.181	23% kürzer als N-N
N-N in N_2H_4	1.45	-
N=N in N_2H_2	1.238	17% kürzer als N-N
$\text{N}\equiv\text{N}$ in N_2	1.0975	32% kürzer als N-N

Herleiten der O_2 Grundzustands-Lewisstruktur aus dem MO-Schema



Schritt 3

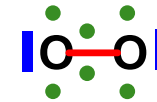
Beide π_p MOs enthalten $2 e^-$ mit entgegengesetztem Spin, aber die entsprechenden π_p^* MOs sind nur mit je $1 e^-$ besetzt. Ein Elektron in jedem der π_p MOs ist ein bindendes e^- , während das andere Elektron 'ausgeglichen' wird durch das e^- mit gleichem Spin in dem entsprechenden π_p^* MO; dies ergibt zwei nichtbindende e^- .

Schritt 2

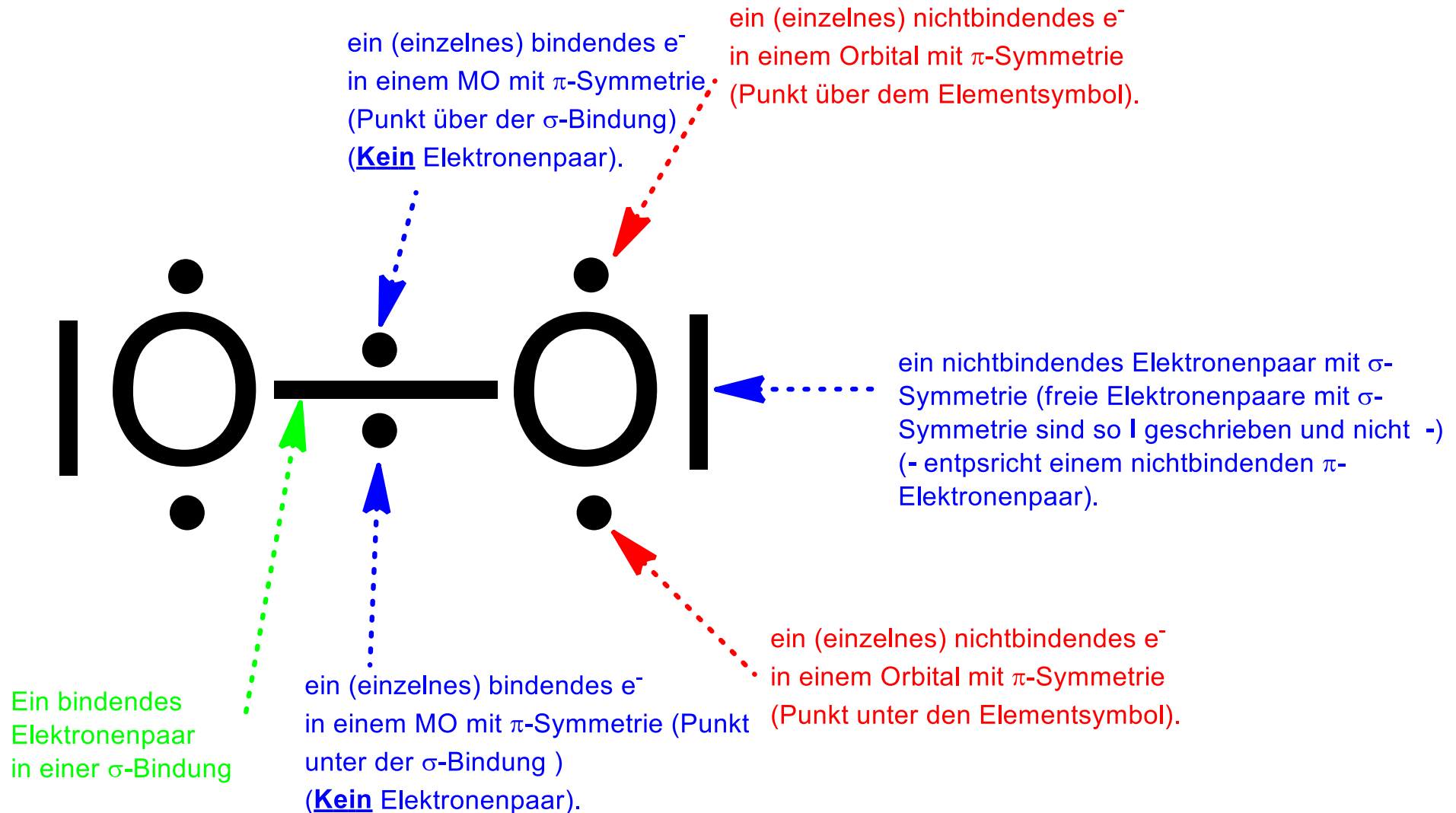
Ein vollbesetztes σ_p MO (enthält $2 e^-$ mit entgegengesetztem Spin). Da es keine besetzten σ_p^* gibt, die die $\sigma_p e^-$ "ausgleichen" könnten, entspricht dieses Elektronenpaar einer σ -Bindung.

Schritt 1

$2 e^-$ in σ_s (vollbesetzt) und $2 e^-$ in σ_s^* (vollbesetzt) die 'sich ausgleichen' und somit zwei nichtbindende Elektronenpaaren (freie Elektronenpaare) ergeben. Ein freies Elektronenpaar wird jedem O-Atom zugeteilt.



Herleiten der O_2 Grundzustands-Lewisstruktur aus dem MO-Schema



Herleiten der O_2 Grundzustands-Lewisstruktur aus dem MO-Schema

In der VB-Struktur befindet sich eine σ -Bindung und zwei halbe- π -Bindungen, dies ergibt auch eine Gesamt-Bindungsordnung von 2

Achtung!

Kein O-Atom überschreitet die Oktettregel.

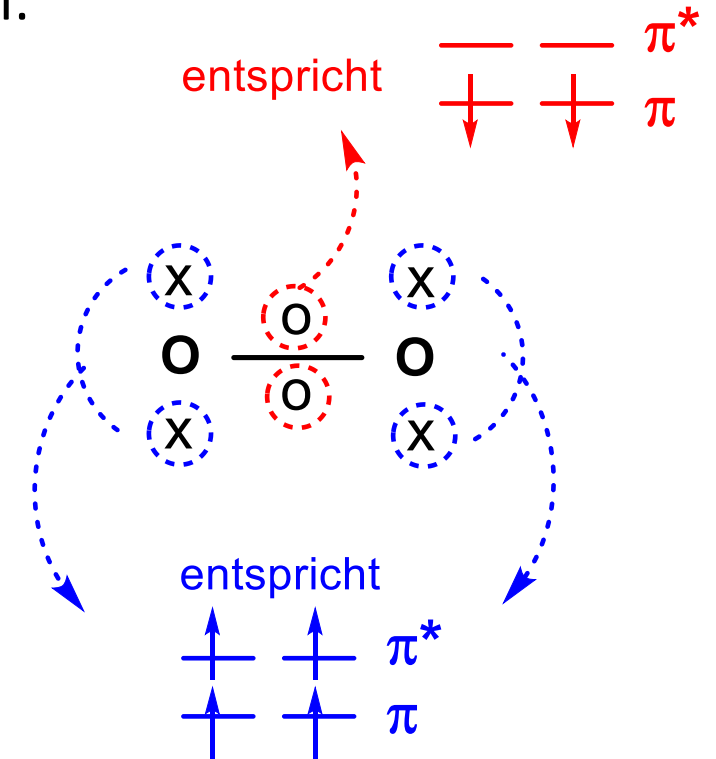
Formalladungen sind nicht nötig.

Nicht alle der Elektronen sind gepaart

(d.h. O_2 ist paramagnetisch - im Grundzustand).

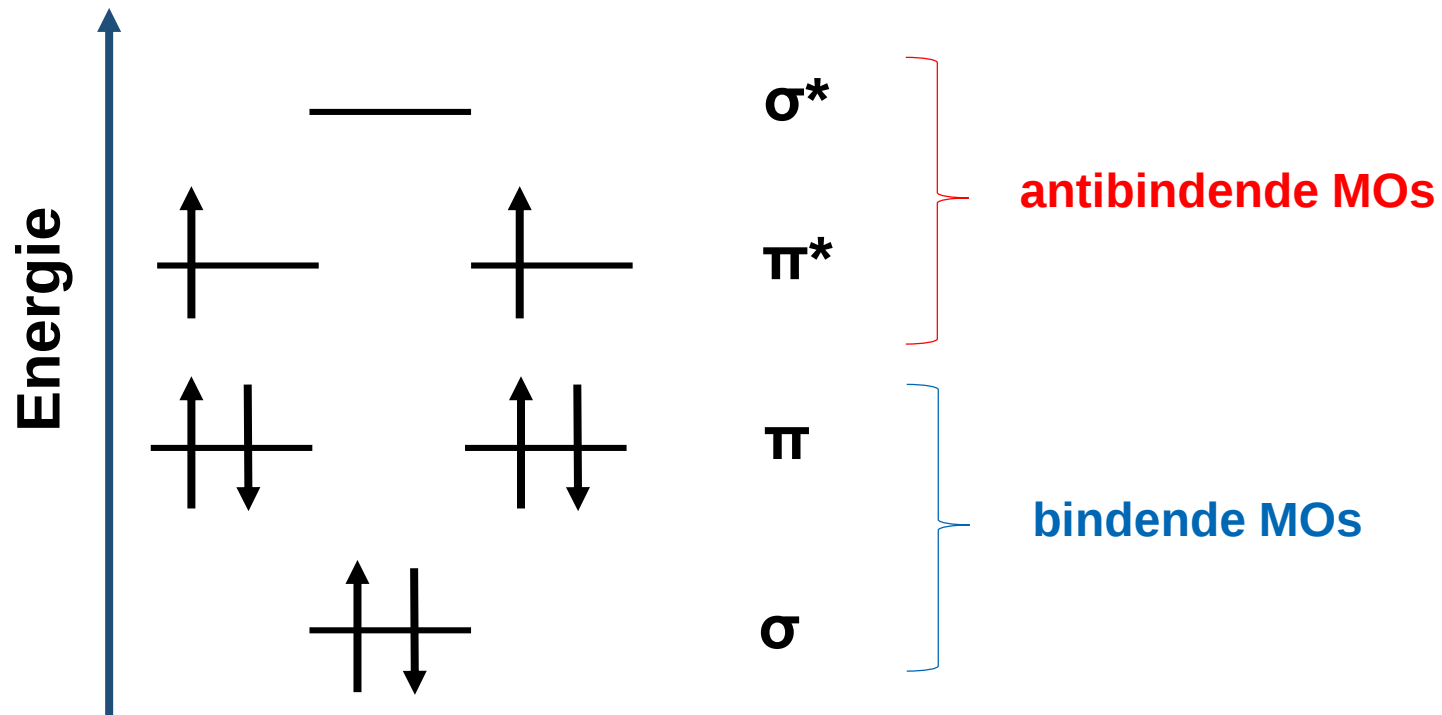
Diese Vorgehensweise eignet sich nur für einfache Moleküle wie z.B. diatomare Moleküle wie O_2 , F_2 , HF .

Linnetts-Regel:



X O sind entgegengesetzter Spin

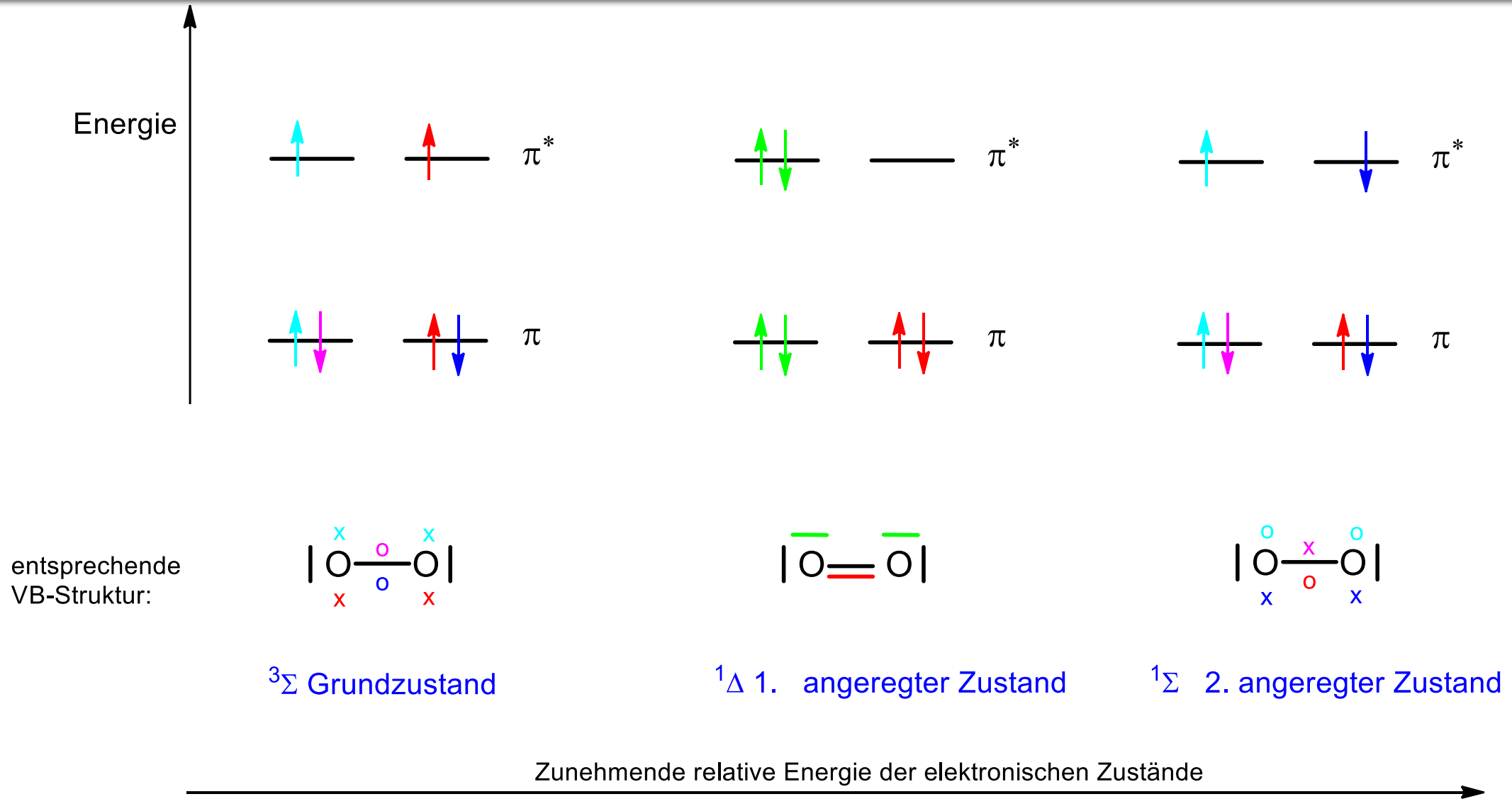

Berechnung der Bindungsordnung des O₂-Moleküls



$$\text{Bindungsordnung} = \frac{6 - 2}{2} = 2$$



Lewisstrukturen der verschiedenen elektronischen Zustände des O₂-Moleküls



Lewisstrukturen der verschiedenen elektronischen Zustände des O₂-Moleküls

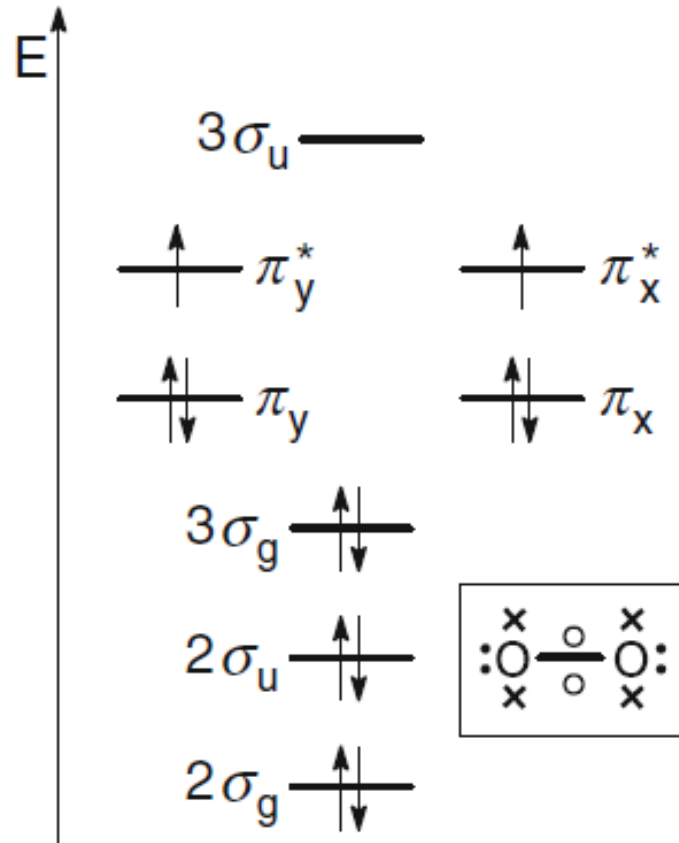


Abb. 19.5 MO-Schema und VB-Repräsentation für den Triplett-Grundzustand von O₂

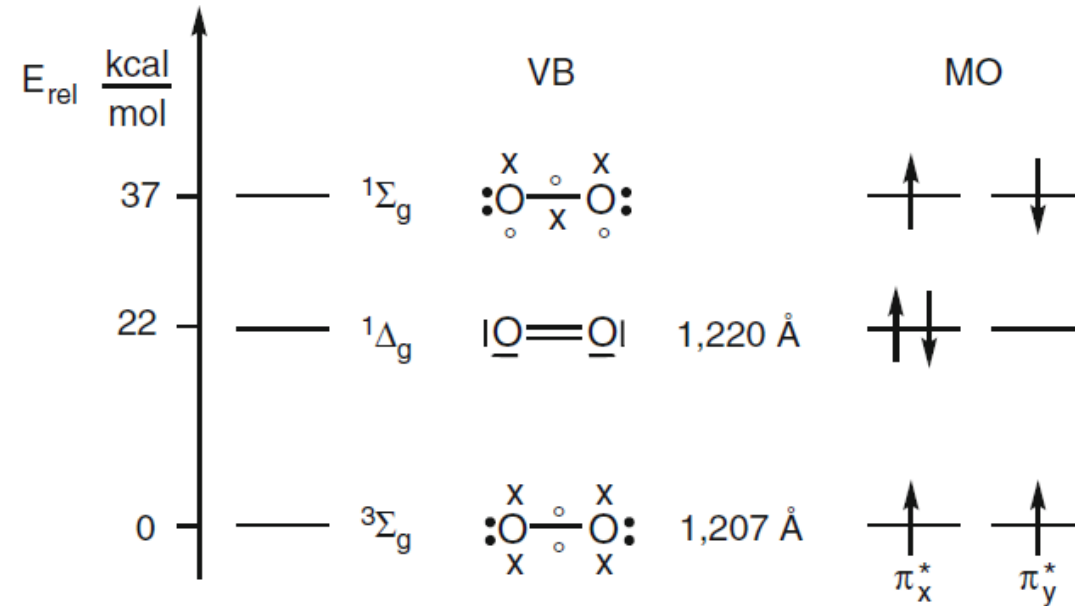


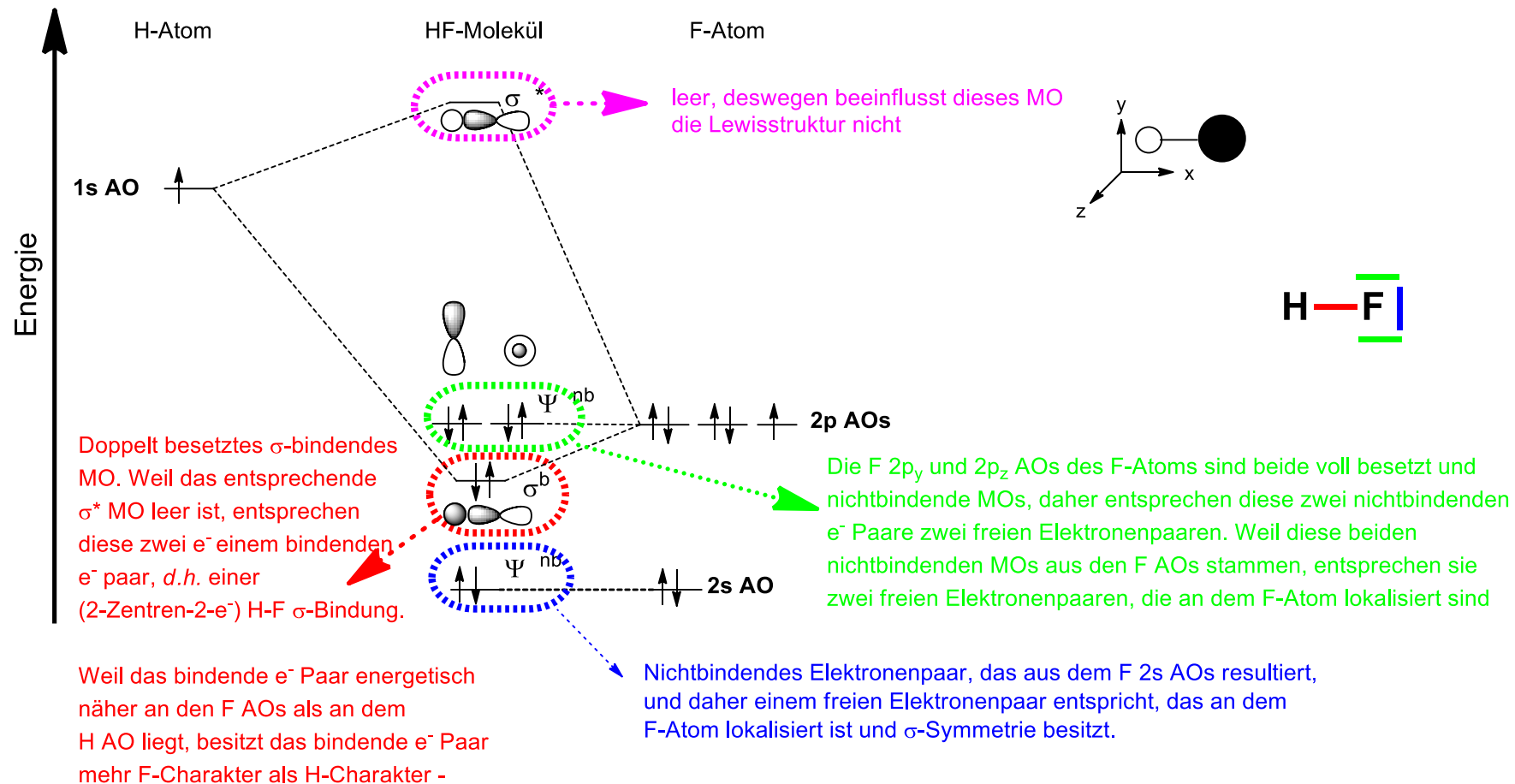
Abb. 19.6 Einfachste MO- und VB-Beschreibungen für den Triplett-Grundzustand (³Σ) und die beiden ersten angeregten Singulett-Zustände (¹Δ und ¹Σ) im O₂-Molekül



Was sagen die Bindungsordnungen in diatomaren Sauerstoff-Ionen aus?

Molekül/Ion	Besetzung der π^* -Orbitale	Berechnete Bindungsordnung	Trends
O_2^{2+}		$\frac{6 - 0}{2} = 3$	Abnahme der Zahl der e^- in π^* ↑ Zunahme der Bindungsordnung ↑ Abnahme der Bindungslänge ↑
O_2^+		$\frac{6 - 1}{2} = 2.5$	
O_2		$\frac{6 - 2}{2} = 2$	
O_2^-		$\frac{6 - 3}{2} = 1.5$	
O_2^{2-}		$\frac{6 - 4}{2} = 1$	

Herleiten der Lewisstruktur von HF aus dem MO-Schema



Lewisstrukturen einiger Moleküle

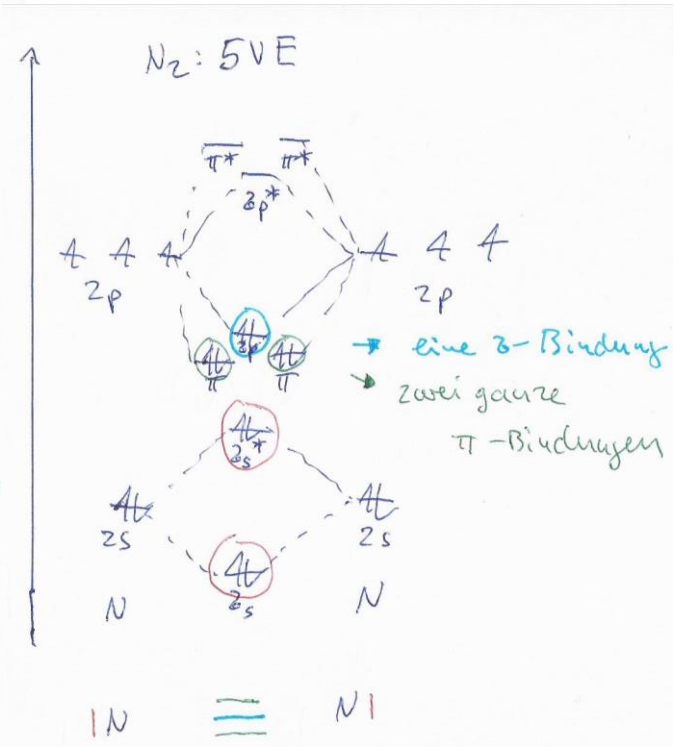
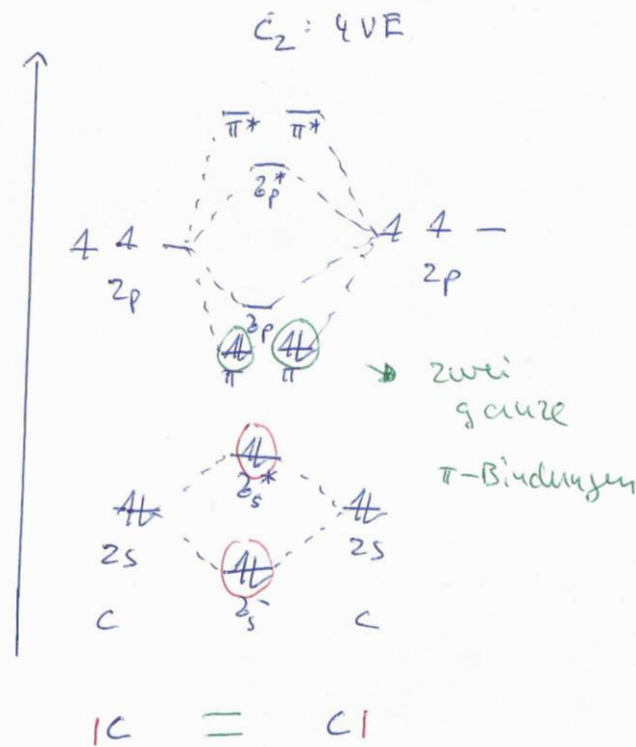
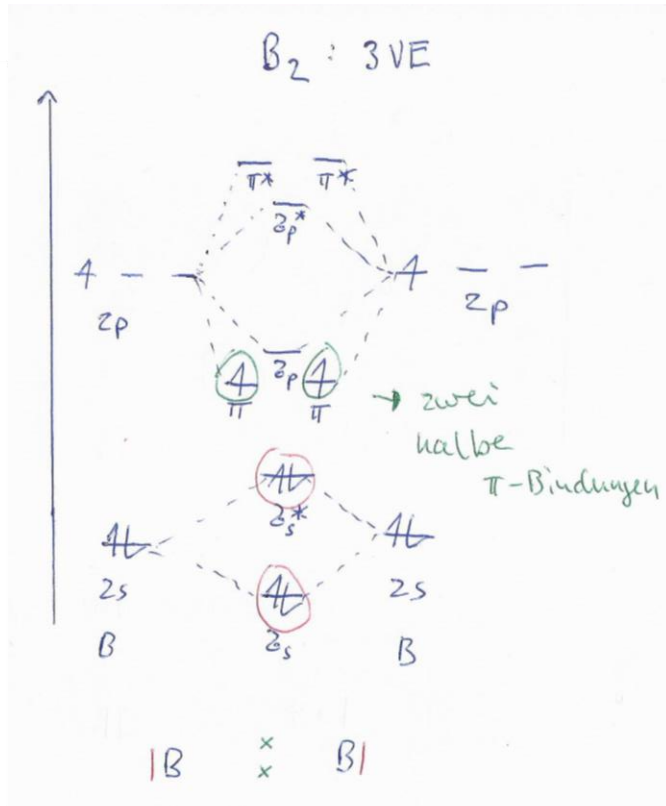
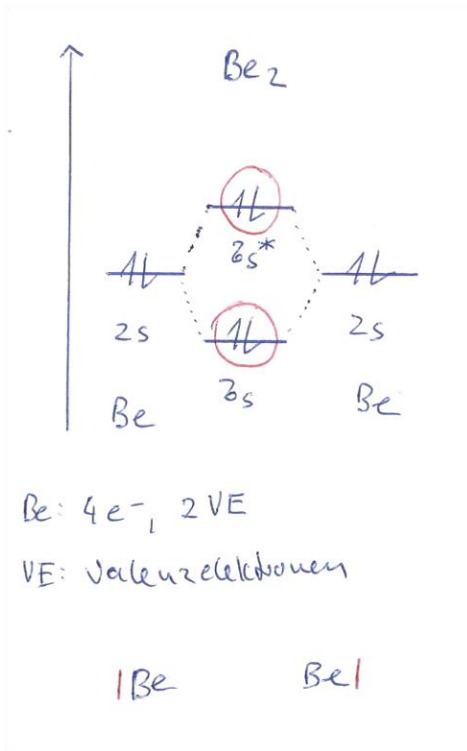
	σ_{2s}	σ^*_{2s}	π_x	π_y	σ_{2p}	π^*_x	π^*_y	σ^*_{2p}	n	
Li_2	2								1	$\text{Li} \text{---} \text{Li}$
Be_2	2	2							0	$:\text{Be} \quad \text{Be}:$
B_2	2	2	1	1					1	$:\text{B} \begin{array}{c} \times \\ \times \end{array} \text{B}:$
C_2	2	2	2	2					2	$:\text{C} \equiv \text{C}:$
N_2	2	2	2	2	2				3	$:\text{N} \equiv \text{N}:$
O_2	2	2	2	2	2	1	1		2	$\begin{array}{c} \times \quad \times \\ \text{O} \text{---} \text{O} \\ \times \quad \times \end{array}$
O_2^*	2	2	2	2	2	2			2	$:\ddot{\text{O}} \equiv \ddot{\text{O}}:$
$\text{O}_2^{2-}, \text{F}_2$	2	2	2	2	2	2	2		1	$\begin{array}{c} (-) \quad (-) \\ :\ddot{\text{O}} \text{---} \ddot{\text{O}}: \\ (+\frac{1}{2}) \quad (+\frac{1}{2}) \end{array}, \quad :\ddot{\text{F}} \text{---} \ddot{\text{F}}:$
O_2^+	2	2	2	2	2	1			2.5	$\begin{array}{c} \times \quad \times \\ :\text{O} \text{---} \text{O}: \\ (-\frac{1}{2}) \quad (-\frac{1}{2}) \end{array}$
O_2^-	2	2	2	2	2	2	1		1.5	$\begin{array}{c} \times \quad \times \\ :\ddot{\text{O}} \text{---} \ddot{\text{O}}: \\ (-\frac{1}{2}) \quad (-\frac{1}{2}) \end{array}$

Table 4-1 Molecular orbital configurations and valence-bond structures for diatomic molecule ground-states, and an O_2 excited state (O_2^*). (For O_2^* , O_2^+ and O_2^- , degenerate configurations are not reported here. See also Fig. 4-3).

[†] Bond-lengths for diatomic species are taken from Ref. 2.

Lewisstrukturen einiger Moleküle

Übung



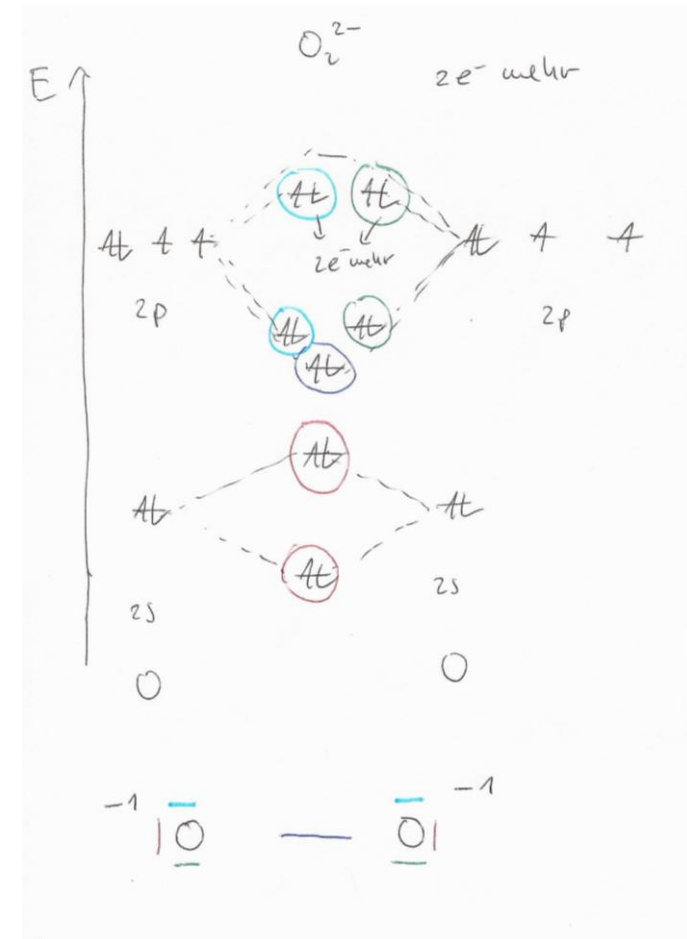
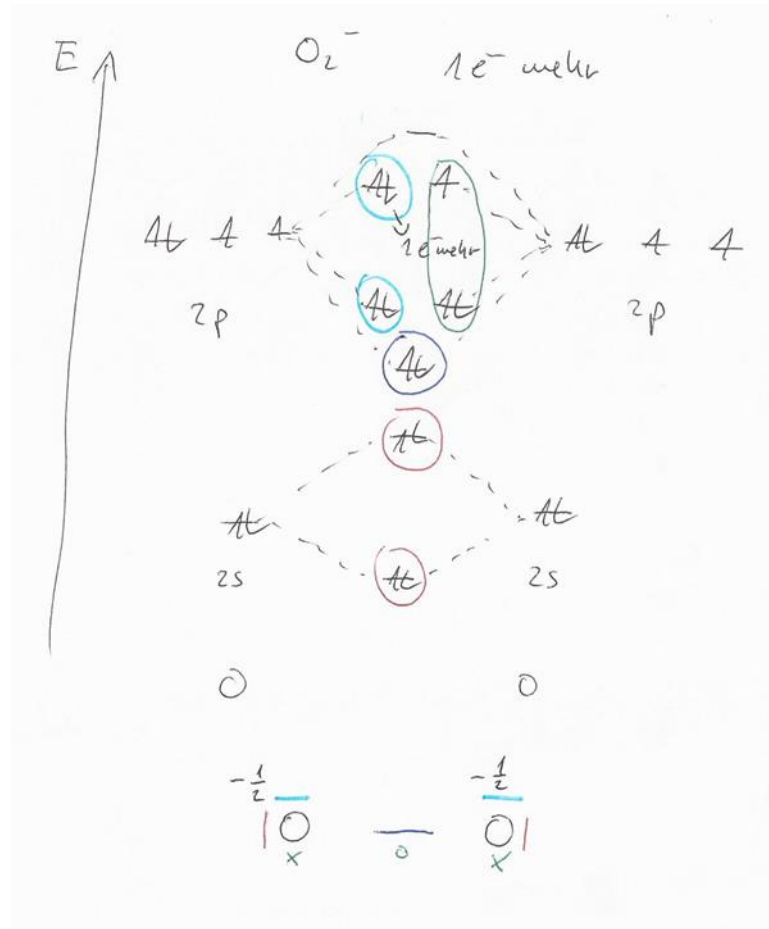
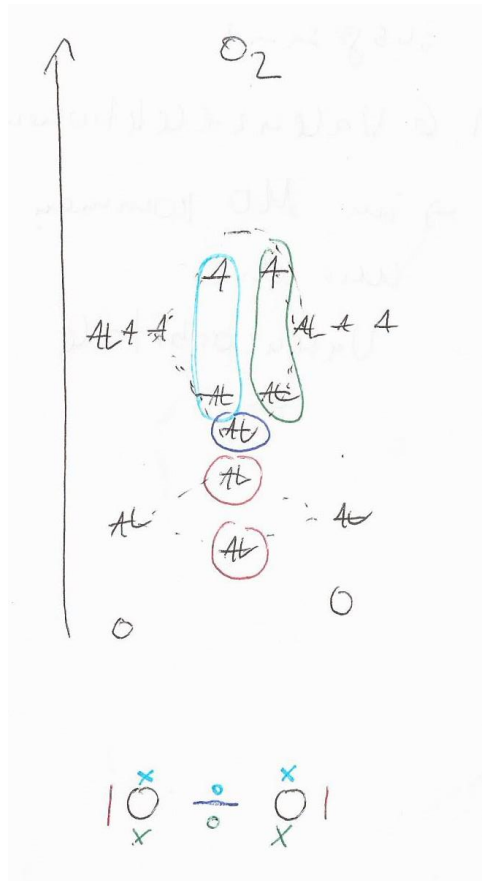
Lewisstrukturen einiger Moleküle

Übung

O₂: 8 Elektronen insgesamt

→ 6 Valenzelektronen

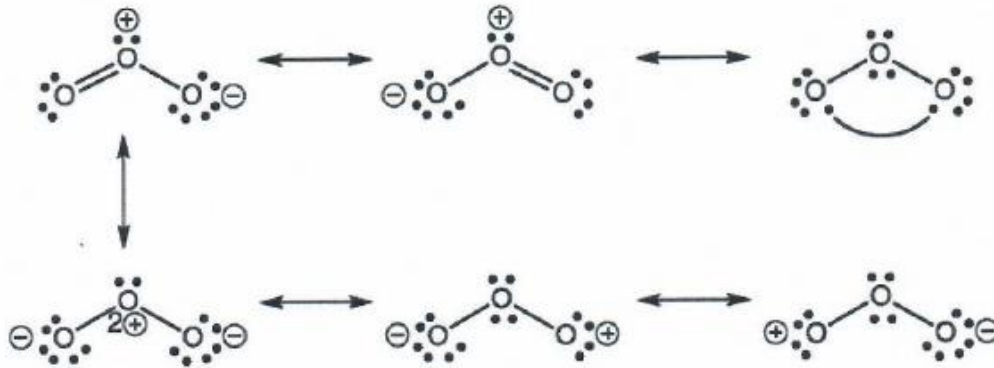
Im MO kommen nur die Valenzorbitale vor



Lewisstrukturen einiger Moleküle

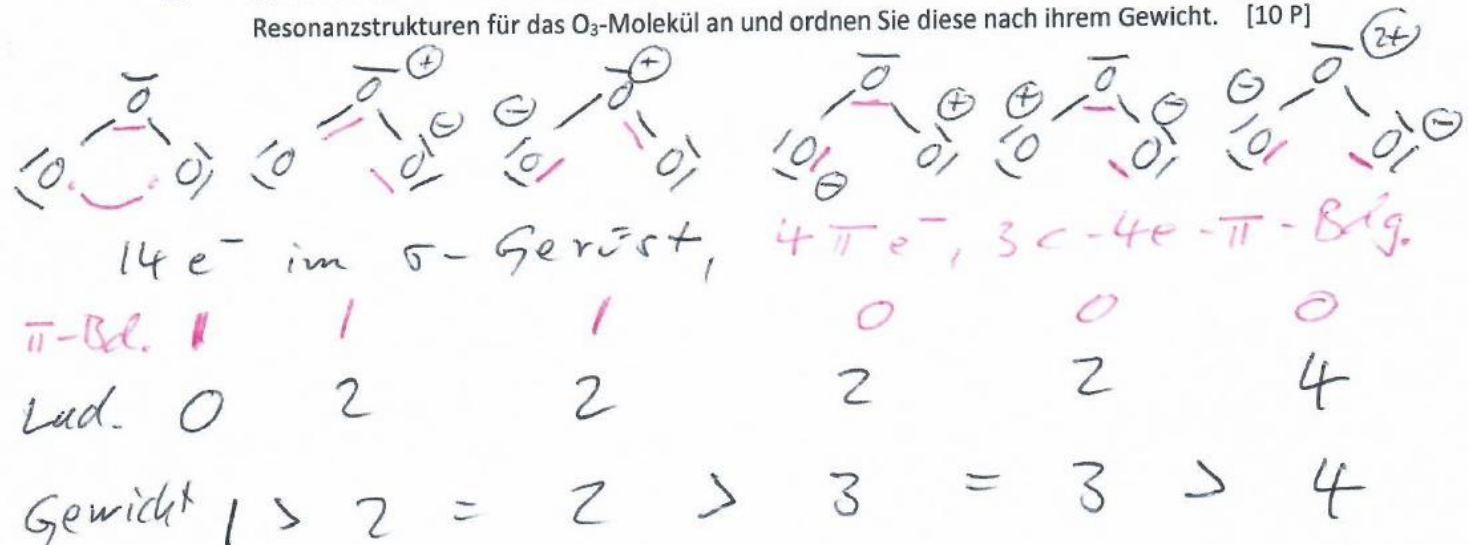
6. Schreiben Sie das komplette π -Resonanzschema für das Ozon-Molekül am (minimaler Basissatz).

Lösung:



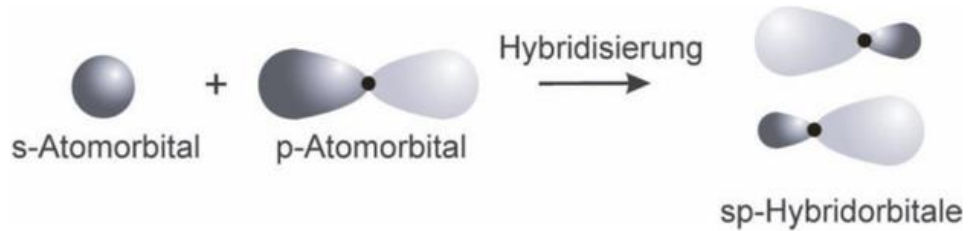
Herleitung?

2. Schreiben Sie unter der Annahme eines minimalen Basissatzes alle möglichen π -Resonanzstrukturen für das O_3 -Molekül an und ordnen Sie diese nach ihrem Gewicht. [10 P]

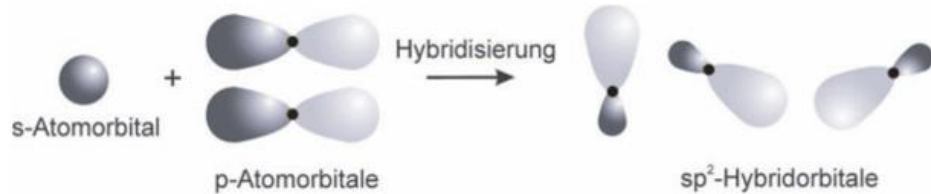


Lewisstrukturen einiger Moleküle

Bei sp-Hybridisierung:



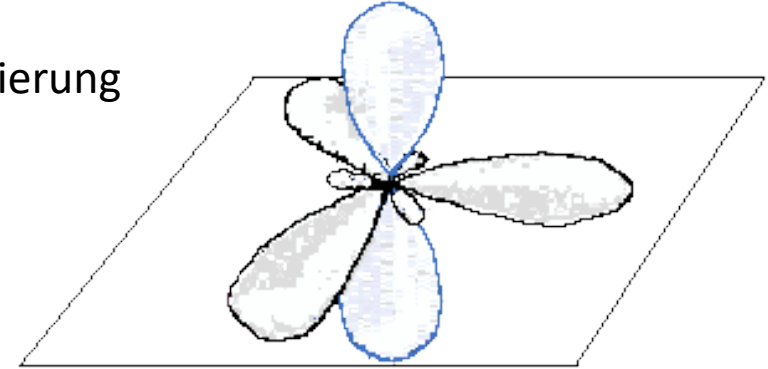
Bei sp^2 -Hybridisierung:



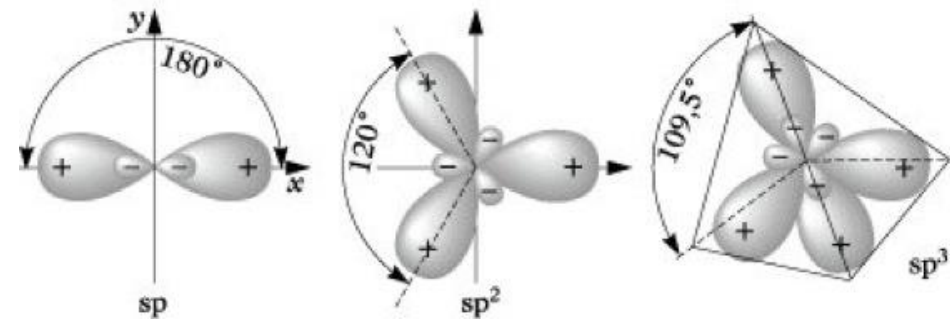
Bei sp^3 -Hybridisierung:



sp^2 -Hybridisierung

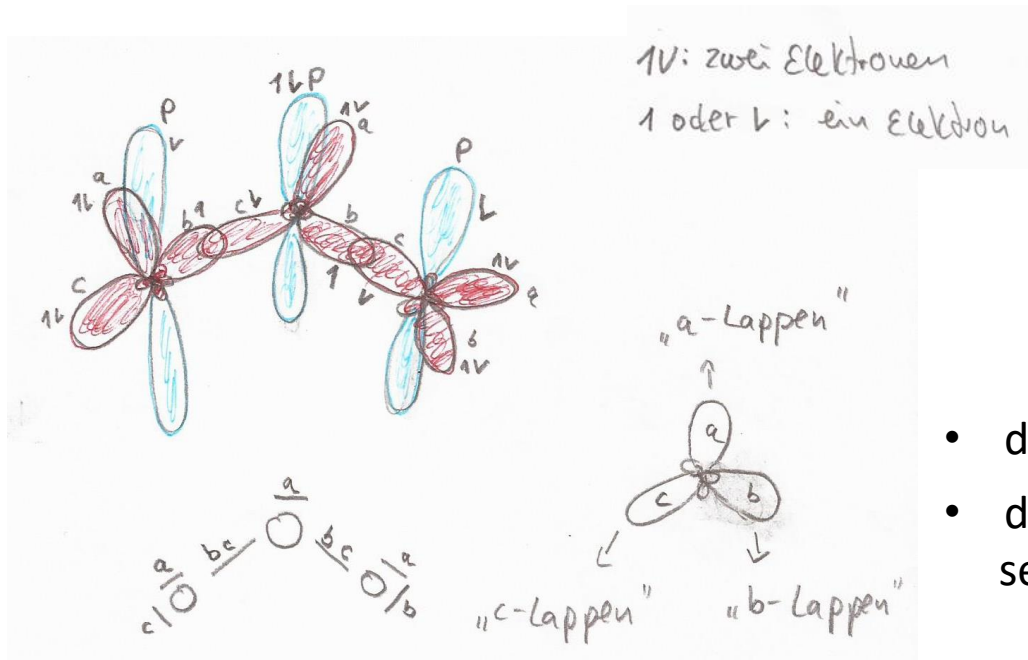


https://www2.chemie.uni-erlangen.de/projects/vsc/chemie-mediziner-neu/bindung/hybridisrg_sp2_sp.html



<https://www.spektrum.de/lexikon/chemie/hybridisierung/4217>

Lewisstrukturen einiger Moleküle



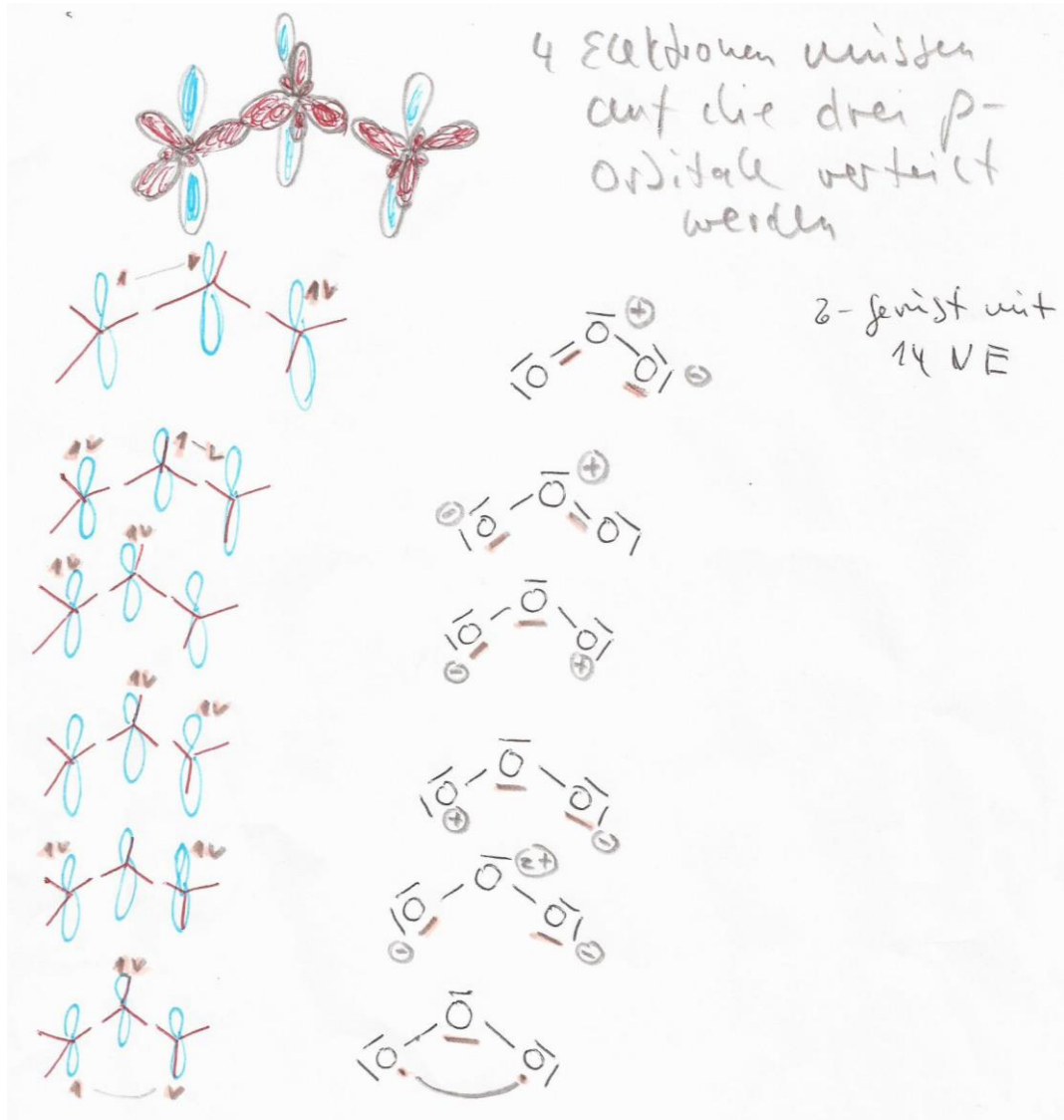
Ein Sauerstoffatom O: 6 Valenzelektronen (VE)

$$3 \text{ O's} = 3 \cdot 6 \text{ VE} = 18 \text{ VE}$$

- drei sp^2 -Hybridorbitale (rot) liegen in der Ebene und bilden ein Dreieck
- das p-Orbital (blau), das nicht an der Hybridisierung beteiligt ist, liegt senkrecht auf der Ebene der drei sp^2 -Hybridorbitale

→ noch 4 Elektronen sind übrig (da 18 VE) und müssen verteilt werden

Lewisstrukturen einiger Moleküle

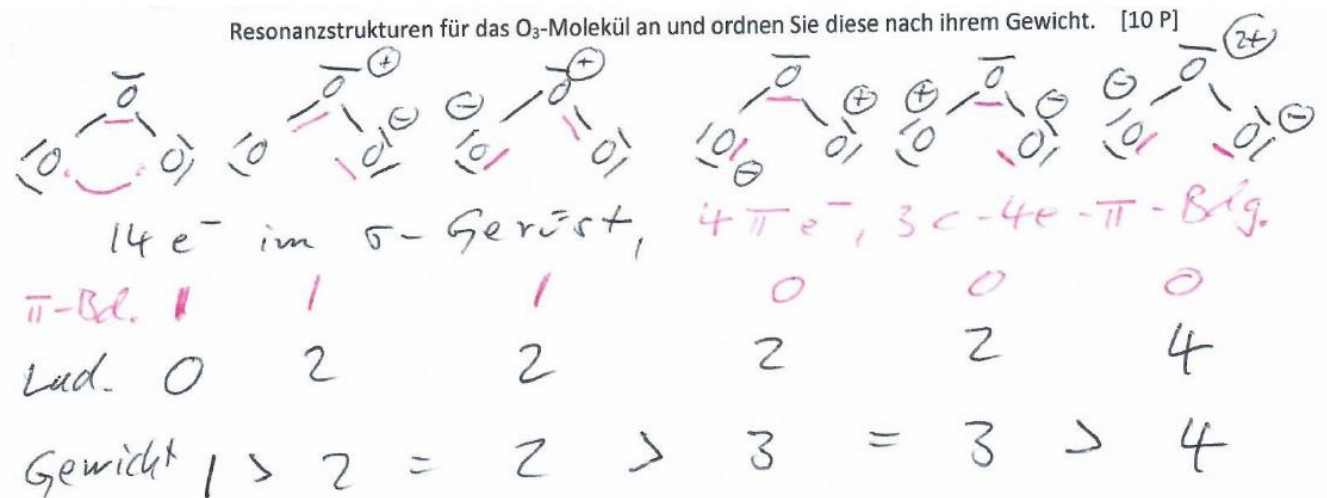


1. Frage: wieviele π -Bindungen gibt es?
 2. Frage: wieviele Ladungen gibt es?
- sortieren

Die höchste Gewichtung und somit die wichtigste Struktur ist die mit:

- am meisten π -Bindungen
- am wenigsten Ladungen
- wenn Ladungen → stehen weit auseinander

Resonanzstrukturen für das O_3 -Molekül an und ordnen Sie diese nach ihrem Gewicht. [10 P]





Wie kann man die wichtigsten Lewisstrukturen herausfinden?

(diese Vorgehensweise gilt nur für H-und He-freie Moleküle und Ionen, es hilft nicht bei der Konnektivität, dass muss man wissen)

Schritt 1: Schreibe die Elementsymbole für alle Atome, die in dem Molekül/Ion anwesend sind.

Schritt 2: Schreibe die Elektronenkonfigurationen für alle diese Atome.

Schritt 3: Berechne wie viele Valenzelektronen (VE) jedes Atom besitzt (nur Elektronen in AOs mit höchster Hauptquantenzahl).

Schritt 4: Addiere alle Valenzelektronen im Molekül/Ion, um die Gesamtzahl der Valenzelektronen zu bestimmen.

Schritt 5: Berechne durch die folgende Gleichung wie viele Bindungen es gibt :

$$\text{Zahl der Bindungen} = \frac{8n - \text{VE}}{2}$$

n = Anzahl der Atome

Wie kann man die wichtigsten Lewisstrukturen herausfinden?

Schritt 6:

Verbinde alle Atome, die miteinander verbunden sein sollen zuerst mit Einfachbindungen, danach mit Doppelbindungen, falls noch Bindungen übrig bleiben.

Schritt 7:

Subtrahiere die Zahl der Elektronen, die gebraucht wurden, um die Bindungen zu schreiben von der Gesamtzahl der Valenzelektronen. Danach teile diese Zahl durch zwei, um die Zahl der freien Elektronenpaare zu bekommen.

Schritt 8:

Verteile die freien Elektronenpaare auf die Atome, die sie aufnehmen können, bis alle verteilt sind.

Schritt 9:

Überprüfe, dass jedes Atom nicht mehr oder weniger Elektronen in der Valenzschale besitzt als ein Oktett

Schritt 10:

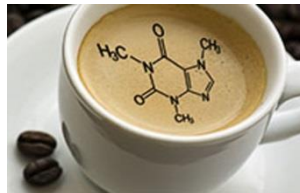
Zähle die Elektronen, die jedem Atom zugeteilt wurden und schreibe Formalladungen dazu falls nötig (falls dem Atom mehr Elektronen zugeteilt wurden als ein neutrales Atom besitzten würde: – Formalladung(en). Wenn weniger Elektronen zugeteilt wurden als das neutrale Atom besitzt: + Formalladung(en))

Schritt 11:

Überprüfe, dass die Gesamtsumme der Formalladungen gleich der Gesamtladung des Ions ist (Moleküle = neutral)

Schritt 12:

Überlege, ob es weitere Resonanzstrukturen gibt, die auch wichtig für das Resonanzschema sind



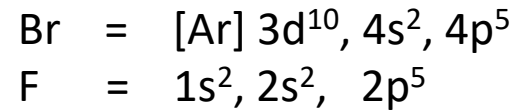
Beispiel: Schreibe eine wichtige Lewisstruktur für das BrF_3 Molekül

Hintergrund-Info: Konnektivität zeigt 3 x F-Atome, die an das zentrale Br-Atom gebunden sind

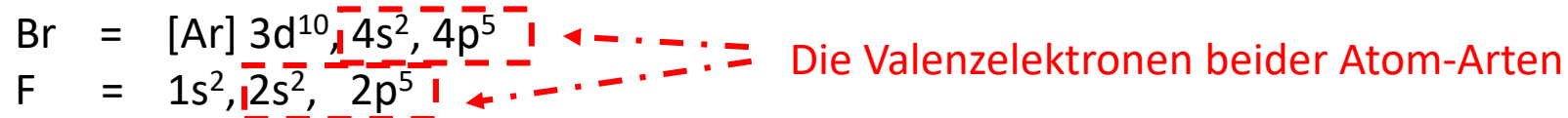
Schritt 1:

&

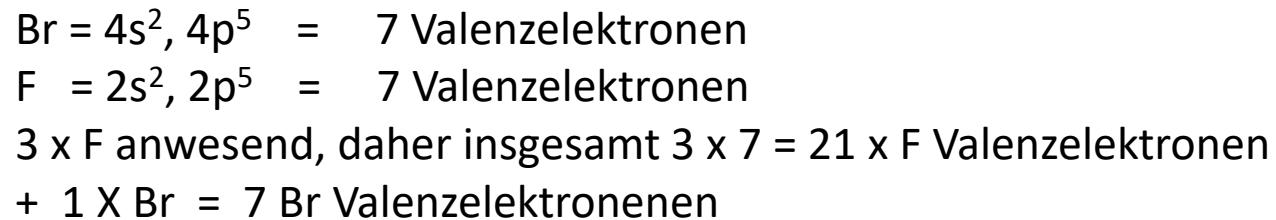
Schritt 2:



Schritt 3:



Schritt 4:



Insgesamt sind 28 Valenzelektronen im BrF_3 -Molekül vorhanden

Schritt 5:

$$\text{Zahl der Bindungen} = \frac{(8 \times 4) - 28}{2}$$

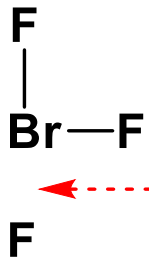
Zahl der Bindungen = 2 Bindungen



Beispiel: Schreibe eine wichtige Lewisstruktur für das BrF_3 Molekül

Schritt 6:

Aus Schritt 5 wissen wir, dass 2 Bindungen zur Verfügung stehen



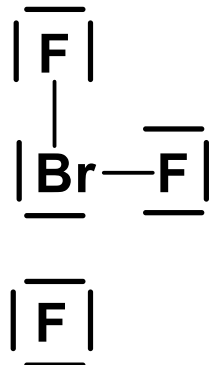
nicht genügend Bindungen,
um alle Atome zu verknüpfen
(die miteinander verknüpft werden sollen)

Schritt 7:

4 VE werden für die Bindungen gebraucht; Gesamtzahl der VE = 28 e^- ; $28 - 4 = 24$ Elektronen
24 Elektronen geteilt durch 2 = 12 freie Elektronenpaare

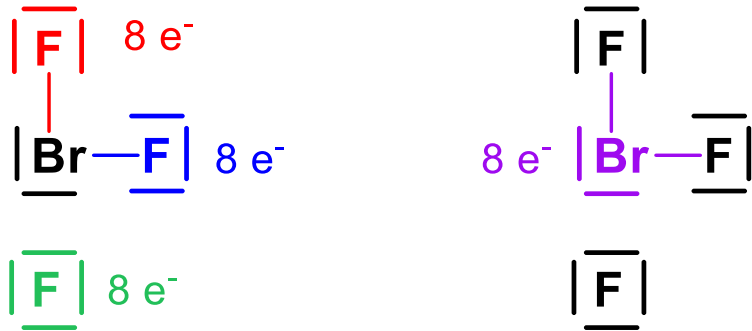
Schritt 8:

Die Verteilung von 12 freien Elektronenpaaren:



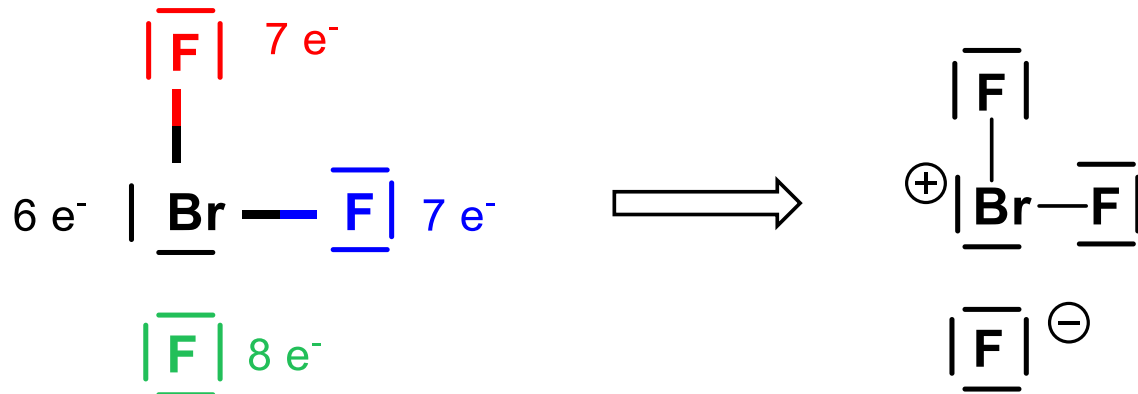
Beispiel: Schreibe eine wichtige Lewisstruktur für das BrF_3 Molekül

Schritt 9: Überprüfe, dass jedes Atom ein Oktett besitzt:



Schritt 10: Sind Formalladungen nötig?

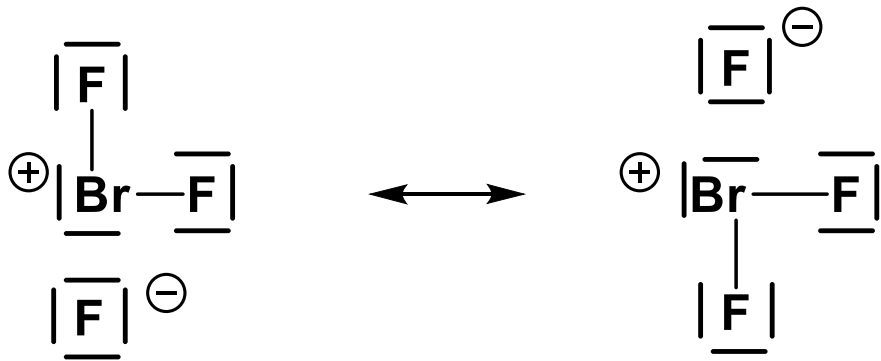
(neutrales) F-Atom = 7 VE, (neutrales) Br-Atom = 7 VE



Schritt 11: Summe der Formalladungen = 0; BrF_3 ist ein neutrals Molekül, also Gesamtladung = 0

Beispiel: Schreibe eine wichtige Lewisstruktur für das BrF_3 Molekül

Schritt 12: Andere Resonanzstrukturen möglich? z.B. Spiegelbilder?

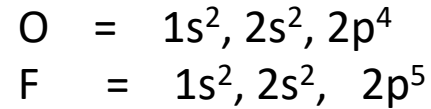


Beispiel: Schreib eine wichtige Lewisstruktur für das O_2F_2 Molekül

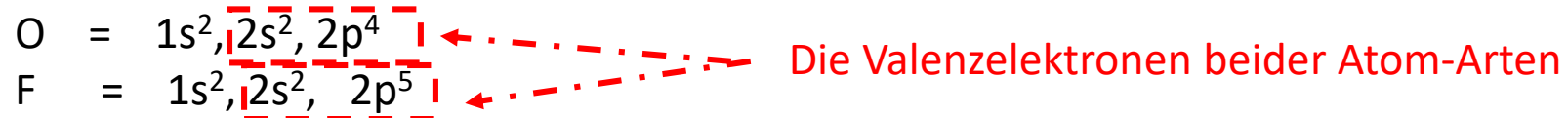
Hintergrund-Info: Konnektivität zeigt 2 x O-Atome, die aneinander gebunden sind und mit jeweils einem F-Atom verbunden sind, d.h. FOOF

Schritt 1: &

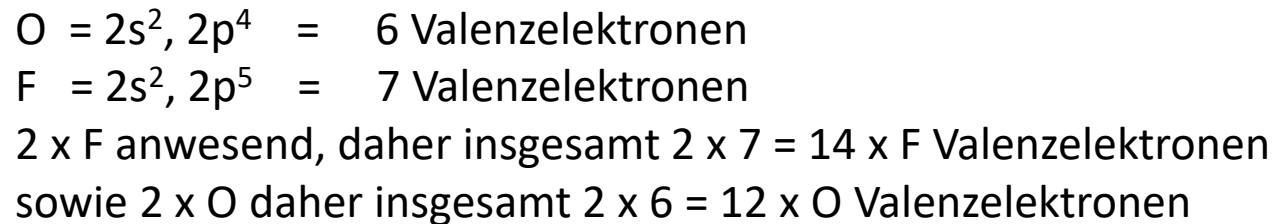
Schritt 2:



Schritt 3:



Schritt 4:

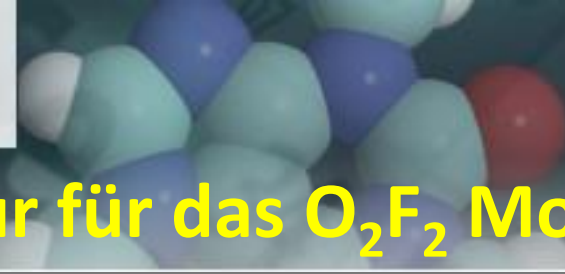


Insgesamt sind 26 Valenzelektronen im O_2F_2 -Molekül vorhanden

Schritt 5:

$$\text{Zahl der Bindungen} = \frac{(8 \times 4) - 26}{2}$$

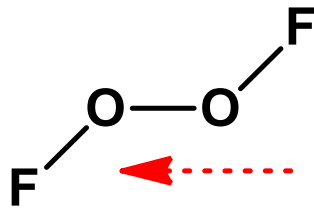
Zahl der Bindungen = 3 Bindungen



Beispiel: Schreib eine wichtige Lewisstruktur für das O_2F_2 Molekül

Schritt 6:

Aus Schritt 5 wissen wir, dass 3 Bindungen zur Verfügung stehen



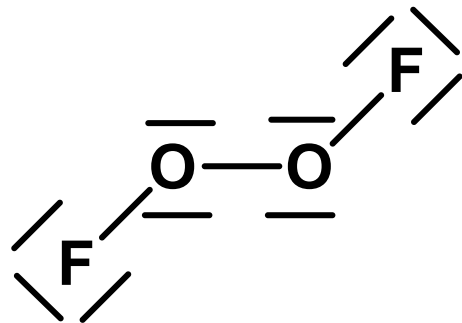
Genügend Bindungen stehen zur
Verfügung, um alle Atome zu verknüpfen
(die miteinander verknüpft werden sollen)

Schritt 7:

6 VE werden gebraucht für die Bindungen, Gesamtzahl der VE = $26 e^-$; $26 - 6 = 20$ Elektronen
20 Elektronen geteilt durch 2 = 10 freie Elektronenpaare

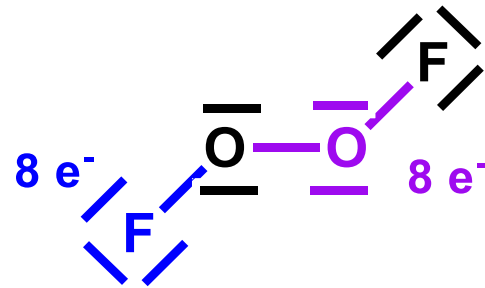
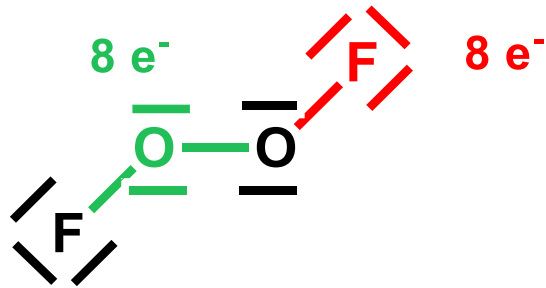
Schritt 8:

Die Verteilung von 10 freien Elektronenpaaren:



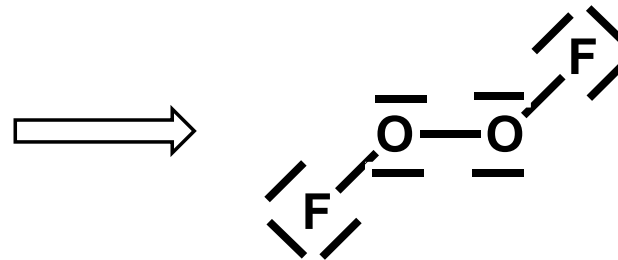
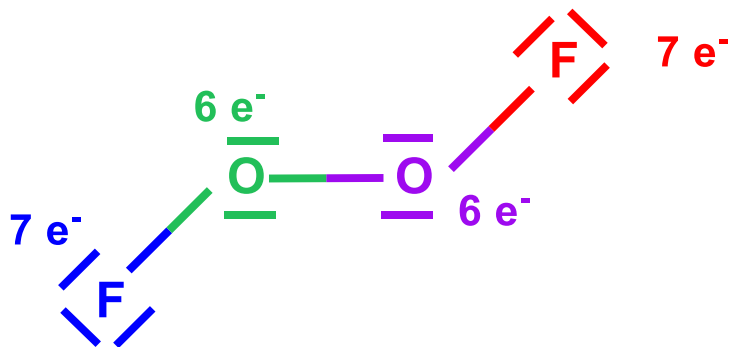
Beispiel: Schreib eine wichtige Lewisstruktur für das O_2F_2 Molekül

Schritt 9: Überprüfe, dass jedes Atom ein Oktett besitzt:



Schritt 10: Sind Formalladungen nötig?

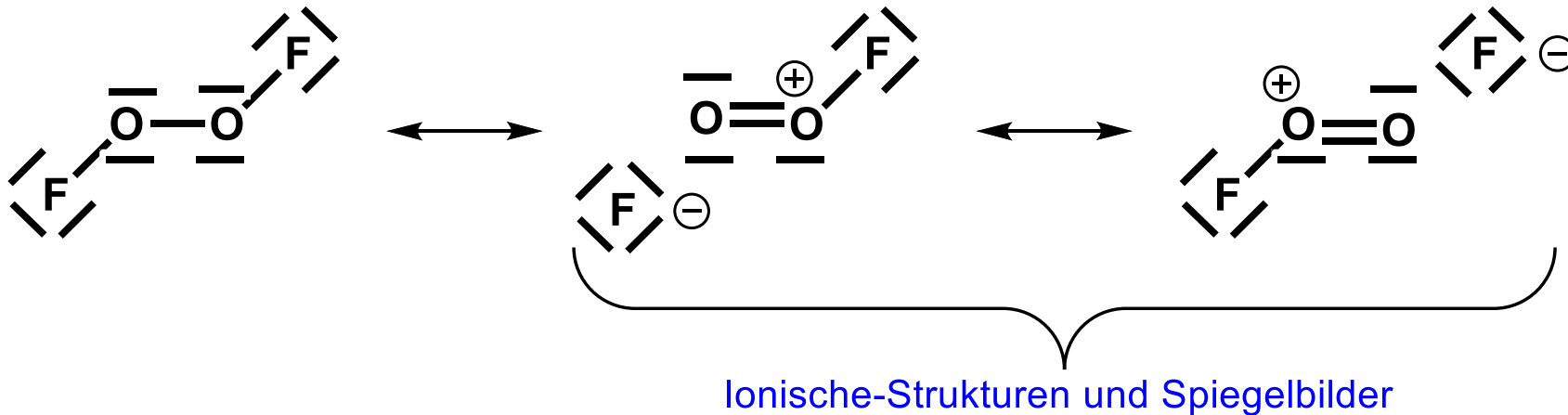
(neutrales) F-Atom = 7 VE, (neutrales) O-Atom = 6 VE



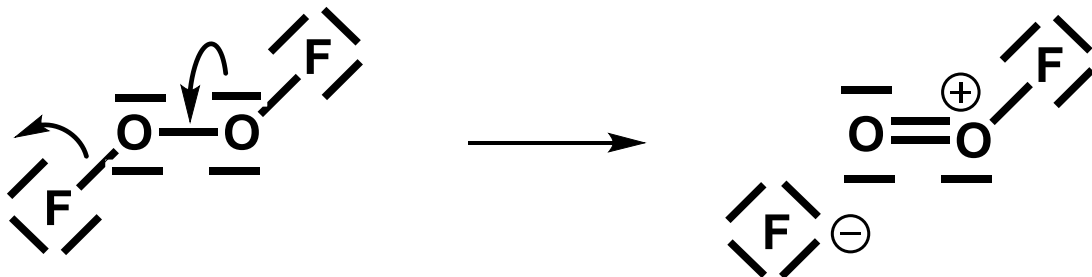
Schritt 11: Summe der Formalladungen = 0; O_2F_2 ist ein neutrals Molekül, also Gesamtladung = 0

Beispiel: Schreib eine wichtige Lewisstruktur für das O_2F_2 Molekül

Schritt 12: Andere Resonanzstrukturen möglich? z.B. Spiegelbilder? Ionische Strukturen?



(Woher kommen ionische Strukturen?):



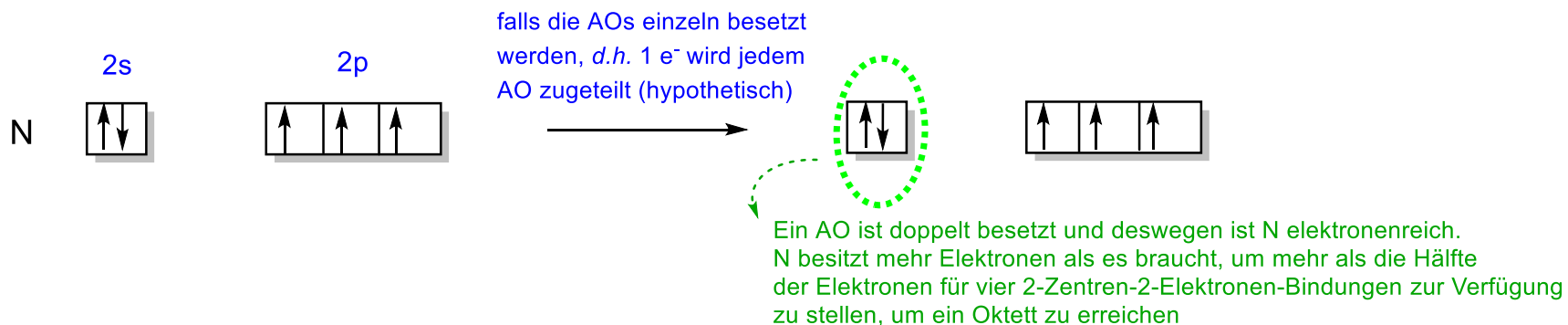
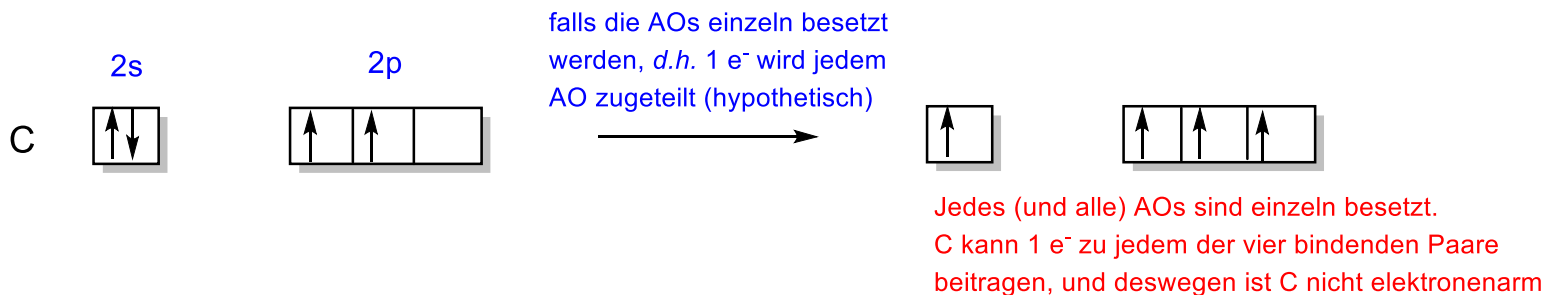
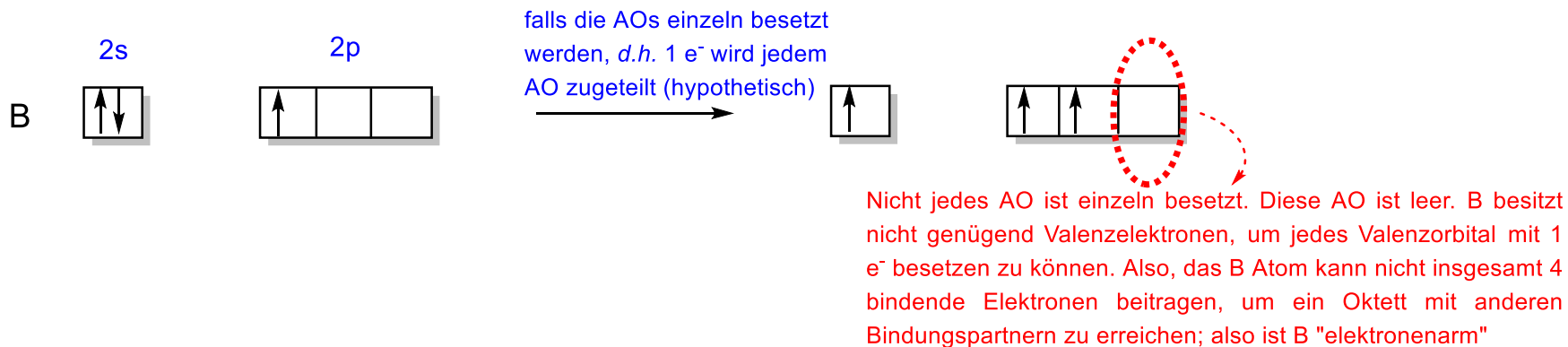


Allgemeine Regeln, um die Wichtigkeit einzelner Resonanzstrukturen zu bewerten

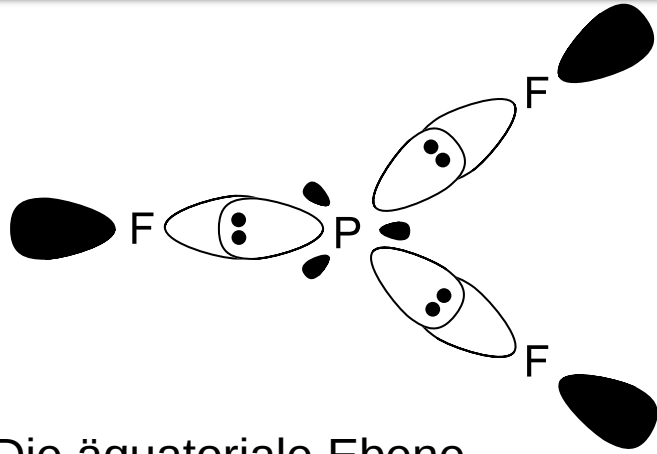
Falls es möglich ist, mehrere Resonanzstrukturen zu schreiben, wie kann man wissen, welche Strukturen qualitativ am wichtigsten sind? Welche Strukturen werden den prozentual höchsten Beitrag in einem Resonanzschema haben?

- (i) **maximiere** die Zahl der **Bindungen**
- (ii) **minimiere** die Zahl der **Formalladungen**
- (iii) **minimiere** die **Größe** die **Formalladungen** (z.B. +1 ist besser als +2)
- (iv) Falls Formalladungen geschrieben werden müssen, dann:
 - Formalladungen** mit **gleichem** Vorzeichen (+ und + oder - und -) so weit **auseinander** wie möglich;
 - Formalladungen** mit **entgegengesetztem** Vorzeichen (+ und -) so nah **zusammen** wie möglich
- (v) **Formalladungen** mit – **Vorzeichen** dem **elektronegativeren Atom** zuteilen (wenn möglich)
Formalladungen mit + **Vorzeichen** dem **weniger elektronegativen** Atom zuteilen (wenn möglich)

Elektronenreiche und elektronenarme Atome

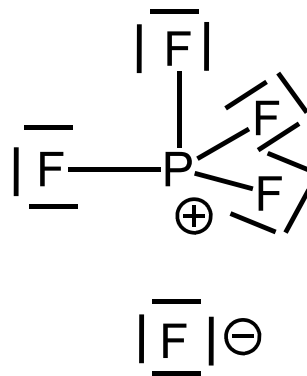
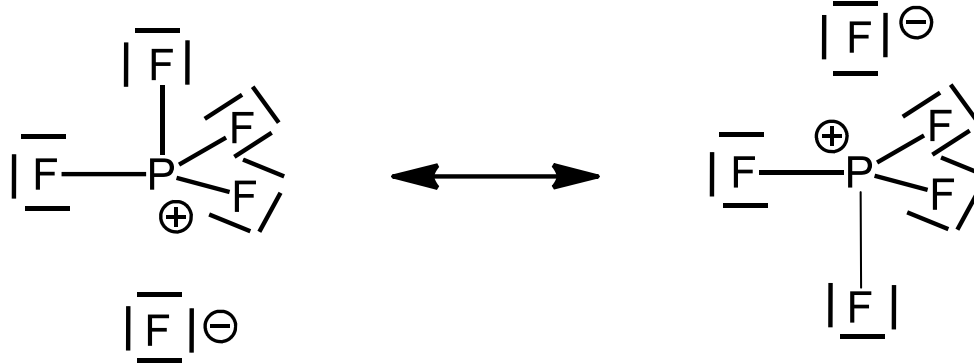


Eine einfache Beschreibung der Bindungen im PF_5 -Molekül

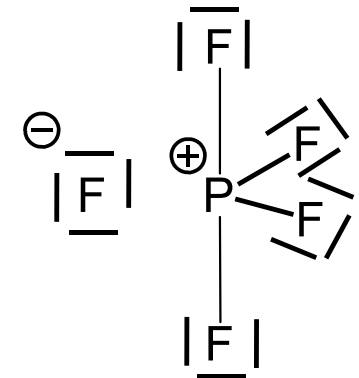
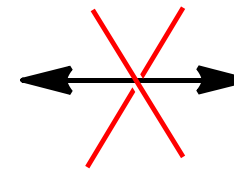


Die äquatoriale Ebene
kann als sp^2 betrachtet werden
bzgl. des Zentral-P-Atoms

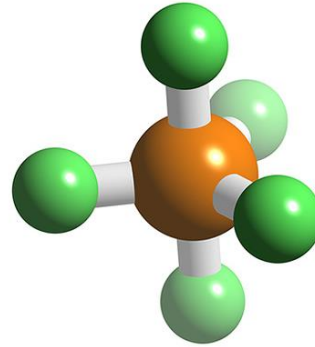
Das übrig gebliebene 3p AO
des P-Atoms bildet entlang der
axialen F-P-F Achse eine
3-Zentren-4-Elektronen-Bindung

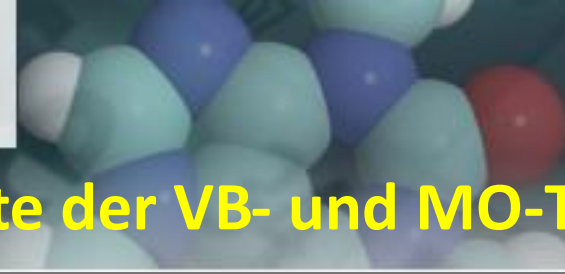


3-Zentren-4-Elektronen-Bindung
liegt entlang der axialen Achse



Eine 3-Zentren-4-Elektronen-Bindung
ist meist linear und kann daher nicht
Teil der äquatorialen Ebene sein





Eine Übersicht: Unterschiede und wichtige Aspekte der VB- und MO-Theorie

	Klassische VB-Theorie	MO-Theorie
Orbital-Typ	Atomorbitale (AOs) direkt benutzt	AOs werden benutzt, um kanonische MOs zu bilden, die eine Linearkombination (+ oder -) von AOs (LCAO) sind. Es kann ein bindendes (+), antibindendes (-) oder nichtbindendes MO entstehen.
Hybridisierung	Manchmal hilfreich, aber nicht erforderlich. Linearkombination von AOs, die Hybridorbitale (HOs) bilden	selten benutzt
Orbital-Überlappungs-Bild	AOs bleiben unverändert	AOs die überlappen, werden benutzt, um delokalisierte, nicht-überlappende MOs mit σ - oder π -Symmetrie zu erzeugen.
orthogonal	Aos, die überlappen, sind nicht orthogonal	Die MOs, die gebildet werden, sind orthogonal – sie überlappen nicht
Oktettregel	Ja, falls nur s- und p-Orbitale für Hauptgruppenmoleküle benutzt werden.	Ja, falls nur s- und p-Orbitale für die Bildung von MOs in Hauptgruppenmolekülen benutzt werden.



Eine Übersicht: Unterschiede und wichtige Aspekte der VB- und MO-Theorie

	Klassische VB Theorie	MO-Theorie
Bindungen (Spin-Paarung) zwischen nicht-benachbarten Atomen möglich?	Ja, "Long bonds" oder "Dewar bonds"	Nein
Ionische Resonanz-Strukturen?	Ja, falls reine AOs benutzt werden	Nein
Was passiert, wenn die Elektronen nicht vollständig lokalisiert sind in den Bindungen (z.B. in Benzol, NO_3^-)?	Resonanz zwischen verschiedenen mesomeren Resonanz-Strukturen, "Resonance Stabilization Energy (RSE)"	Nein, MOs sind über das gesamte Molekül delokalisiert - Delokalisierungsenergie
Grundlegender Unterschied zwischen den Theorien	Die resultierende Wellenfunktion ist das Produkt aus einzeln (oder doppelt) besetzten AOs	Die resultierende Wellenfunktion ist das Produkt aus einzeln (oder doppelt) besetzten MOs

Einige Begriffe



Begriff	Erklärung
Atomorbital (AO)	Ein-Elektron-Wellenfunktion als Lösung der Schrödinger-Gleichung für ein Atom.
Aufbau-Prinzip	Regel für den Aufbau der Elektronenkonfiguration für Atome und Moleküle. Maximal zwei Elektronen sind je Orbital zugeteilt in der Reihenfolge der steigenden Orbitalenergie, d.h. Orbitale mit niedrigerer Energie werden zuerst gefüllt vor Orbitalen mit höherer Energie.
Pauli-Prinzip	Maximal zwei Elektronen kann ein Orbital besitzen, und dann nur wenn die Spins der Elektronen entgegengesetzt sind. Die Wellenfunktion eines Mehrelektronen-Systems muss antisymmetrisch sein bzgl. der Permutation der Raum-Spin-Koordinaten für jedes Elektronenpaar.
HOMO	<u>H</u> ighest <u>O</u> ccupied <u>M</u> olecular <u>O</u> rbital (höchstes besetztes Molekülorbital)
LUMO	<u>L</u> owest <u>U</u> noccupied <u>M</u> olecular <u>O</u> rbital (niedrigstes, unbesetztes Molekülorbital)
SOMO	<u>S</u> ingly (<u>S</u> emi) <u>O</u> ccupied <u>M</u> olecular <u>O</u> rbital (einfach besetztes Molekülorbital) Ein einfach besetztes MO – z.B. das HOMO eines Radikals