

Vorlesung Allgemeine Chemie: Chemische Bindung

Inhalte

Gruppentendenzen: Alkalimetalle, Halogene, Reaktion mit H_2 und H_2O , basische und saure Oxide, Ionenbindung, Gitterenergie, Tendenzen in Abhängigkeit von Ladung und Radius, Eigenschaften von Salzen, Typen von Kationen, Typen von Anionen, Ionenradien: Bestimmung, Kationen, Anionen im Verhältnis zum Kovalenzradius,

Polarisation des Anions, Übergang zur kovalenten Bindung innerhalb der 2. Periode (NaBr bis CIBr), Al_2Br_6 , Oktettregel, Kohlenstoff als "Zentralelement": vier kovalente Bindungen, ein Oktett, tetraedrische Struktur

Kovalente Bindung: MO-Beschreibung für Diwasserstoff, Bindungspolarität, Dipolmoment, Elektronegativität nach Pauling, Elektronegativität nach Mulliken, Tendenz im PSE, Bindungstyp und Elektronegativitätsdifferenz, Kovalente Bindung: Lewis-Formeln, Konnektivität, Formalladungen, Partialladungen, Mesomerie, Resonanzstrukturen, Oxidationszahlen, Unterschied VB-Methode/MO-Methode: MO des Disauerstoffs

Vorlesung Allgemeine Chemie: Chemische Bindung

Inhalte

VSEPR-Theorie: Molekülgeometrie, Einfluss freier Elektronenpaare und von Mehrfachbindungen, Resonanzstrukturen Schwefelhexafluorid, hypervalente Verbindungen, Vermeidung der Oktetterweiterung in LEWIS-Strukturen, Molekulpolarität

VB-Theorie: Hybridisierung, Bindungstypen, Mehrfachbindungen, Hybridisierungstendenz in Abhängigkeit der Periode, delokalisierte Pi-Elektronendichte (Nitrat), Ausnahme von der Oktettregel: ungerade Elektronenzahl (Beispiel und Reaktivität Stickoxide), Elektronenmangelverbindungen, Resonanzstrukturen BF_3

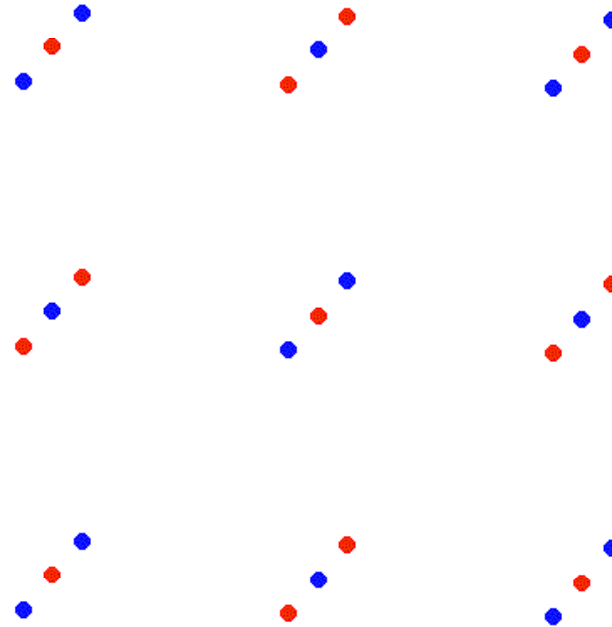
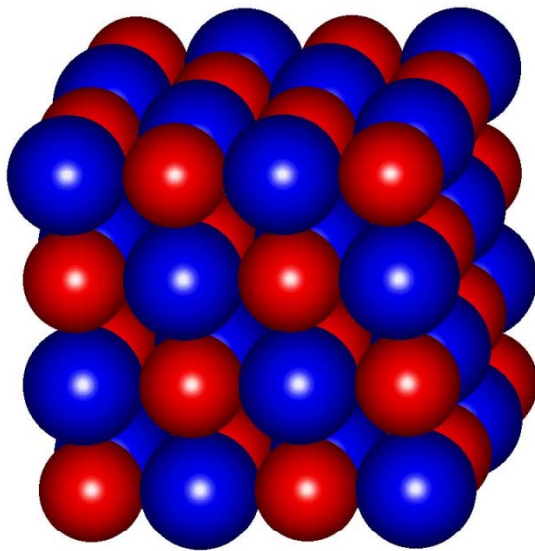
Ableitung der Bänderstruktur von Metallen aus MO, Metalle: Elektronengasmodell, Bändermodell: Metall, Halbleiter, Isolator, Leitfähigkeit, Temperaturabhängigkeit des Widerstandes, Metalle: Strukturen, dichteste Packungen, Trends: Schmelzpunkte, Dichten, Leitfähigkeit

Die folgenden Folien haben in der Vorlesung zur Veranschaulichung ausgewählter Fakten gedient, sie stellen keine umfassende Darstellung der betreffenden Themen dar.

Vorlesung Allgemeine Chemie: Struktur und Bindung

Kristalle: Fernordnung der Ionen
kleinste Einheit: Elementarzelle

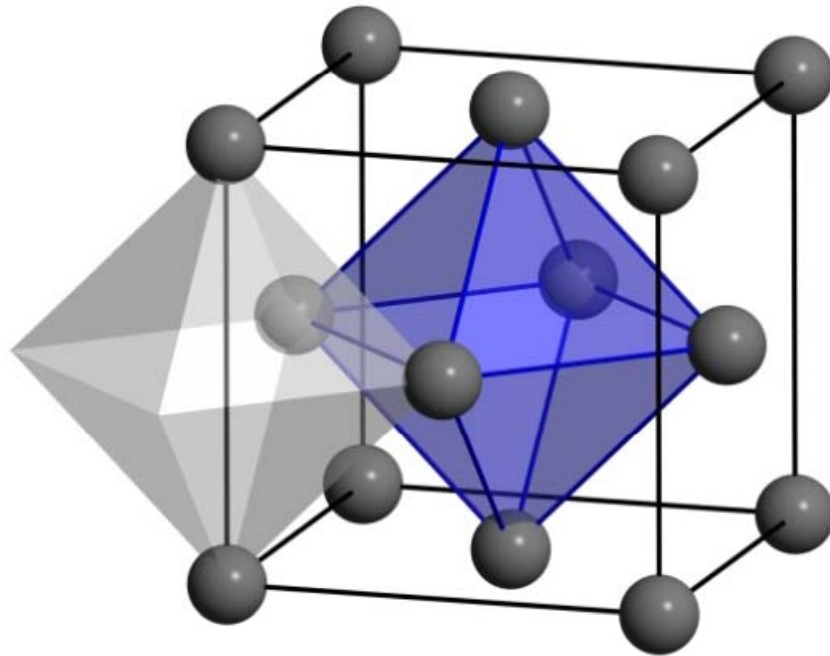
Beispiel NaCl
Strukturtyp



Cl^- kubisch flächenzentriert, Na^+ in Oktaederlücken oder *vice versa*

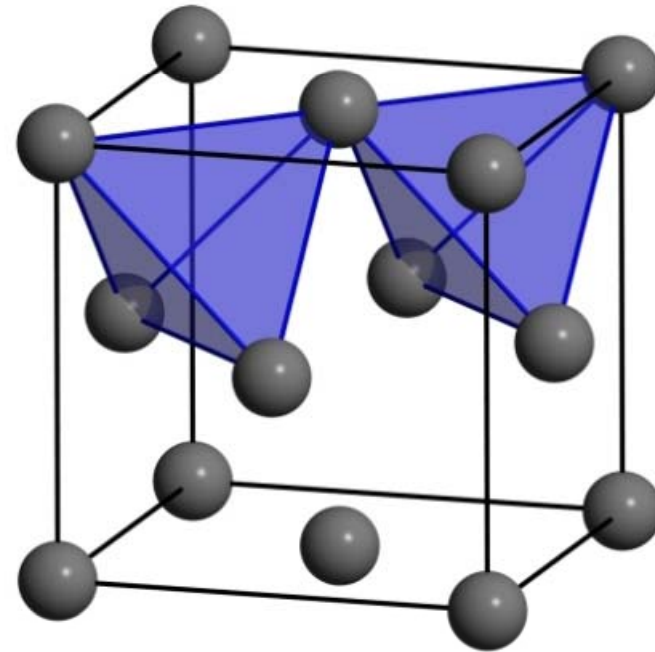
Vorlesung Allgemeine Chemie: Struktur und Bindung

**4 Oktaederlücken pro Zelle
(eine ganze in der Mitte +
 $4 \times 1/4$ in 3 Raumrichtungen)**



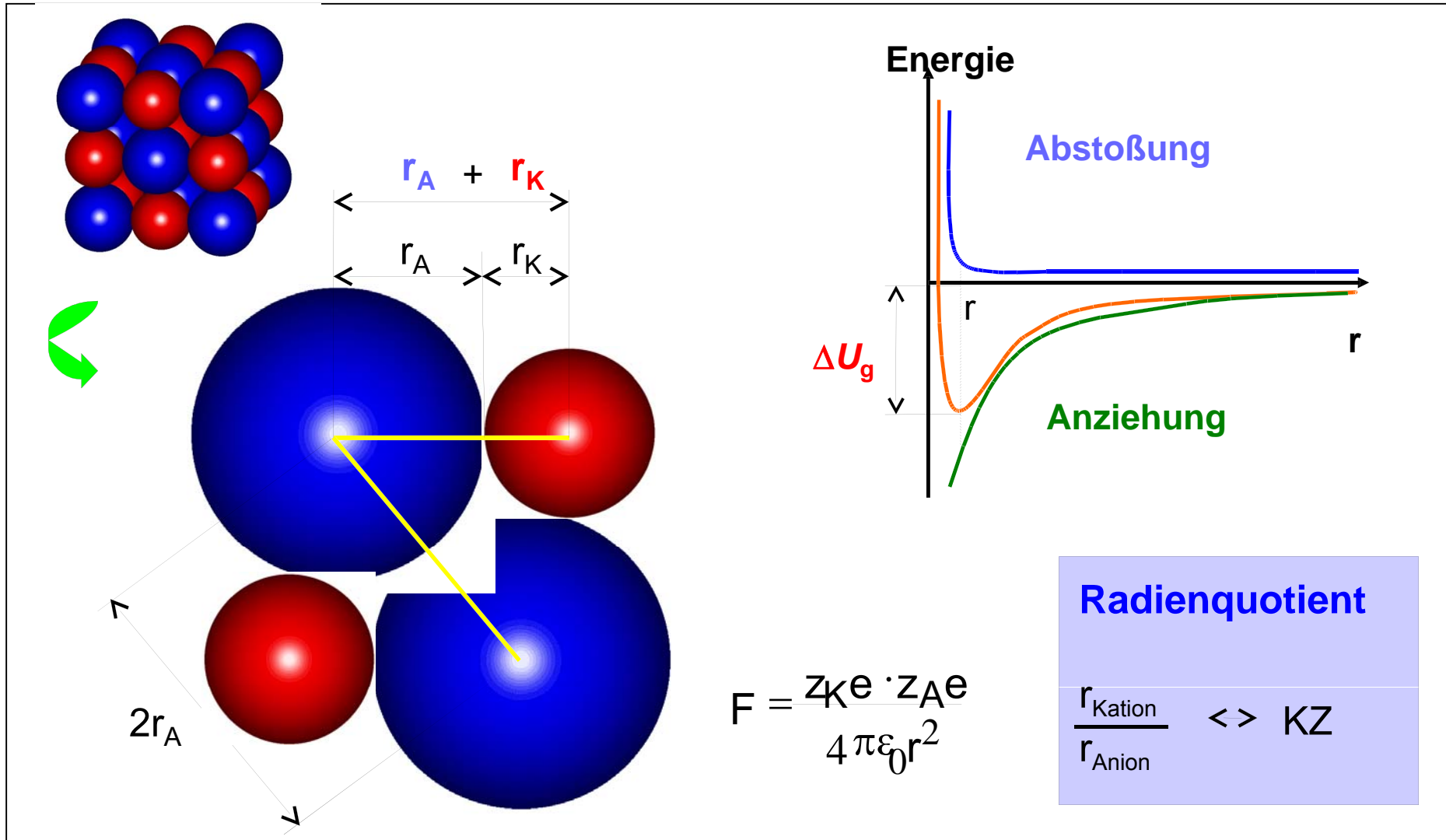
a

8 Tetraederlücken pro Zelle



b









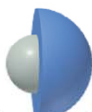
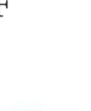






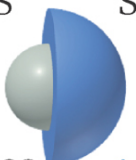
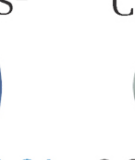
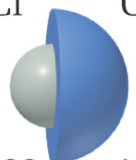
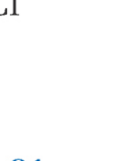






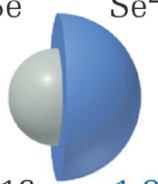
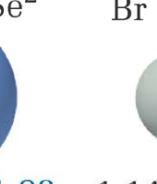
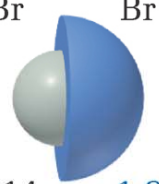

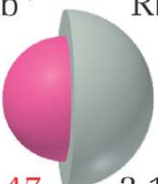





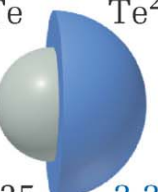
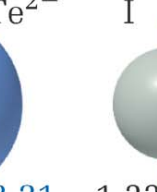
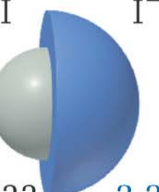

Vorlesung Allgemeine Chemie: Struktur und Bindung



Radienquotient

$$\frac{r_{\text{Kation}}}{r_{\text{Anion}}} \ll \gg \text{KZ}$$

Vorlesung Allgemeine Chemie: Struktur und Bindung

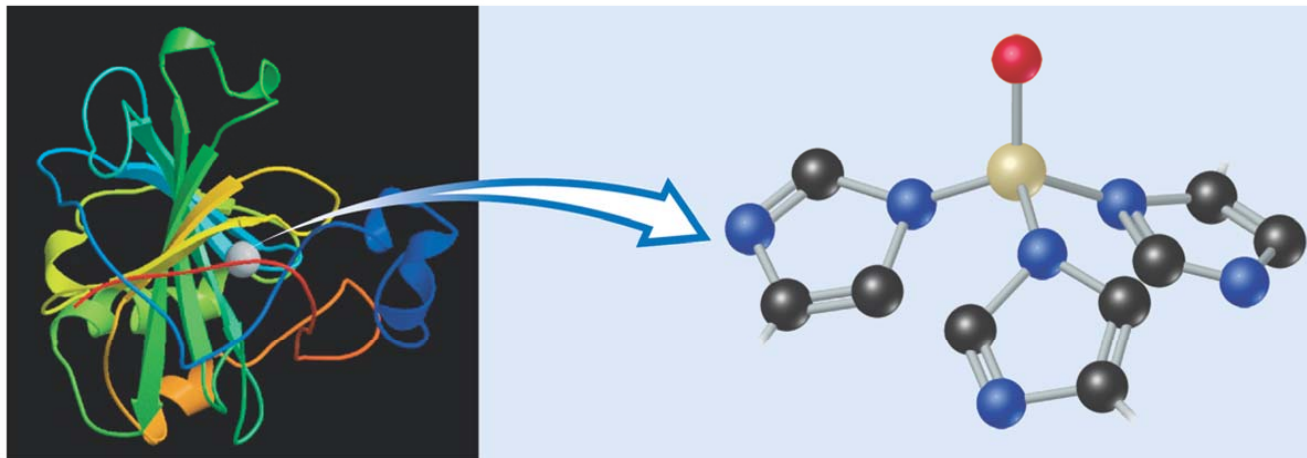
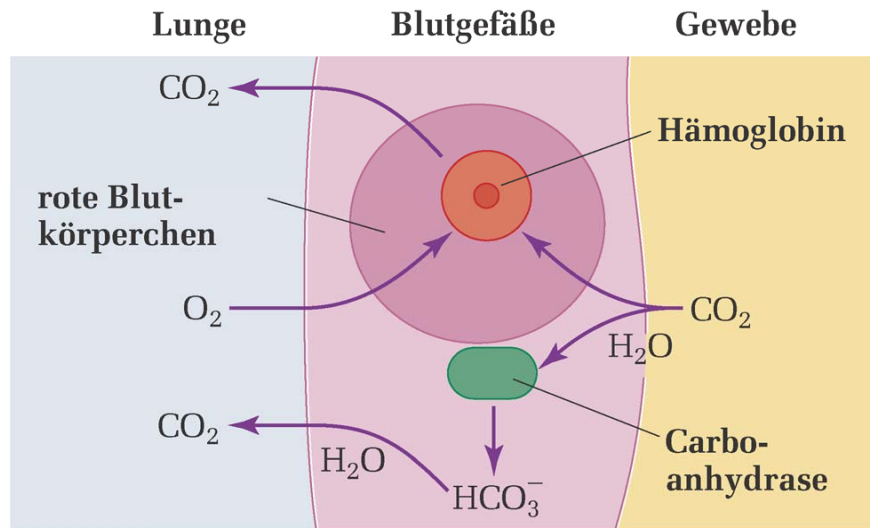
Gruppe 1A		Gruppe 2A		Gruppe 3A		Gruppe 6A		Gruppe 7A	
Li ⁺	Li	Be ²⁺	Be	B ³⁺	B	O	O ²⁻	F	F ⁻
									
0,68	1,34	0,31	0,90	0,23	0,82	0,73	1,40	0,71	1,33
Na ⁺	Na	Mg ²⁺	Mg	Al ³⁺	Al	S	S ²⁻	Cl	Cl ⁻
									
0,97	1,54	0,66	1,30	0,51	1,18	1,02	1,84	0,99	1,81
K ⁺	K	Ca ²⁺	Ca	Ga ³⁺	Ga	Se	Se ²⁻	Br	Br ⁻
									
1,33	1,96	0,99	1,74	0,62	1,26	1,16	1,98	1,14	1,96
Rb ⁺	Rb	Sr ²⁺	Sr	In ³⁺	In	Te	Te ²⁻	I	I ⁻
									
1,47	2,11	1,13	1,92	0,81	1,44	1,35	2,21	1,33	2,20

Vorlesung Allgemeine Chemie: Struktur und Bindung

Bedeutung der Ionengröße: Carboanhydrase

Zn^{2+} : 74 pm \rightarrow **essentiell**

Cd^{2+} : 95 pm \rightarrow **toxisch**



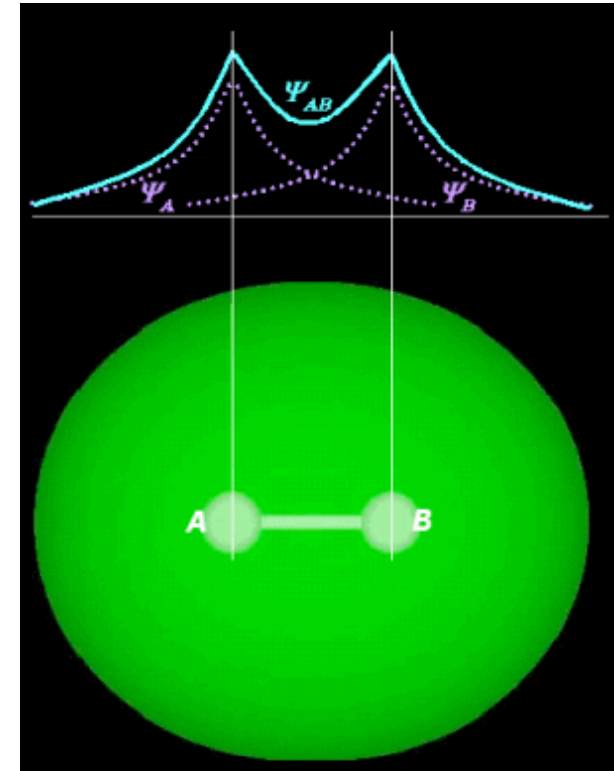
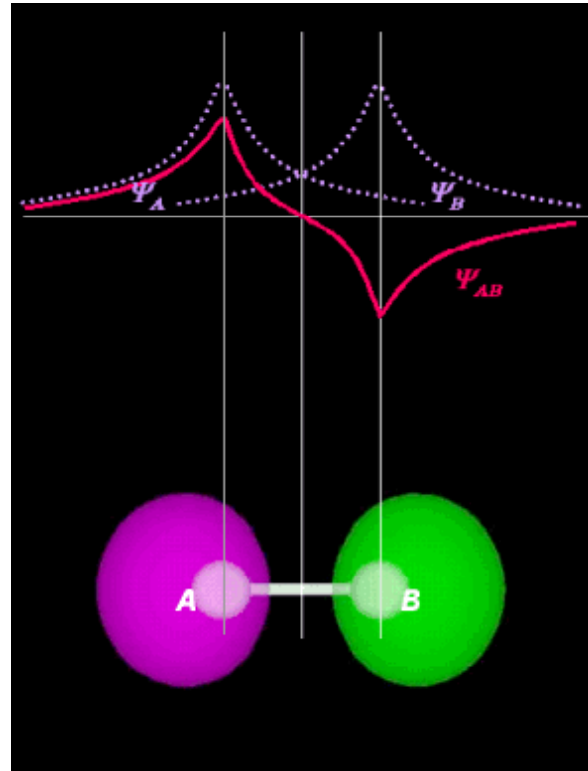
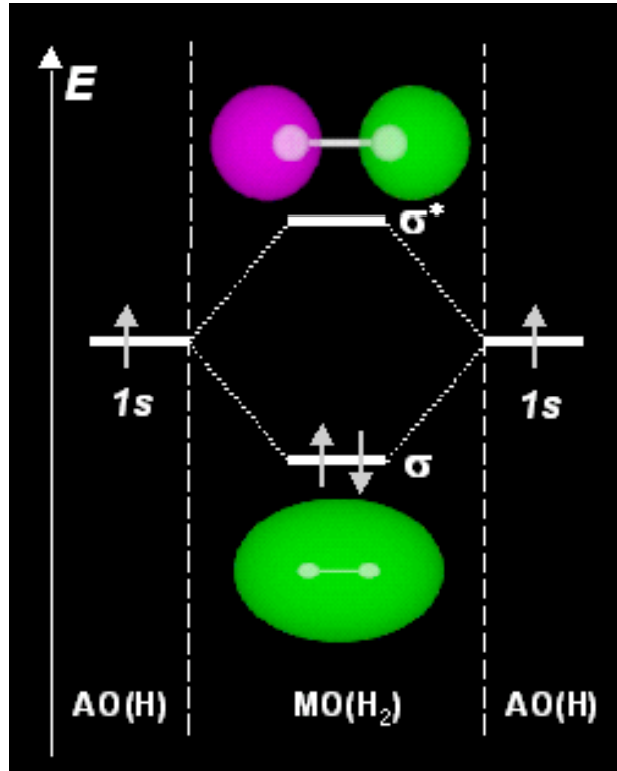
Vorlesung Allgemeine Chemie: Struktur und Bindung

Durchschnittliche Bindungsenthalpien in kJ/mol

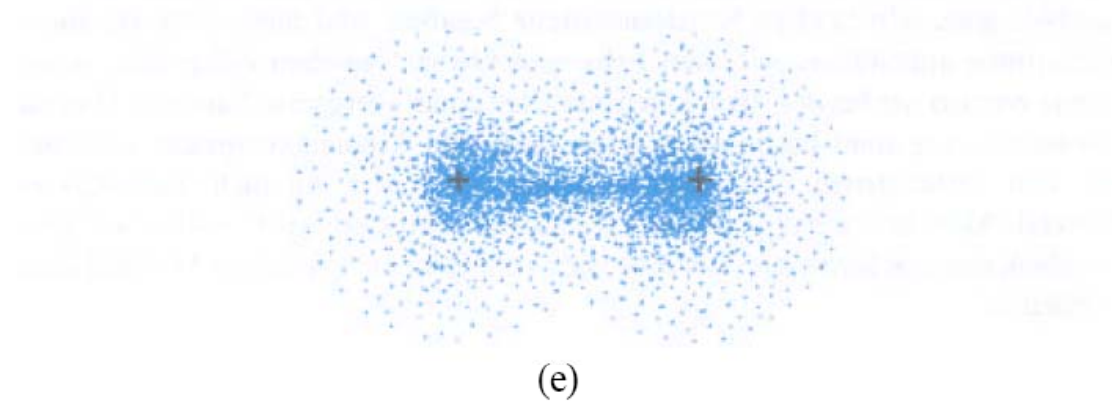
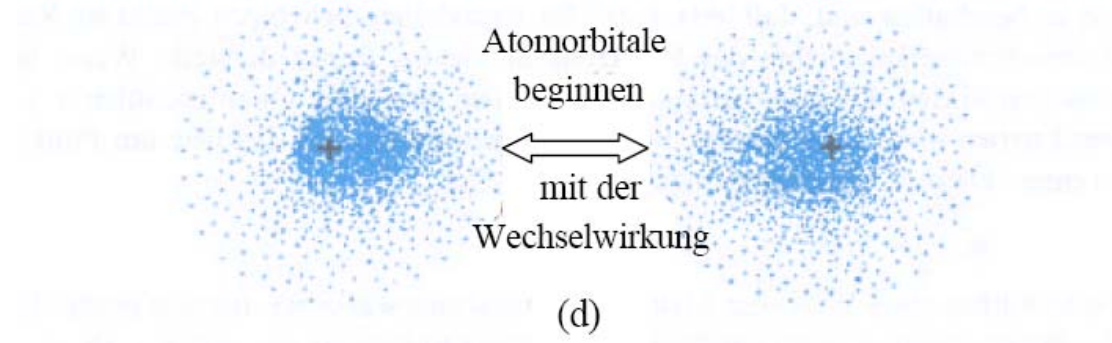
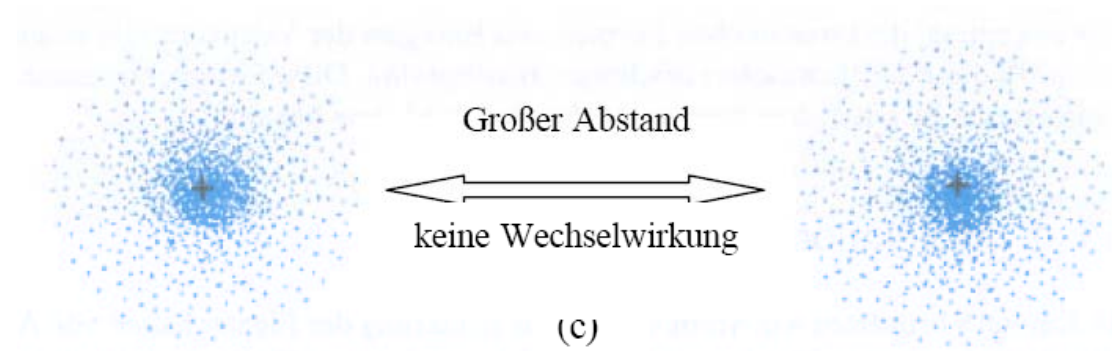
Einfachbindungen		Zweifachbindungen		Dreifachbindungen	
H-H	436				
Cl-Cl	242				
H-Cl	431				
C-C	348	C=C	614	C≡C	839
N-N	163	N=N	418	N≡N	941
O-O	146	O=O	495		
C-H	413				
O-H	463				
F-H	567				

Vorlesung Allgemeine Chemie: Struktur und Bindung

Molekülorbital-Schema für H₂

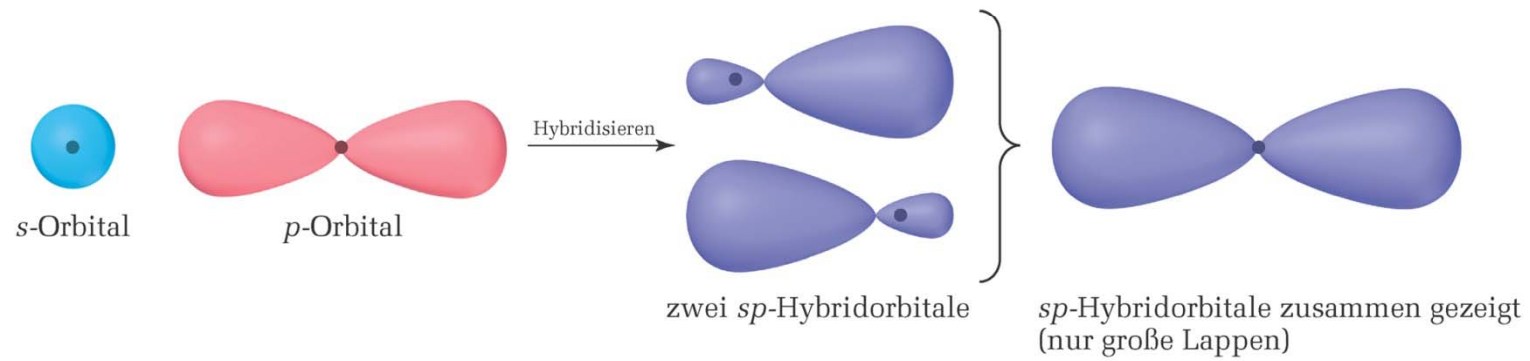


Vorlesung Allgemeine Chemie: Struktur und Bindung

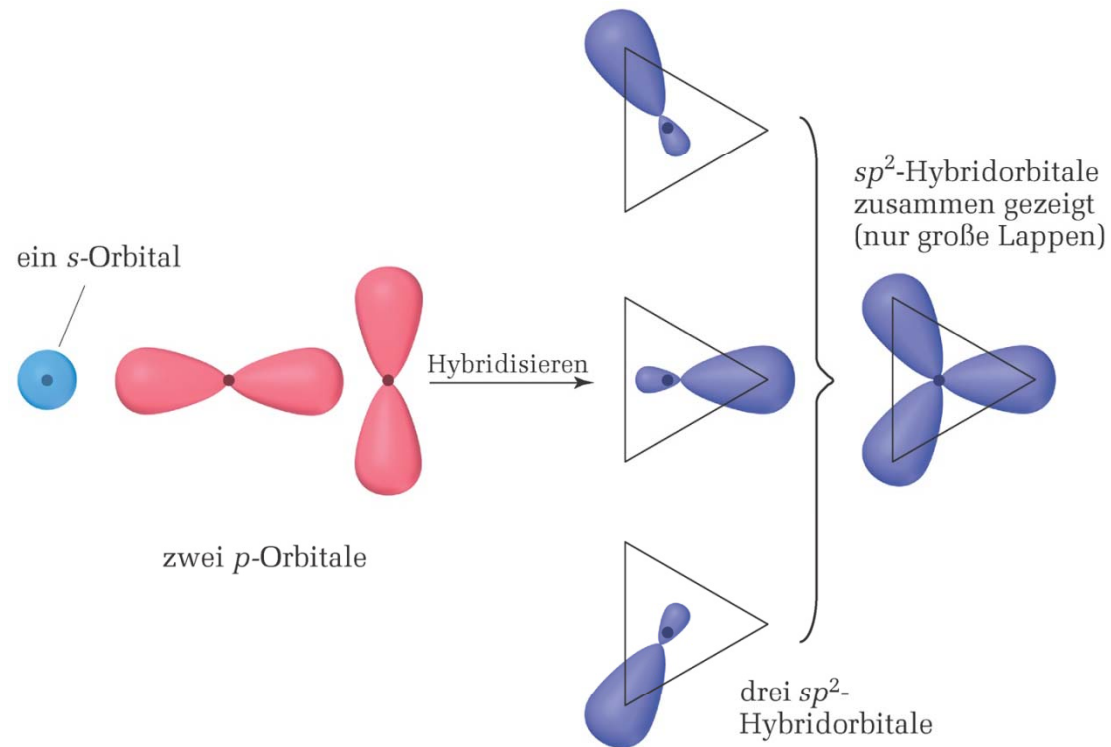


Vorlesung Allgemeine Chemie: Struktur und Bindung

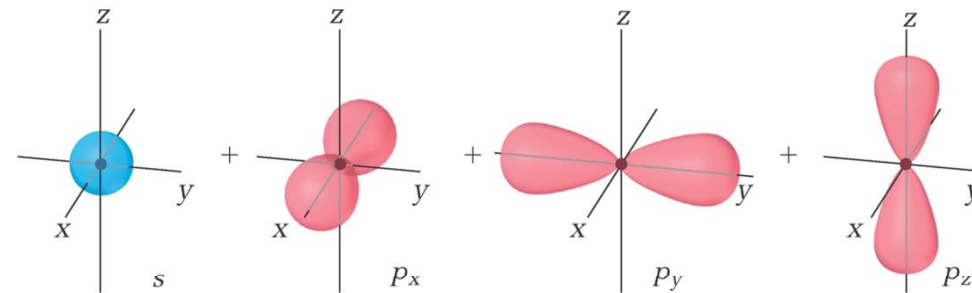
sp-Hybridisierung



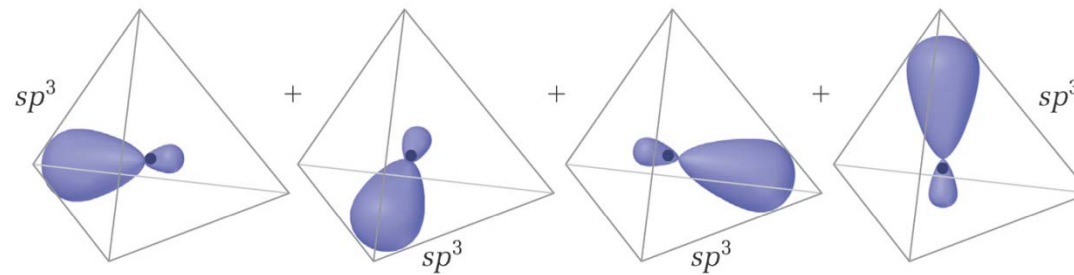
sp²-Hybridisierung



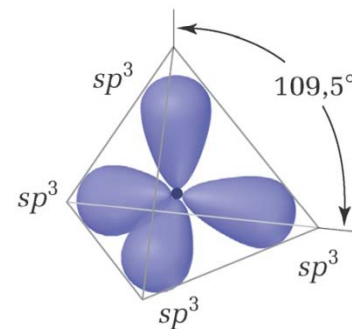
sp³-Hybridisierung



Hybridisieren, um vier sp³-Hybridorbitale zu bilden

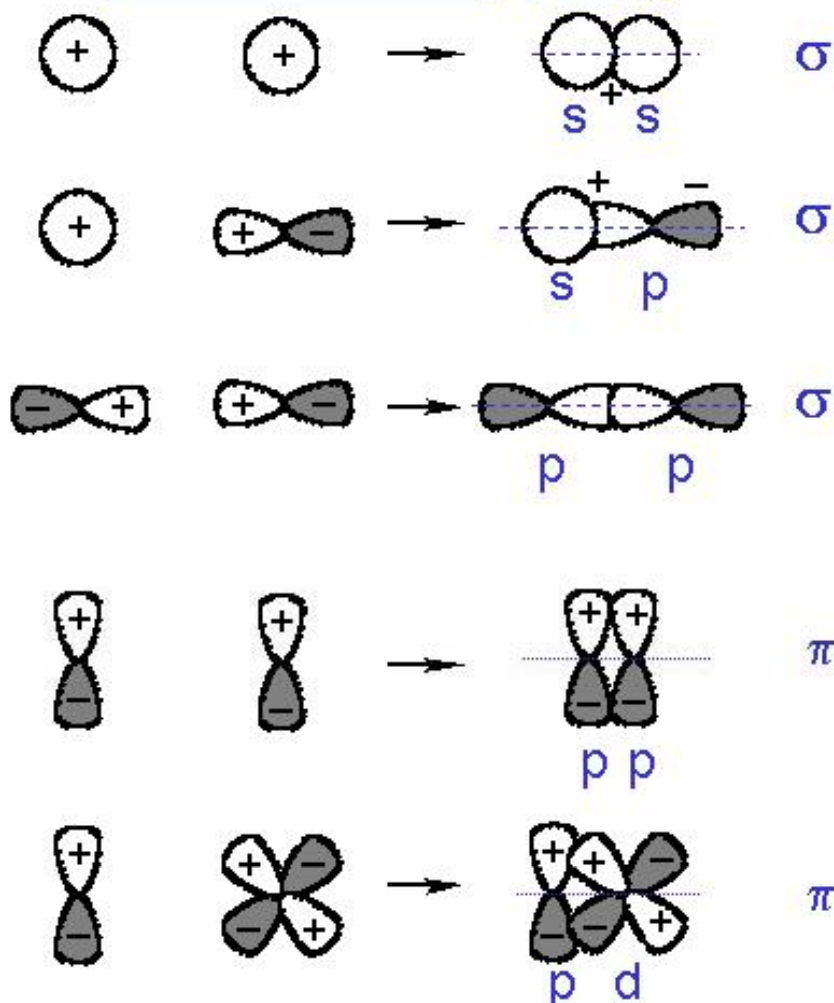


zusammen gezeigt (nur große Lappen)



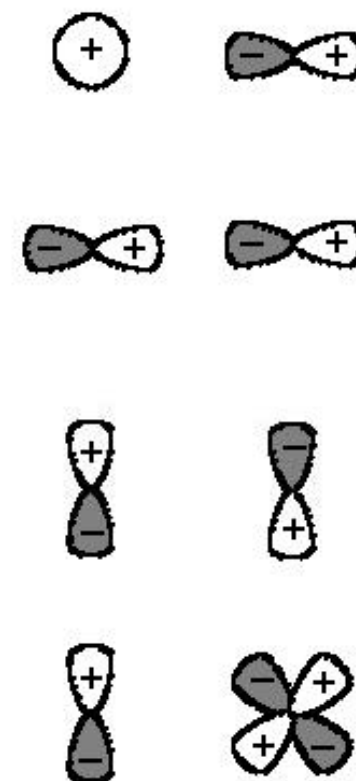
Vorlesung Allgemeine Chemie: Struktur und Bindung

Orbitalüberlappung



konstruktiv \Rightarrow bindend

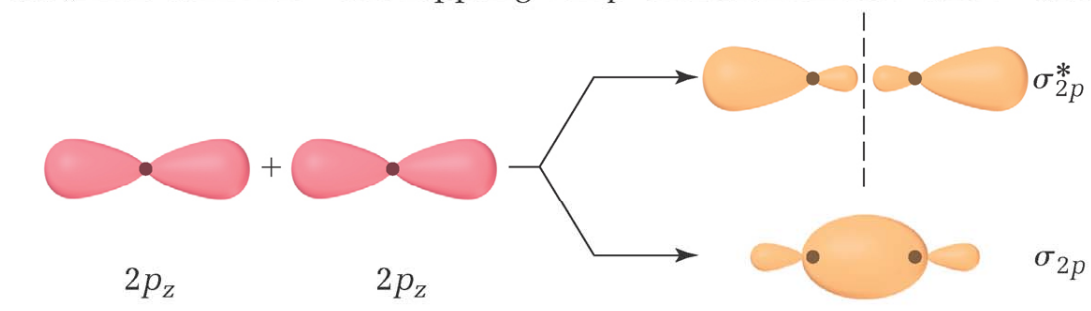
σ -Bindungen sind symmetrisch
relativ zur Bindungsachse,
 π -Bindungen antisymmetrisch



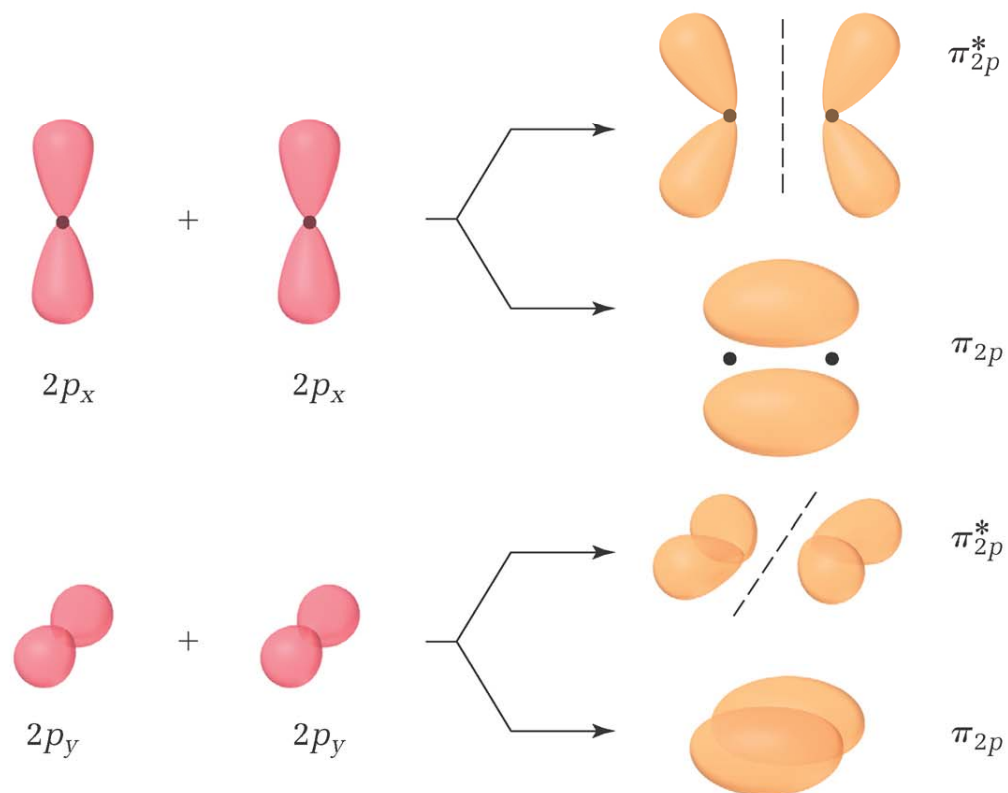
destruktiv \Rightarrow antibindend

Vorlesung Allgemeine Chemie: Struktur und Bindung

(a) „Ende-auf-Ende“-Überlappung von p -Orbitalen bildet σ and σ^* -MOs.

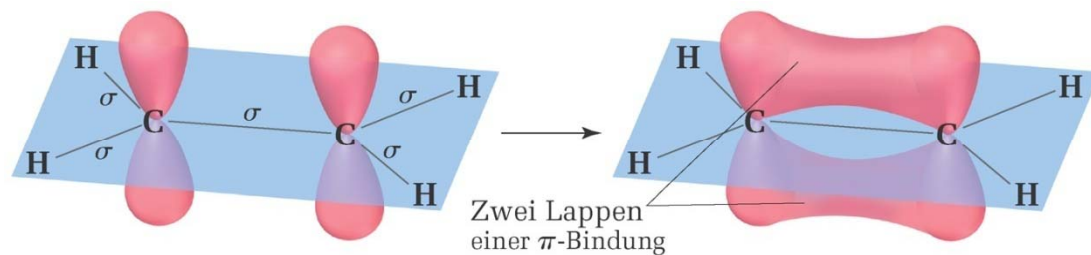


(b) „Seitliche“ Überlappung von p -Orbitalen bildet zwei Sätze von π and π^* -MOs.

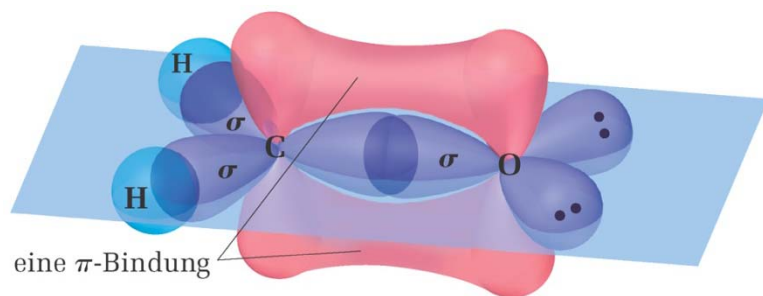


Vorlesung Allgemeine Chemie: Struktur und Bindung

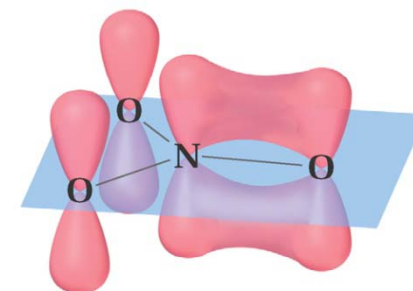
Ethylen: C₂H₄



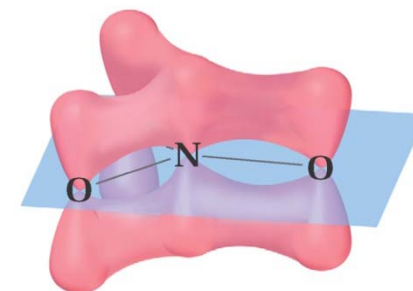
Formaldehyd: CH₂O



Nitrat: NO₃⁻



(a) N—O π -Bindung in einer der Resonanzstrukturformeln von NO₃⁻

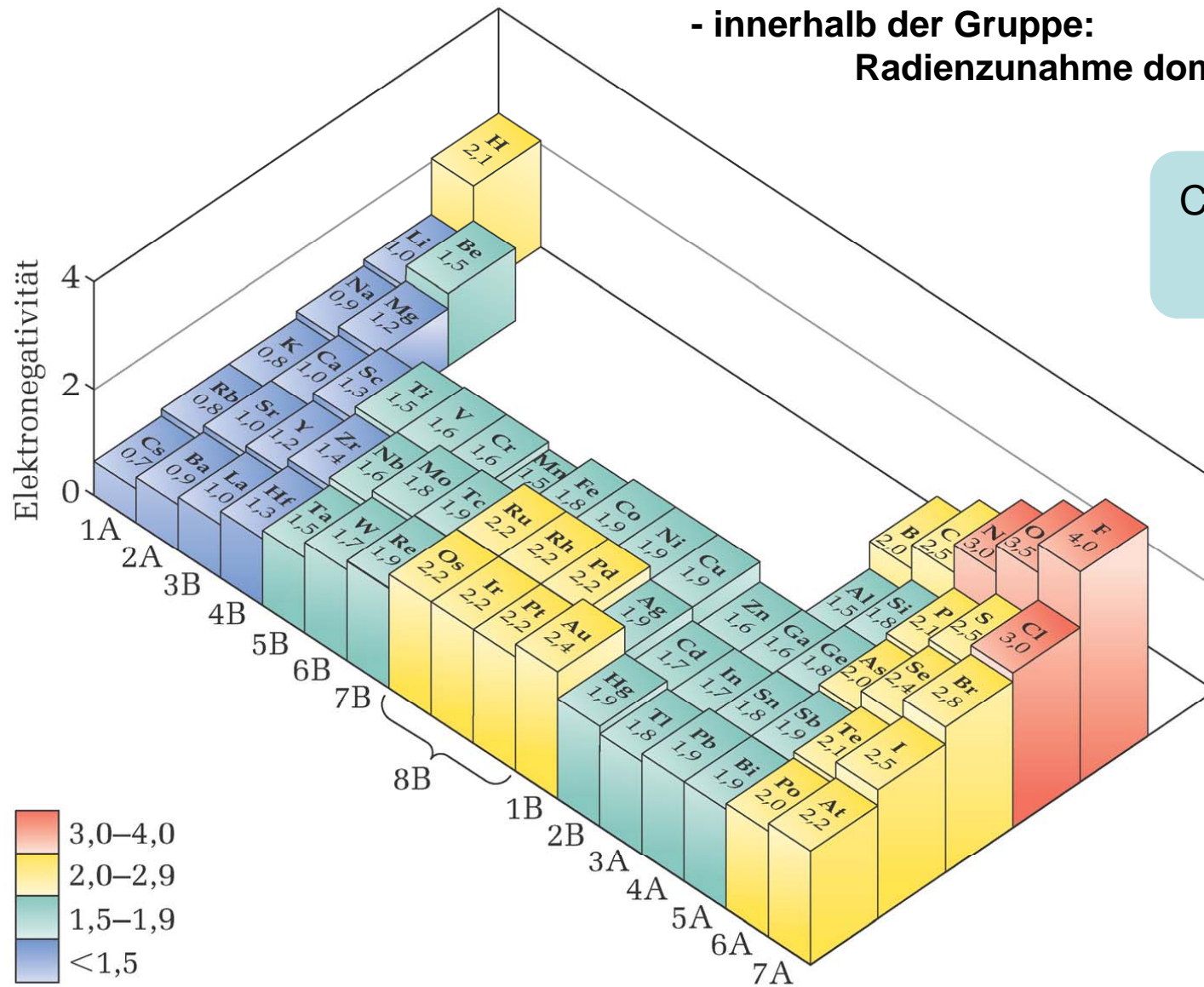


(b) Delokalisierung der π -Bindung im NO₃⁻-Ion

Vorlesung Allgemeine Chemie: Struktur und Bindung

Trends Elektronegativität:

- folgt innerhalb der Periode der effektiven Kernladung
- innerhalb der Gruppe: Radienzunahme dominiert

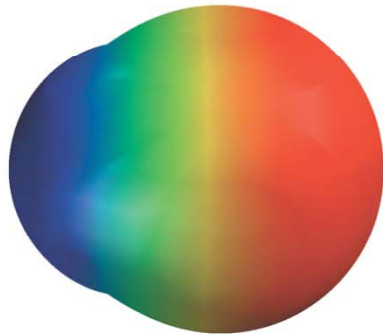


Coulombkraft

$$F \sim Z_{\text{eff}} / r^2$$

Vorlesung Allgemeine Chemie: Struktur und Bindung

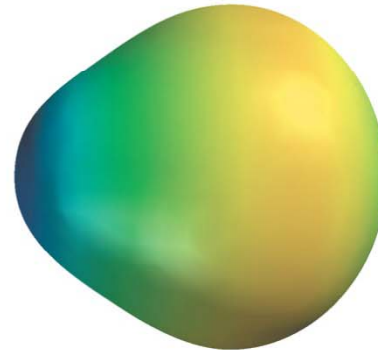
Elektronegativitätsdifferenz und Dipolmoment



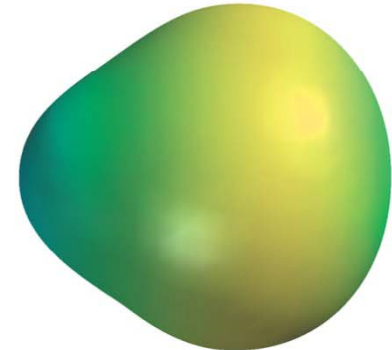
HF



HCl



HBr



HI

$\Delta\chi$ **1,9**

0,9

0,7

0,4

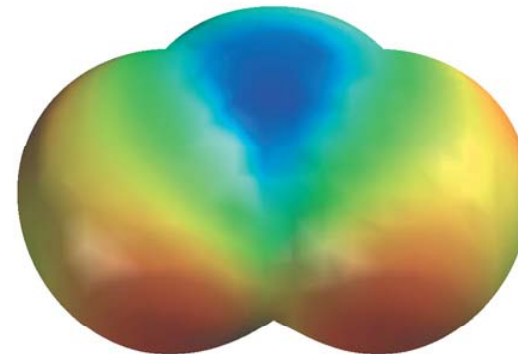
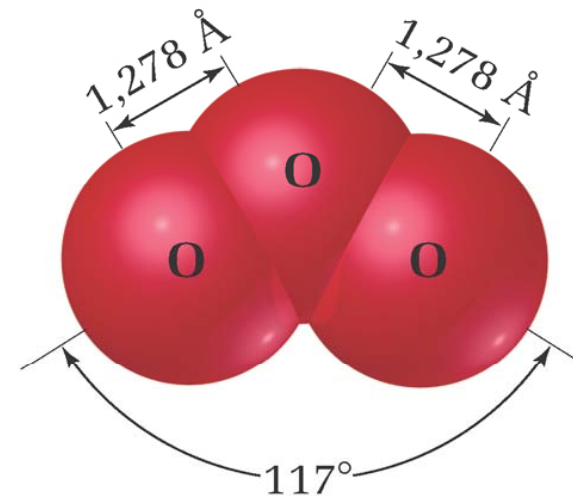
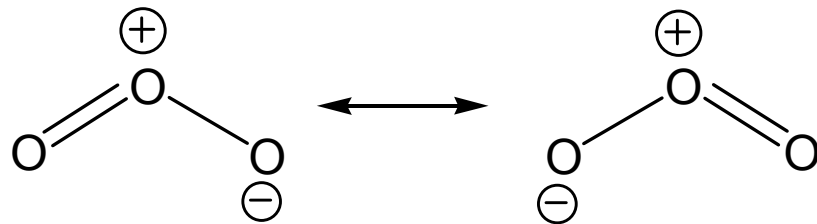
μ_{exp} **1,82**

1,08

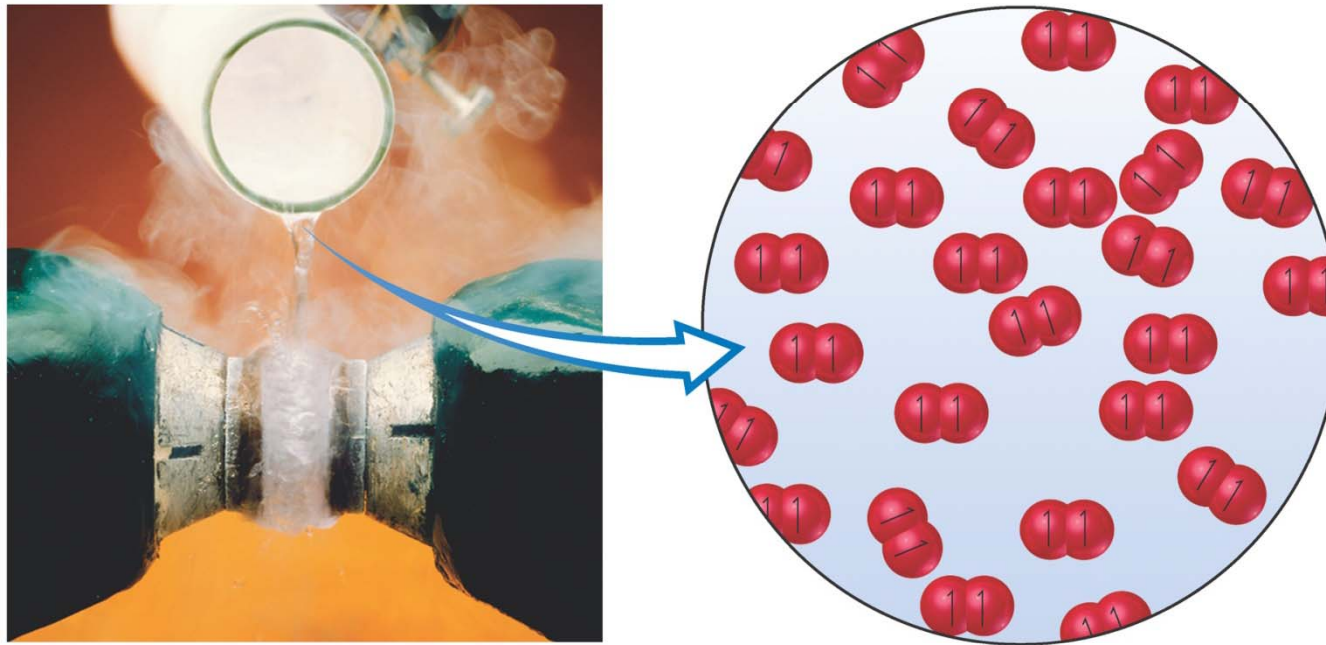
0,82

0,44

Resonanzstrukturformeln als Notlösung
Ozon: Problemfall der Lewis-Strukturformel



Paramagnetismus des Disauerstoffs



Vorlesung Allgemeine Chemie: Struktur und Bindung

E / kJ mol⁻¹

0

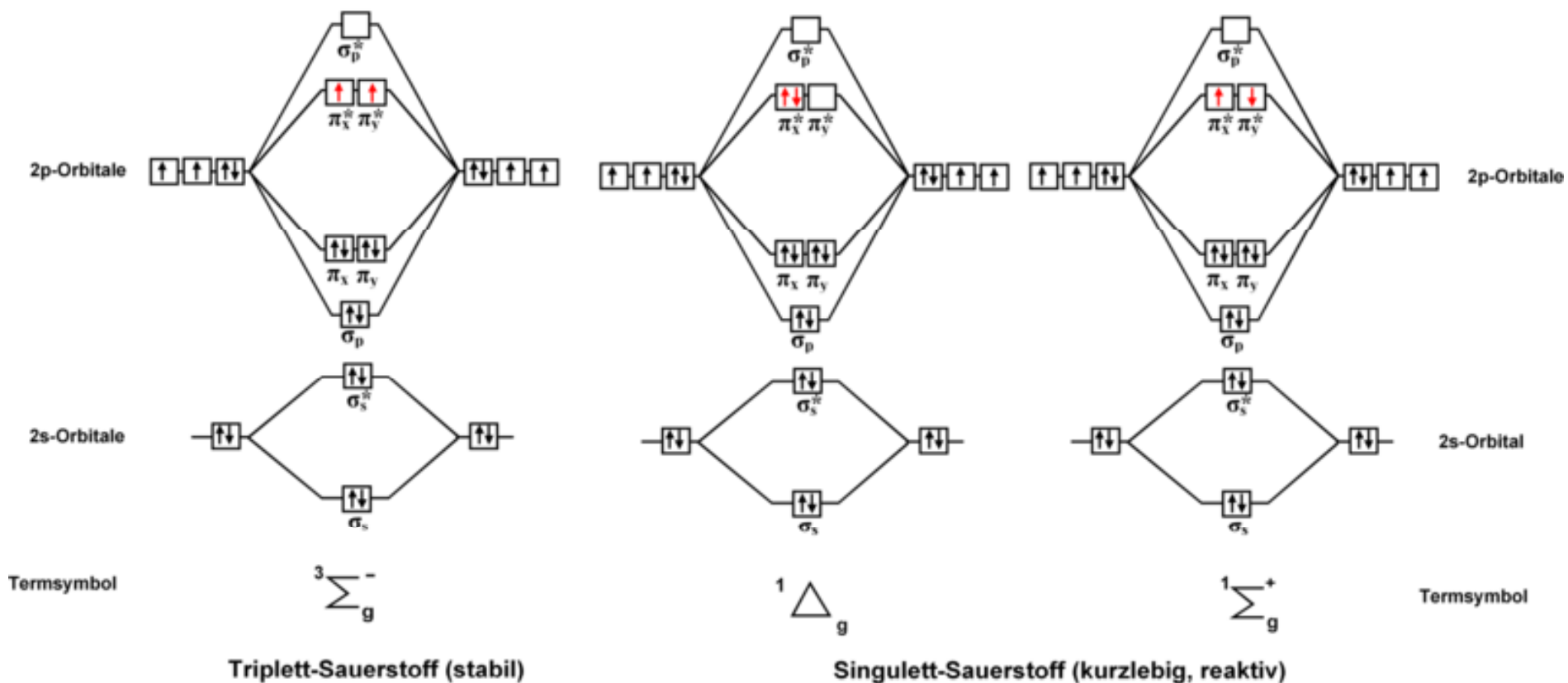
94

155

Atomorbital des
einen O-Atoms

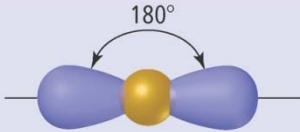
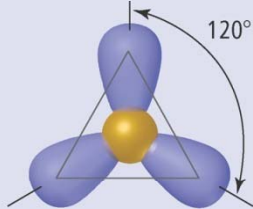
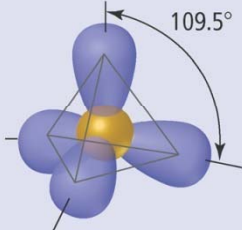
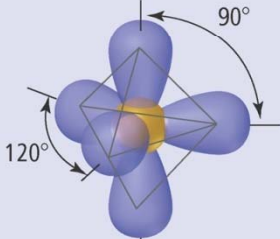
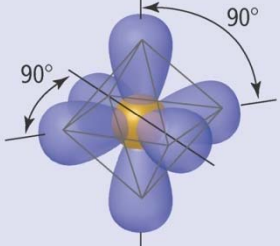
Molekül-
orbital

Atomorbital des
anderen O-Atoms





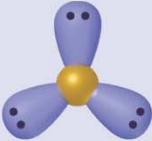
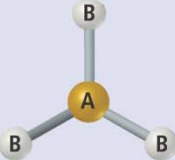
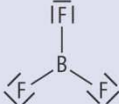
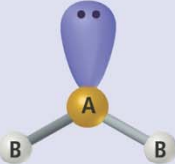
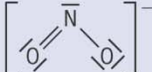
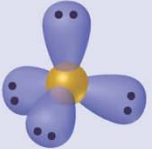
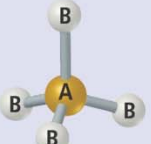
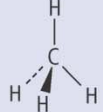
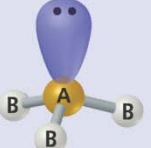
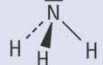
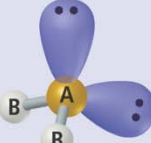

Vorlesung Allgemeine Chemie: Struktur und Bindung

Strukturtypen als Funktion der Zahl von Elektronenpaaren

Zahl von Elektronenpaaren	Anordnung von Elektronenpaaren	Strukturtyp	Vorhergesagte Bindungswinkel
2		linear	180°
3		trigonal eben	120°
4		tetraedrisch	109,5°
5		trigonal bipyramidal	120° 90°
6		oktaedrisch	90°

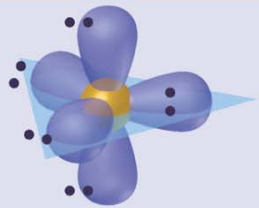
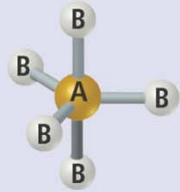
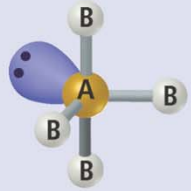
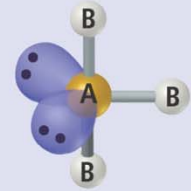
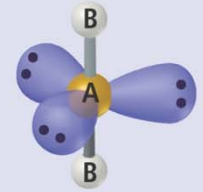
Vorlesung
Allgemeine Chemie:
Struktur und Bindung

Strukturtypen und Molekülformen für Moleküle mit zwei, drei und vier Elektronenpaaren um das Zentralatom

Zahl von Elektronen-paaren	Strukturtyp	Bindende Paare	Nichtbindende Paare	Molekül- struktur	Beispiel
2	 linear	2	0	 linear	$\overline{\text{O}}=\text{C}=\overline{\text{O}}$
3	 trigonal eben	3	0	 trigonal eben	
		2	1	 gewinkelt	
4	 tetraedrisch	4	0	 tetraedrisch	
		3	1	 trigonal pyramidal	
		2	2	 gewinkelt	

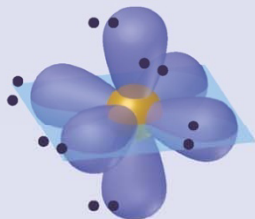
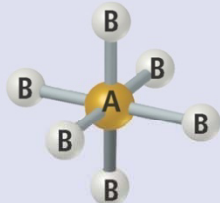
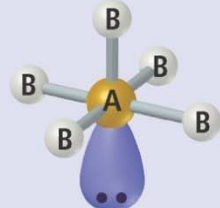
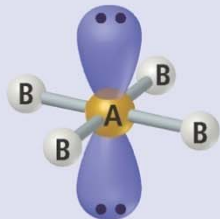
Vorlesung Allgemeine Chemie: Struktur und Bindung

Strukturtypen und Molekülformen für Moleküle mit fünf und sechs Elektronenpaaren um das Zentralatom

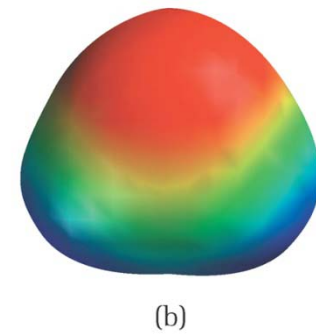
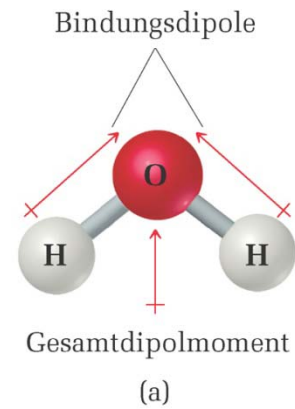
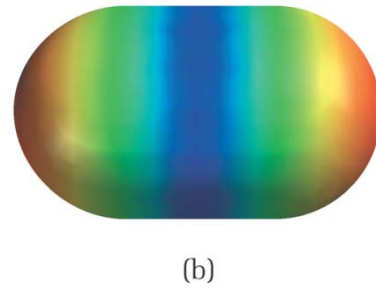
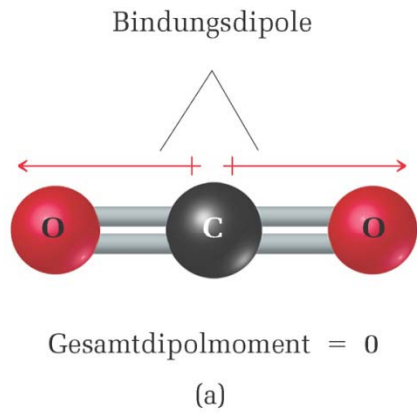
Gesamtzahl Elektronenpaare	Strukturtyp	Bindende Paare	Nichtbindende Paare	Molekülstruktur	Beispiel
5	 trigonal bipyramidal	5	0	 trigonal bipyramidal	PCl ₅
		4	1	 tetraedrisch verzerrt	SF ₄
		3	2	 T-förmig	ClF ₃
		2	3	 linear	XeF ₂

Vorlesung Allgemeine Chemie: Struktur und Bindung

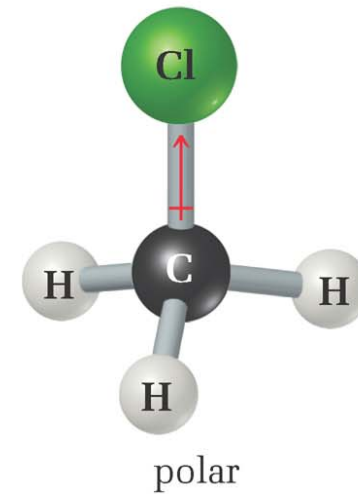
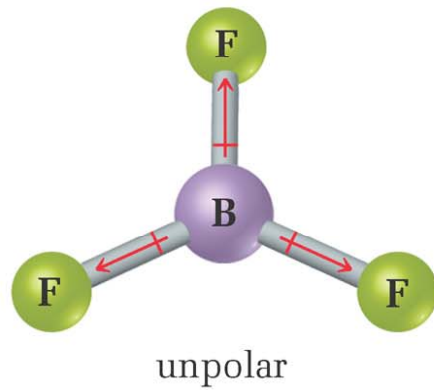
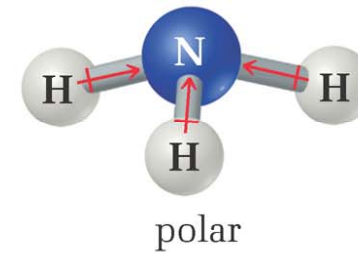
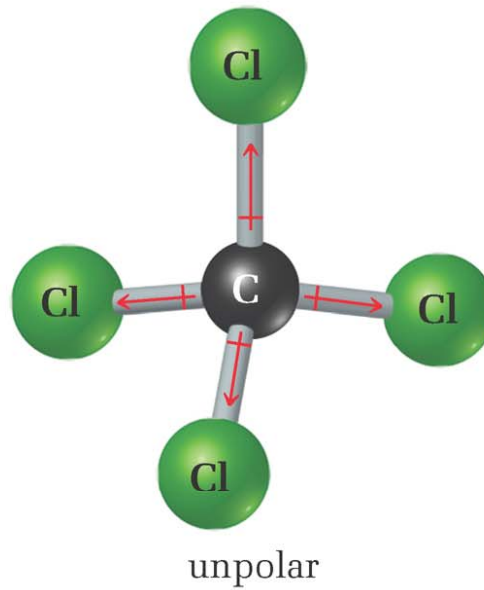
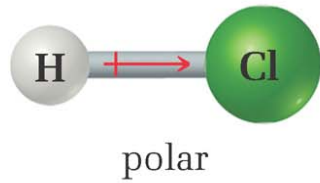
Strukturtypen und Molekülformen für Moleküle mit fünf und sechs Elektronenpaaren um das Zentralatom

Gesamtzahl Elektronenpaare	Strukturtyp	Bindende Paare	Nichtbindende Paare	Molekülstruktur	Beispiel
6	 oktaedrisch	6	0	 oktaedrisch	SF ₆
		5	1	 quadratisch pyramidal	BrF ₅
		4	2	 quadratisch eben	XeF ₄

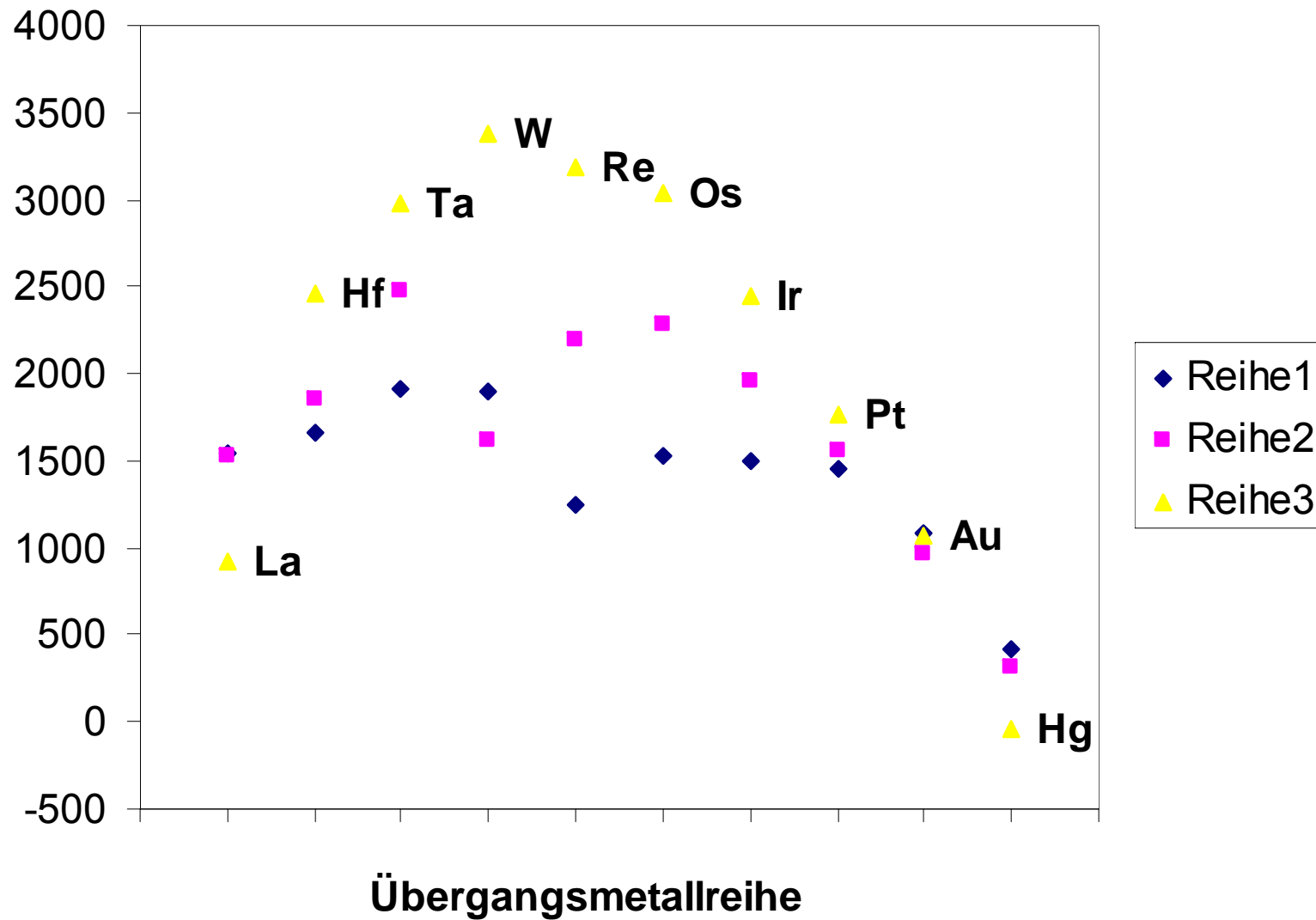
Molekülform und Molekulpolarität



Molekülform und Molekölularität

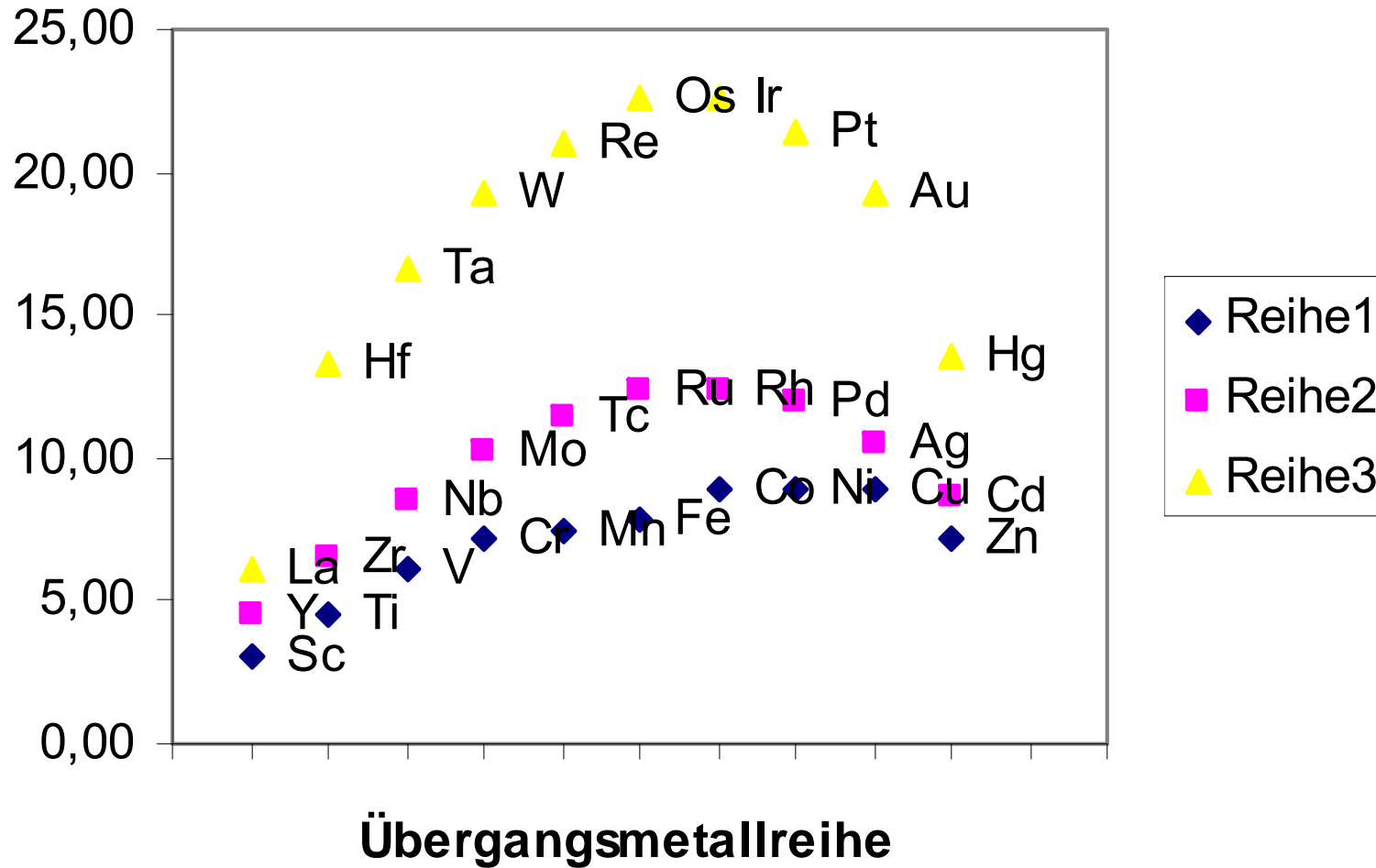


Trends: Schmelzpunkte

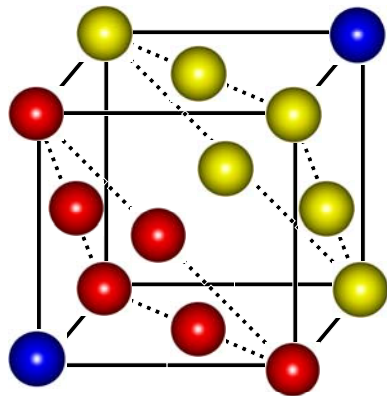
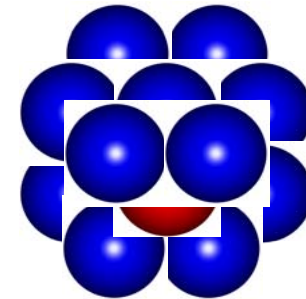
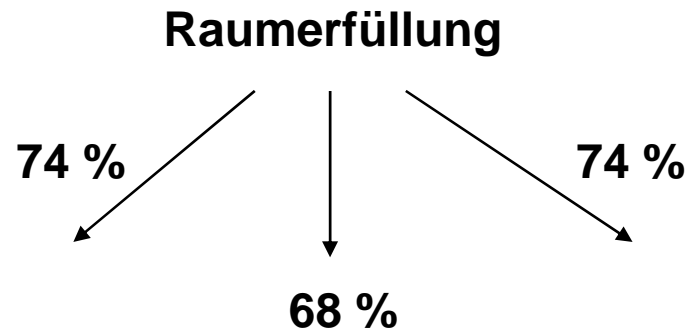
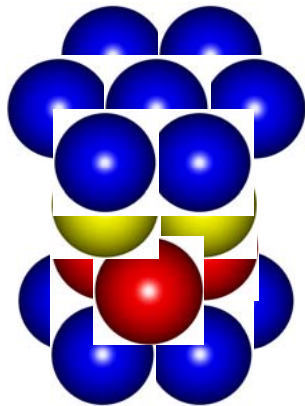


Vorlesung Allgemeine Chemie: Struktur und Bindung

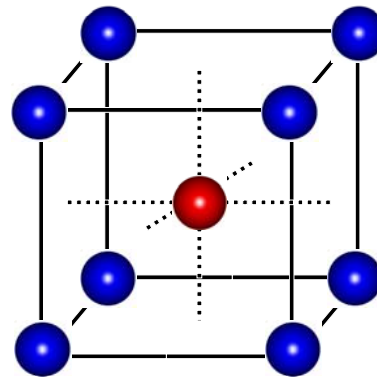
Trends: Dichten



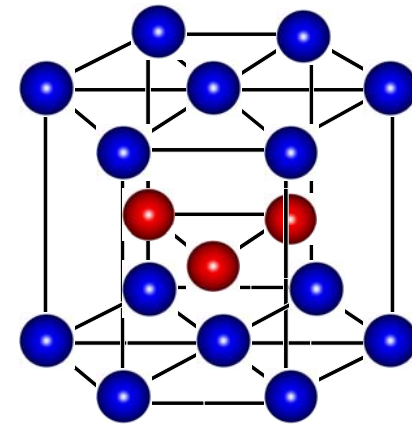
Kristallstrukturen der Metalle



kubisch-
flächenzentriert

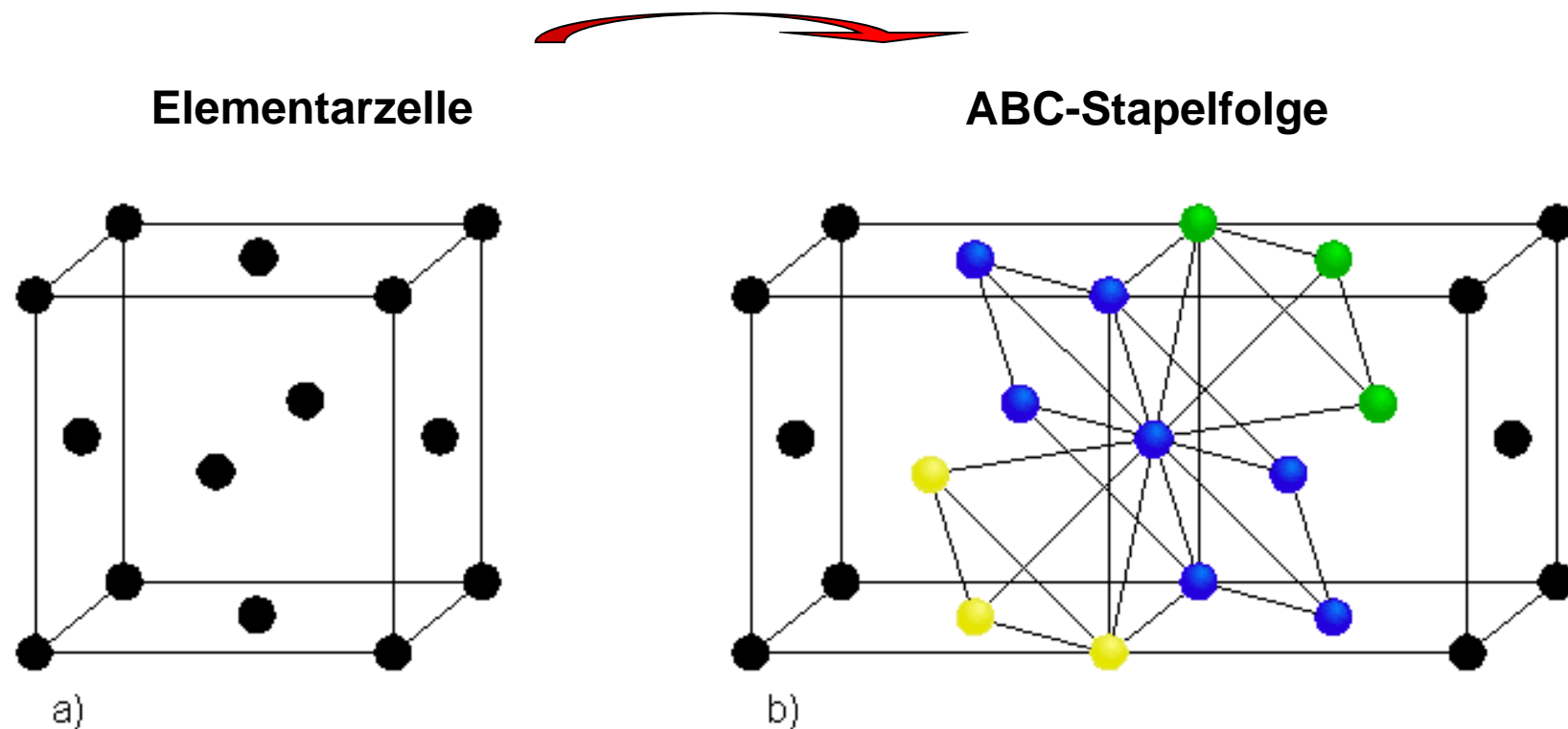


kubisch-
raumzentriert



hexagonal
dichtest

Vorlesung Allgemeine Chemie: Struktur und Bindung



Kubisch-dichteste Packung

a) Flächenzentrierte kubische Elementarzelle.

b) Die Schichten dichtester Packung liegen senkrecht zu den Raumdiagonalen der Elementarzelle. Jedes Atom hat 12 Nachbarn im gleichen Abstand.

Vorlesung Allgemeine Chemie: Struktur und Bindung

Trends: Edelmetalle

	Ru	Rh	Pd	Ag	Os	Ir	Pt	Au
Oz	44	45	46	47	76	77	78	79
M	101.7	102.9	106.4	107.9	190.2	190.2	195.1	197.0
F °C	2282	1960	1552	961	3045	2433	1760	1064
Kp°C	4050	3760	2940	2155	5025	4550	4170	2808
Dichte	12.41	12.39	11.99	10.49	22.57	22.61	21.41	19.32
Widerstand	6.71	4.33	9.92	1.59	8.12	4.71	9.85	2.35