

# Die chemische Bindung

## Ionische Bindung

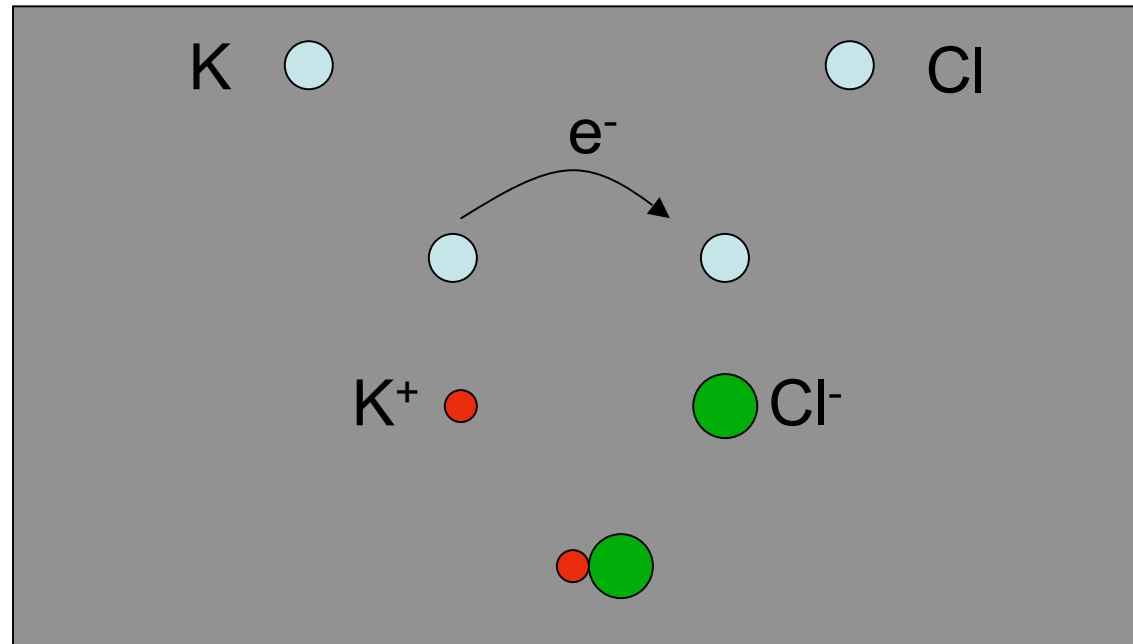
Ionische Bindung = Anziehung zwischen den gegensätzlichen Ladungen von Kationen und Anionen

## Bindungsenergie

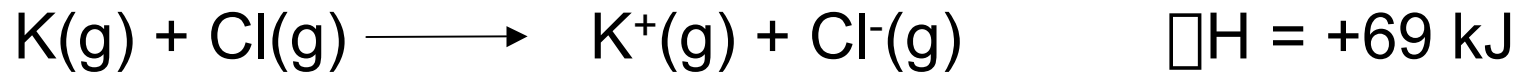
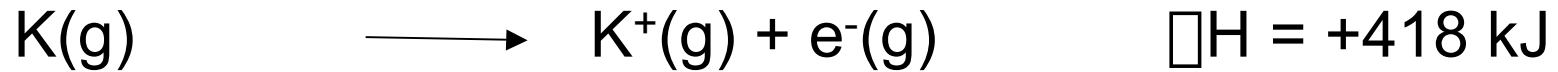
Bildung eines Ionenpaars aus gasförmigen Atomen

Summe aus drei Energiebeiträgen!

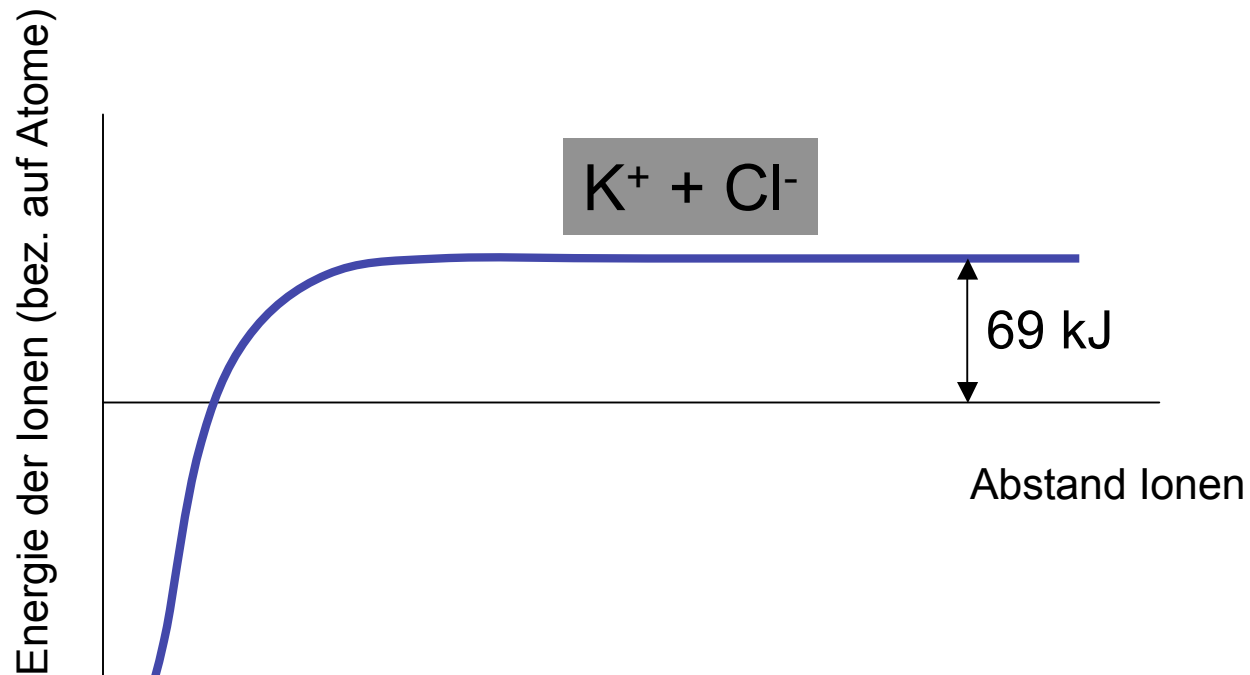
# Beispiel



Ionisierungsenergie K  
+ Elektronenaffinität Cl  
+ Anziehungsenergie



Attraktive Wechselwirkung senkt die Gesamtenergie des Ionenpaars!



Abstände  $\leq$  ca.2000pm

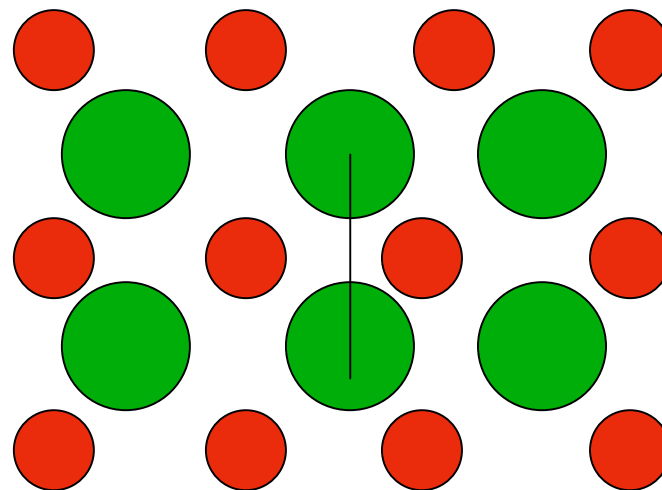
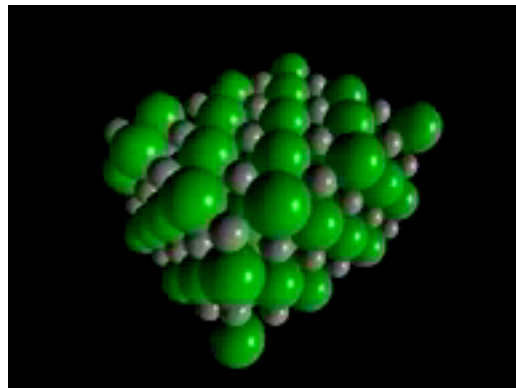
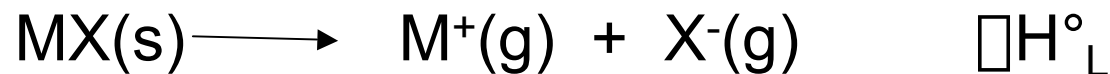


Gesamtenergie  $< 0!$

# Energieänderung bei der ionischen Bindung

## Gitterenthalpie $\Delta H^\circ_L$

- Maß für die Stärke einer ionischen Bindung im Festkörper  
= Standardenthalpieänderung beim Übergang Feststoff - ‚Ionengas‘



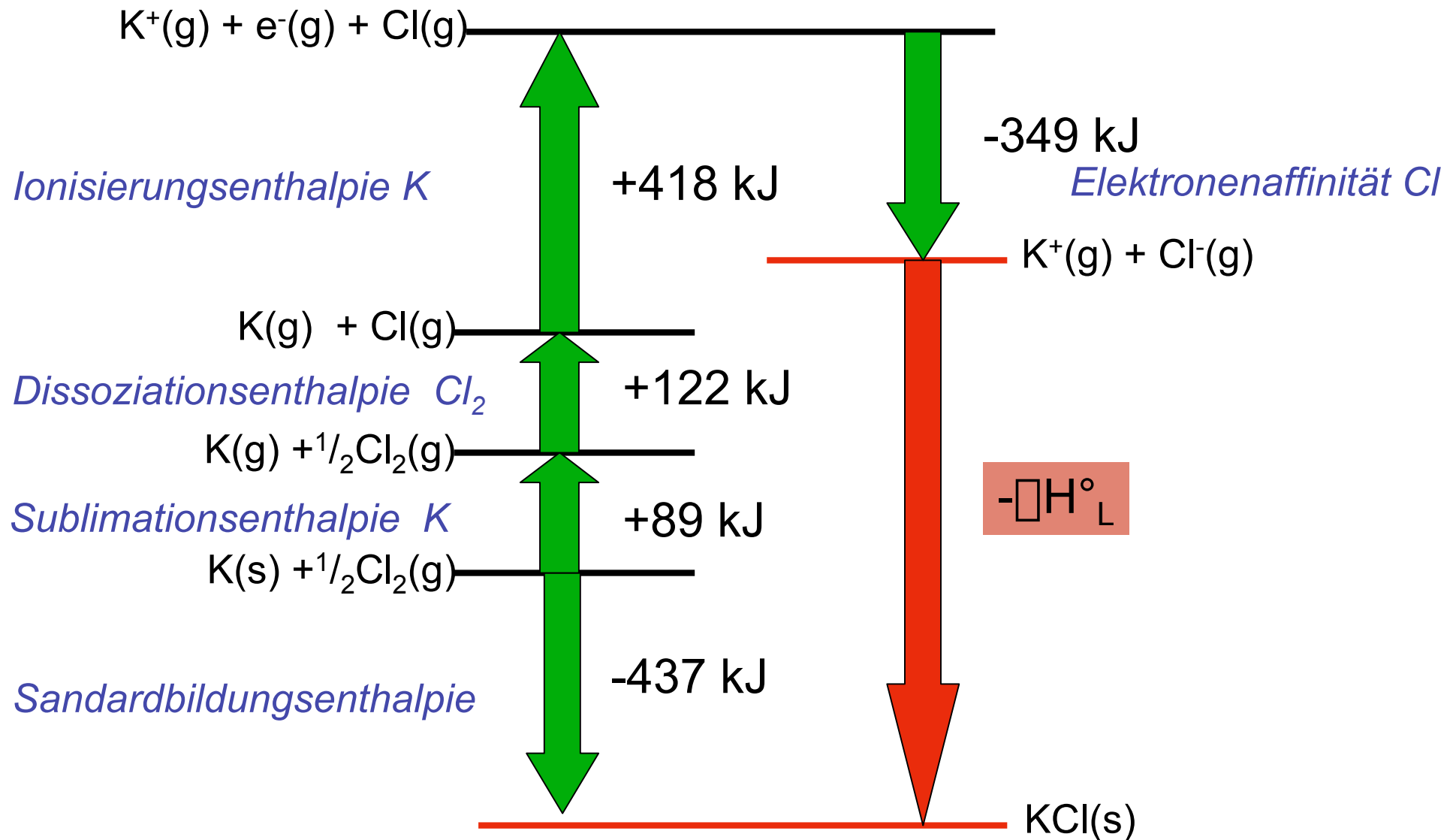
**$\Delta H^\circ_L$  ist immer  $> 0$ !**

Netto-Anziehung im Kristall! Gitterenthalpie wird bei Bildung des Kristalls frei!

Ionische Verbindungen bilden sich nur wenn

- die benötigte Energie zur Bildung der gasförmigen Kationen und Anionen nicht zu hoch ist.
- die zwischenionischen Wechselwirkungen zu hoher Gitterenergie führen

# Der Born Haber Zyklus



## Gitterenthalpien bei 25°C (kJ/mol)

LiF 1046	LiCl 861	LiBr 818	LiI 759
NaF 929	NaCl 787	NaBr 751	NaI 700
KF 826	KCl 717	KBr 689	KI 645
BeCl <sub>2</sub> 3017	MgCl <sub>2</sub> 2524	CaCl <sub>2</sub> 2260	SrCl <sub>2</sub> 2153
MgO 3850	CaO 3461	SrO 3283	BaO 3114

## Ionische Bindung und PSE

Ionische Verbindungen werden zwischen Elementen auf der linken Seite (niedrige Ionisierungsenergie) und Elementen auf der rechten Seite (hohe Elektronenaffinität) des PSE gebildet!

➡ zwischen Metallen und Nichtmetallen

### Pseudoedelgaskonfiguration

Elemente auf der linken Seite des p-Blocks und der rechten des d-Blocks

Beispiel: Cu [Ar]3d<sup>10</sup>4s<sup>1</sup>

Erreichen einer Edelgaskonfiguration durch Abgabe aller Valenzelektronen erfordert zuviel Energie : [gas]d<sup>10</sup> verhält sich wie eine geschlossene Schale



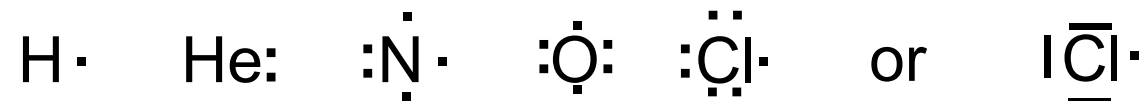
***Pseudoedelgaskonfiguration!***



## Lewisformeln für Atome und Ionen

= einfache Methode zur Kennzeichnung der Valenzelektronen

Chemisches Symbol + ein Punkt für jedes Valenzelektron  
(Linie für ein Valenzelektronenpaar)



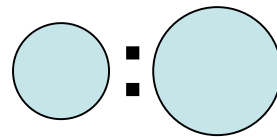
→ Jedes Atom hat ein Elektronen***oktett***  
(Edelgaskonfiguration)

# Kovalente Bindungen

Bindung in molekularen Verbindungen

## Die Elektronenpaarbindung

Kovalente Bindung = Elektronenpaar, das von zwei Atomen geteilt wird.



**Oktettregel:** Atome versuchen durch Teilen von Elektronenpaaren ein Elektronenoktett zu erhalten

**Beispiel:** Stickstoff hat 5 Valenzelektronen und benötigt drei weitere, um sein Oktett zu vervollständigen.

Cl ?   B ?   H ?   Ar ?

## Ausnahmen zur Oktettregel

Wenn leere d-Orbitale verfügbar sind, können mehr als 8 Elektronen pro Atom untergebracht werden:



Erweitertes Oktett = Valenzschale mit mehr als 8 Elektronen

Die Oktettregel versagt bei Bor, das häufig Verbindungen, in denen es nur von 6 Valenzelektronen umgeben ist, bildet.



Verbindungen wie NO und NO<sub>2</sub> haben ungerade Elektronenzahl



## Lewis-Formeln zweiatomiger Moleküle

$\text{H}\cdot + \cdot\text{H}$  bildet  $\text{H}:\text{H}$  or  $\text{H}-\text{H}$

$:\ddot{\text{Cl}}\cdot + \cdot\ddot{\text{Cl}}:$  bildet  $:\ddot{\text{Cl}}:\ddot{\text{Cl}}:$  oder  $\text{Cl}-\text{Cl}$

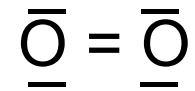
**Freie Elektronenpaare:**  $\longrightarrow$  Elektronenpaar, das nicht für Bindung benötigt wird

### Mehrfachbindungen

Eine **Doppelbindung** besteht aus 2 geteilten Elektronenpaaren  
Eine **Dreifachbindung** besteht aus 3 geteilten Elektronenpaaren

Zahl der geteilten Elektronenpaare = **Bindungsordnung**

## Beispiel:



Bindungsordnung?

Lewisformel und Bindungsordnung von:  $\text{CN}^-$      $\text{CO}$      $\text{HCl}$  ?

*Wichtig:*

*Die Gesamtzahl der Valenzelektronen ist gleich der Gesamtzahl an Punkten, die in der Lewisformel auftauchen müssen!*

## Lewis-Formeln polyatomarer Moleküle

Allgemein: Lewis-Formel ist ein 2D-Diagramm, das die Verknüpfung der Atome zeigt, **nicht** die Gestalt der Moleküle!

Vorgehensweise identisch mit zweiatomigen Molekülen!  
*Problem:* welches Atom ist mit welchem verknüpft!



CO<sub>2</sub> ist OCO nicht COO!

Häufig symmetrische Anordnung mit dem elektropositivsten Element im Zentrum!

SO<sub>2</sub>? OF<sub>2</sub>? PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>? H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>?

## Vorgehensweise zum Erstellen einer Lewis-Formel

1. Bestimme die Zahl der Valenzelektronen bzw. -elektronenpaare jedes Atoms.



2. Schreibe die chemischen Symbole benachbarter Atome nebeneinander  
H C N

3. Verbinde jedes Atom mit seinen Nachbarn durch Einfachbindungen  
H : C : N

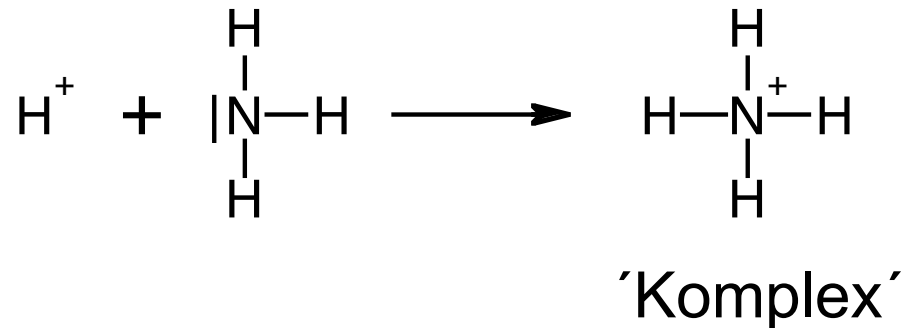
4. Verteile die übrigen Elektronenpaare so um die Atome, dass jedes ein Oktett bekommt. Sind nicht genügend vorhanden benütze eines oder mehrere um Mehrfachbindungen zu bilden.



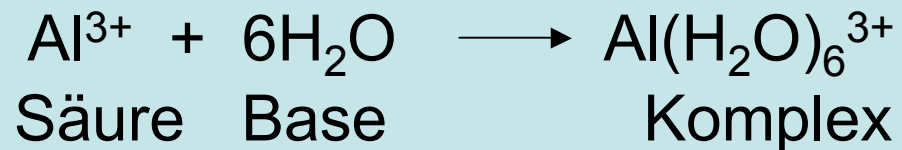
- Merke:
- endständige Halogene haben drei freie Elektronenpaare und bilden Einfachbindungen
  - endständiger Sauerstoff oder Schwefel bildet Einfach- oder Doppelbindungen
  - endständiger Stickstoff kann bis zu Dreifachbindung haben

# Lewis-Säuren und -Basen

Eine **Lewis-Säure** ist ein Elektronenpaarakzeptor  
Eine **Lewis-Base** ist eine Elektronenpaardonor



Vorteil: Substanzen können als Säuren und Basen identifiziert werden, auch wenn keine Protonen transferiert werden!

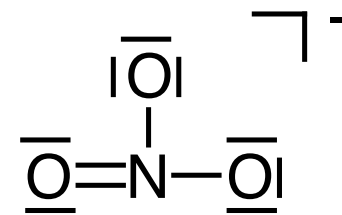
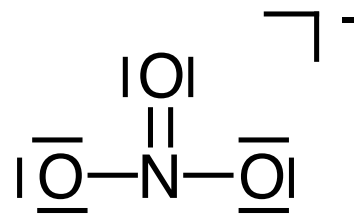
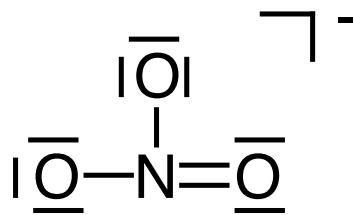




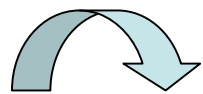
# Resonanz (Mesomerie)



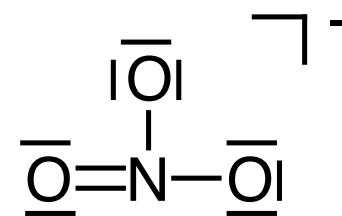
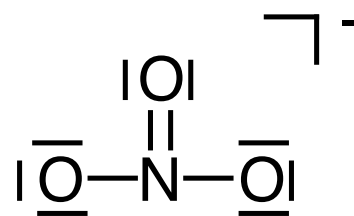
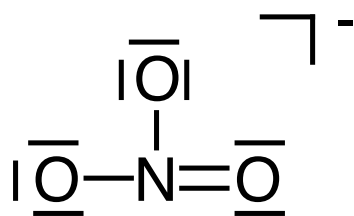
3 mögliche Lewis Strukturen!



Experiment: alle drei NO Bindungen identisch!

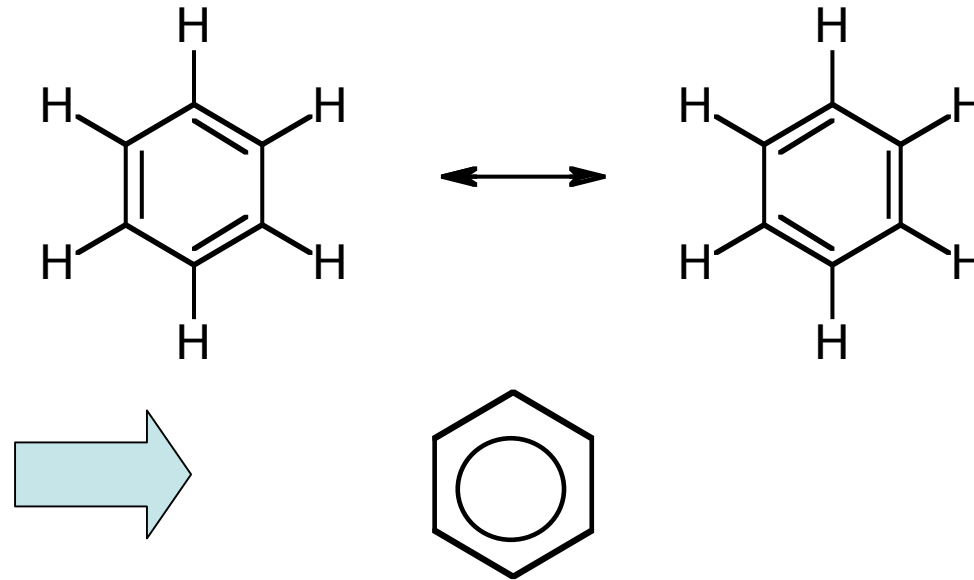


Ion ist eine Mischung aus den 3 Lewis-Formeln



Resonanz = ‚Mischung‘ von Strukturen  $\longrightarrow$  Resonanzhybrid

## Benzol ( $C_6H_6$ )



- Resonanz tritt bei Strukturen mit gleicher Anordnung der Atome, aber verschiedener Anordnung der Elektronen auf!
- Die Energie eines Resonanzhybrids ist niedriger als die der dazu beitragenden ‚Grenzstrukturen‘!

# Die Gestalt von Molekülen

## Valenzelektronenpaar-Abstossungs-Theorie



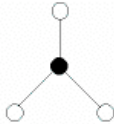
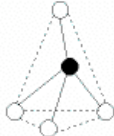
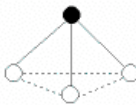

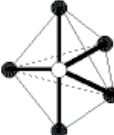

### Valence-Shell Electron-Pair Repulsion Theory (VSEPR)

*Grundlage: Elektronenpaare stoßen sich gegenseitig ab!  
Molekülgestalt ist eine Folge dieser Abstossung!*

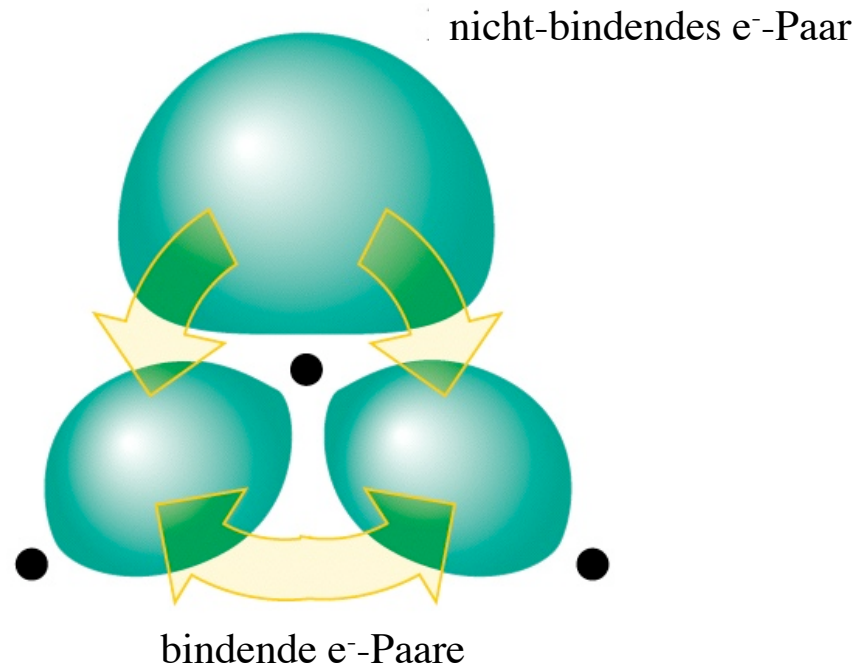
#### **Vorgehen:**

- Bestimme die Anordnung der bindenden und nicht-bindenden Elektronenpaare aus der Lewis-Formel!
- Bestimme welches bindende und welches nicht-bindende Elektronenpaare sind!

Welche Gestalt haben  $\text{CH}_4$ ,  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{CH}_3^+$

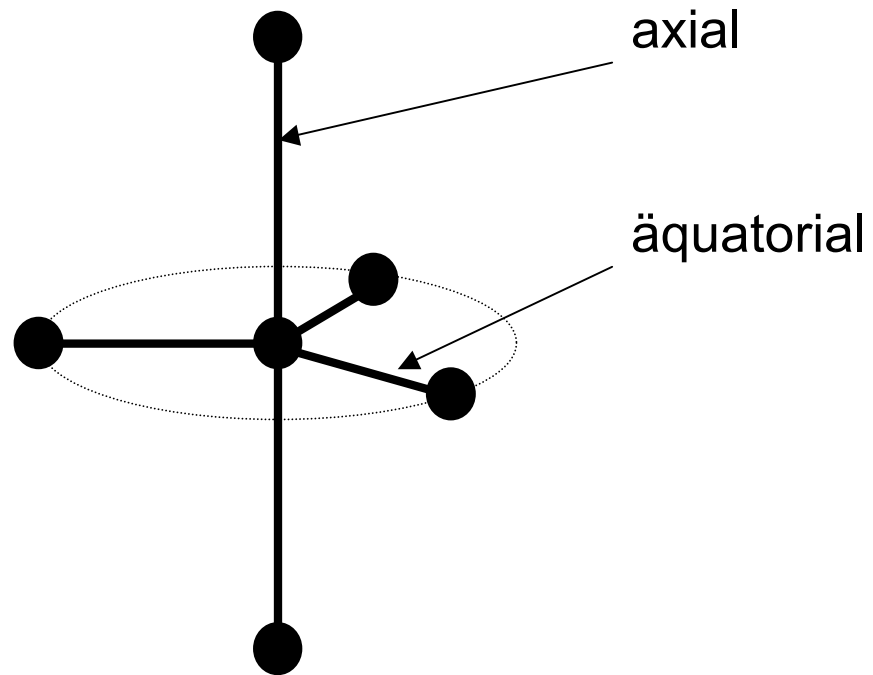
Total Number of electron pairs	Arrangement of electron pairs	Number of bonding pairs of electrons	Number of lone pairs of electrons	Shape of Molecule	Name of Shape	Bond Angle	Examples
not applicable	linear	1	not applicable		linear	180°	H <sub>2</sub> , HCl
2	linear	2	0		linear	180°	CO <sub>2</sub> , HCN
3	trigonal planar	3	0		trigonal planar	120°	BCl <sub>3</sub> , AlCl <sub>3</sub>
4	tetrahedral	4	0		tetrahedral	109.5°	CH <sub>4</sub> , SiF <sub>4</sub>
		3	1		trigonal pyramidal	<109.5° (bond angles in ammonia, NH <sub>3</sub> , are 107°)	NH <sub>3</sub> , PCl <sub>3</sub>
		2	2		bent	<109.5° (bond angles in water, H <sub>2</sub> O, are 105°)	H <sub>2</sub> O, SCl <sub>2</sub>
5	trigonal bipyramidal	5	0		trigonal bipyramidal	120° in the trigonal planar part of the molecule, 90° for the others	PCl <sub>5</sub>
6	octahedral	6	0		octahedral	90°	SF <sub>6</sub>

# Abstossung nicht-bindender Elektronenpaare



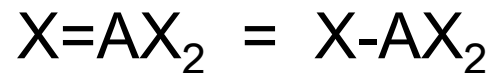
- Abstossung zwischen nicht-bindenden und nicht-bindenden Elektronenpaaren ist stärker als die zwischen nicht-bindenden und bindenden Elektronenpaaren
- Abstossung zwischen nicht-bindenden und bindenden Elektronenpaaren ist stärker als die zwischen bindenden und bindenden Elektronenpaaren

***Trigonal bipyramidale Moleküle:*** sind die nicht-bindenden Elektronenpaare bevorzugt in axialer oder äquatorialer Position?

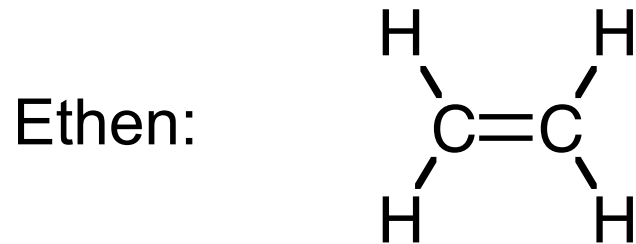


## Moleküle mit Mehrfachbindung

Mehrfachbindungen werden wie Einfachbindungen behandelt



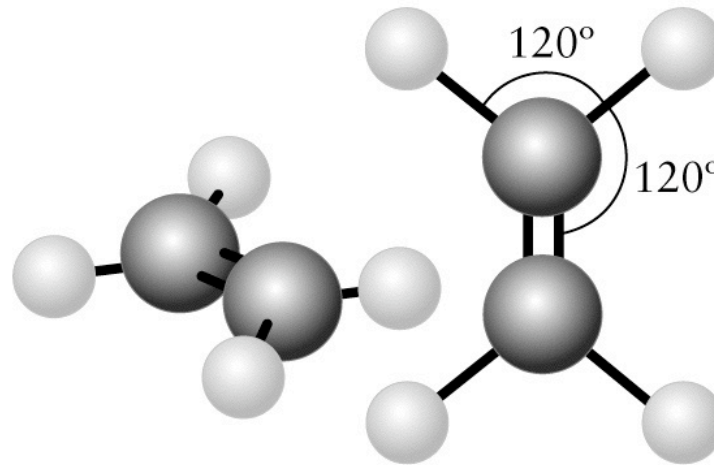
Beispiel:



Jedes C-Atom wird behandelt als ob es 3 Elektronenpaare hat



trigonal planare Anordnung um jedes C-Atom



Ethen

## Isoelektronische Moleküle

Zwei Moleküle, die die gleiche Zahl an Valenzelektronen besitzen, haben die gleiche Gestalt!

Gestalt von  $O_3$ ,  $NO_2^-$ ,  $NO_2$ ,  $CO_2$ ,  $SO_2$ ?

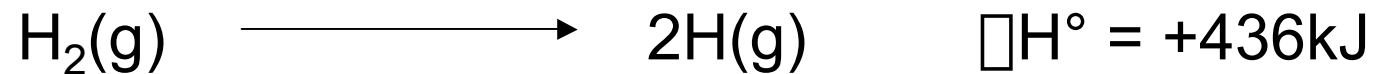


# Molekülstruktur

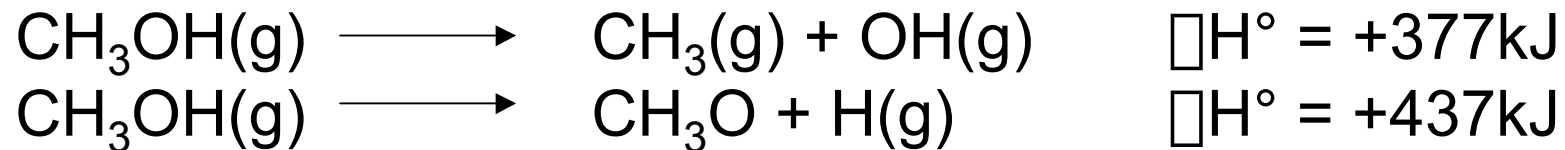
## Bindungsstärke

Bindungsenthalpie = Enthalpieänderung beim Brechen einer Bindung!

Dissoziation ist immer endotherm, da Energie zum Brechen von Bindungen benötigt wird.



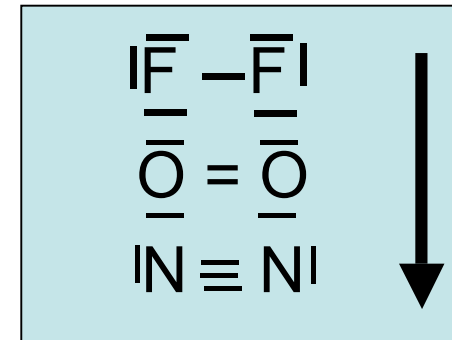
## Vielatomige Moleküle



Welche Bindung dissoziiert?

## Bindungsenthalpie zweiatomiger Moleküle

Molekül	$\Delta H_B$ (kJ/mol)
H <sub>2</sub>	436
N <sub>2</sub>	944
O <sub>2</sub>	496
CO	1074
F <sub>2</sub>	158
Cl <sub>2</sub>	242
Br <sub>2</sub>	193
I <sub>2</sub>	151
HF	565
HCl	431
HBr	366
HI	299



Berücksichtige:

- Mehrfachbindungen
- Nicht-bindende Elektronenpaare benachbarter Atome
- Grösse der Atome

## Gemittelte Bindungsenthalpie in mehratomigen Molekülen

Schwankungen der Bindungsstärke sind für Bindungen (gleicher Ordnung!) zwischen gegebenen Elementen nicht sehr gross!



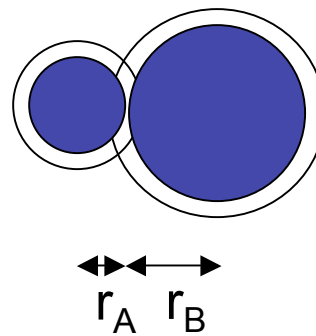
 mittlere Bindungsenthalpie!

Bindung	mittlere Bindungsenthalpie (kJ/mol)	
C-H	421	<b>Mehrfachbindungen:</b> Elektronenpaare zwischen den Atomen stoßen sich gegenseitig ab!
C-C	348	
C=C	612	
C=C	518 (Benzol)	
C≡C	837	
C-O	360	
C=O	743	
C-N	305	
N-H	388	Mittlere Bindungsenthalpie kann zur Erklärung chemischer Eigenschaften verwendet werden:
N-N	163	
N=N	409	
N-O	210	
N=O	630	
N-F	195	<i>Reaktivität von CH<sub>4</sub>, SiH<sub>4</sub>, GeH<sub>4</sub>, SnH<sub>4</sub>, PbH<sub>4</sub>?</i>
N-Cl	381	
O-H	463	
O-O	157	

# Bindungslänge

Abstand der Atomkerne zweier kovalent verknüpfter Atome

Summe der kovalenten Radien der verknüpften Atome



- Bindungen zwischen schweren Atomen sind länger als zwischen leichten
- Mehrfachbindungen sind kürzer als Einfachbindungen (gleiche Elemente)
- Je stärker eine Bindung, desto kürzer ist sie.

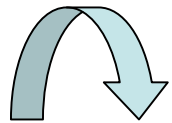
Bindung	mittlere Bindungslänge (pm)
C-H	109
C-C	154
C=C	134
C-C	139 (Benzol)
C≡C	120
C-O	143
C=O	112
N-H	101
O-H	96

Bindung	Bindungslänge (pm)
H <sub>2</sub>	74
N <sub>2</sub>	110
O <sub>2</sub>	121
F <sub>2</sub>	142
Cl <sub>2</sub>	199
Br <sub>2</sub>	228
I <sub>2</sub>	268

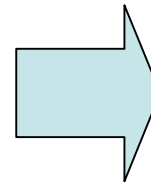
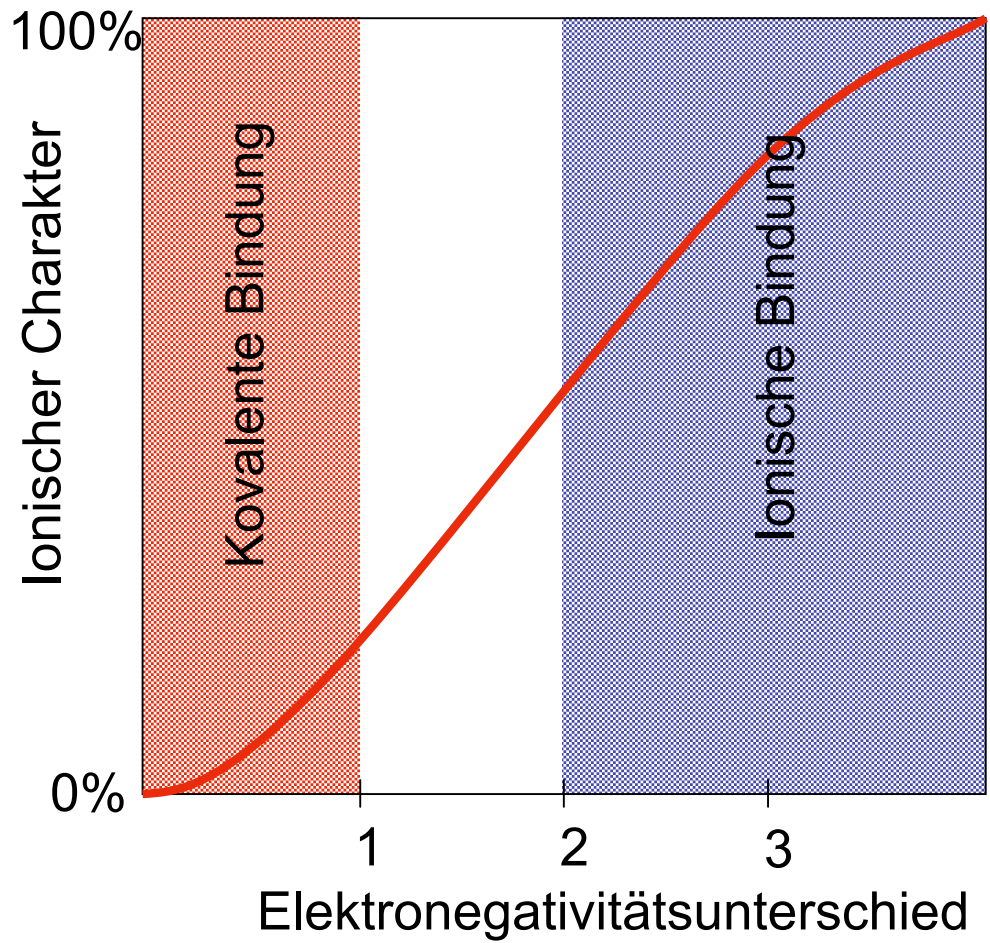
# Ladungsverteilung in Verbindungen

## Ionische versus kovalente Bindung

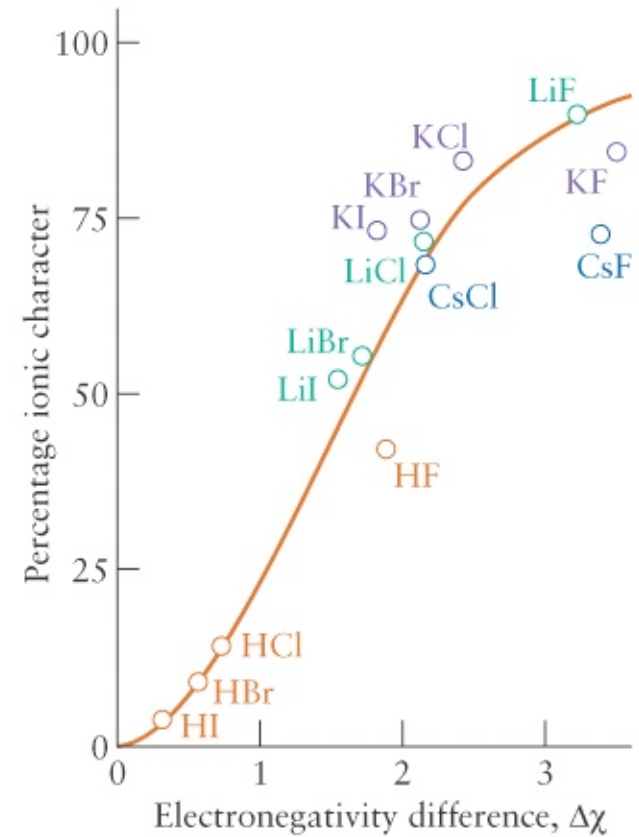
Reale Bindungen sind nie rein ionisch oder rein kovalent  
→ idealisierte Modelle!



Keine Verbindung verhält sich rein ionisch  
und  
keine Verbindung verhält sich rein kovalent!

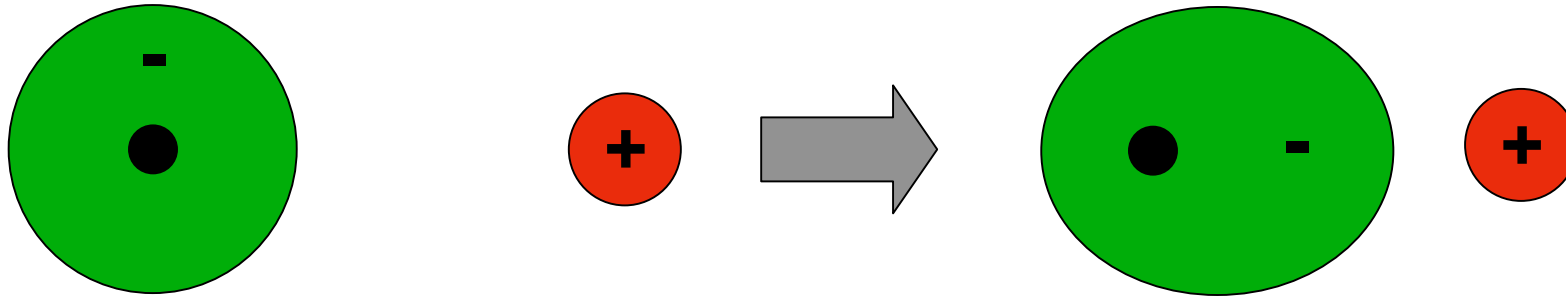


Näherung





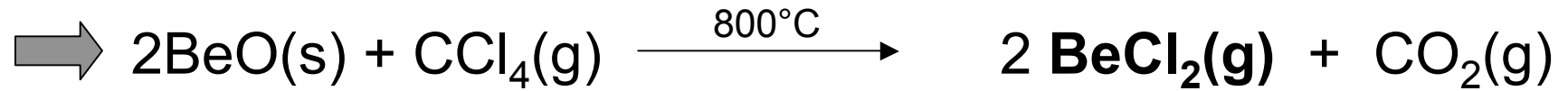
## Polarisierbarkeit und Polarisationskraft



Elektrostatische Wechselwirkung stört die sphärische Ionenwolke des Anions

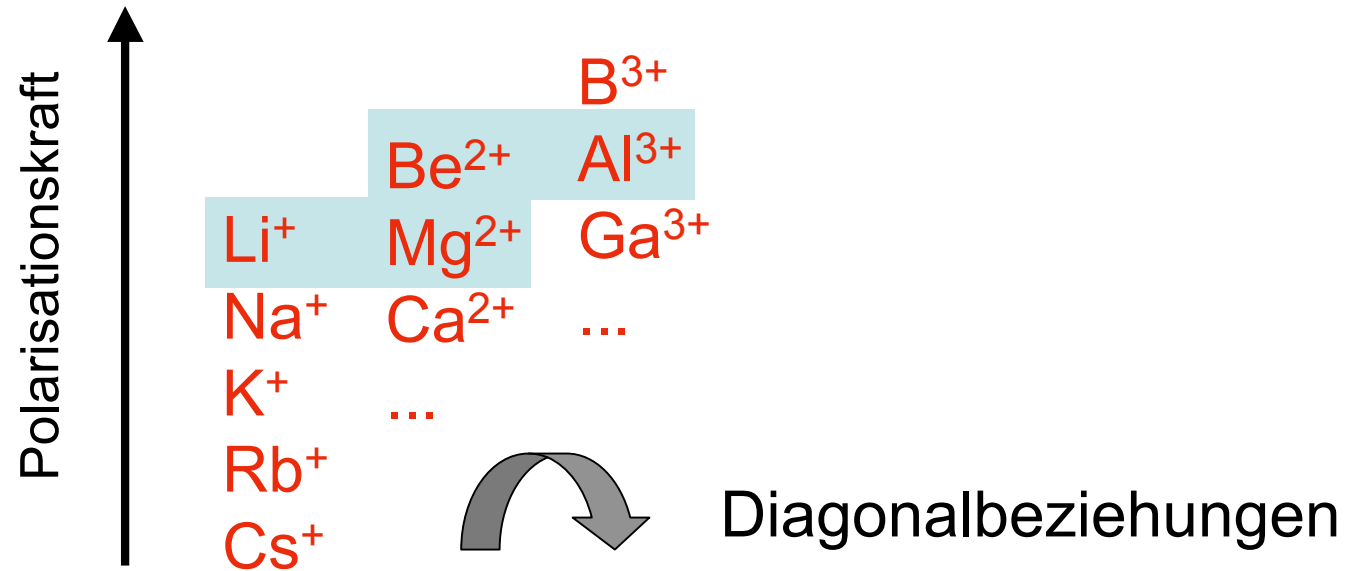
- Atome und Ionen, die leicht grosse Ladungsverschiebungen eingehen sind stark polarisierbar (z.B. grosse Anionen)
- Ionen, die grosse Ladungsverschiebungen verursachen haben grosse Polarisationskraft (z.B. kleine Kationen)

Verbindungen aus kleinen Kationen und grossen Anionen:



$\rightarrow$  Löslichkeit der Silberhalogenide in Wasser!

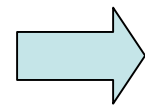
Polarisierbarkeit und Polarisationskraft ändern sich periodisch im PSE :



# Dipolmoment

**HCl:** elektronegatives Cl und elektropositives H Atom

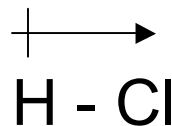
 Cl übernimmt partiell das bindende Elektronenpaar!



**Partiellladungen**

HCl = **elektrischer Dipol**

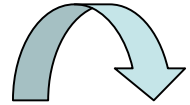
*(Zentren positiver und negativer Ladung fallen nicht zusammen)*



**Elektrisches Dipolmoment**  $\square$

Einheit: Debye ( $1\text{D} = 3.336 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$ )

Polare Bindung = kovalente Bindung zwischen Atomen, die  
Partiellladungen tragen



Resonanzhybrid:



Abschätzung des Dipolmoments einer Verbindung AB aus den  
Elektronegativitäten  $\chi$  der beiden Atome:

$$\mu \text{ (D)} = \chi_{\text{A}} - \chi_{\text{B}}$$

$$\text{HCl: } \mu = (3.2 - 2.2) \text{ D} = 1.0 \text{ D}$$

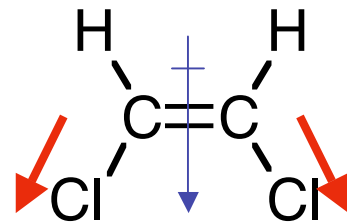
## Dipolmomente ausgewählter Moleküle

Molekül	$\mu$ , Debye
HF	1.91
HCl	1.08
HBr	0.80
HI	0.42
CO	0.12
ClF	0.88
NaCl	9.00
CsCl	10.42
H <sub>2</sub> O	1.85
NH <sub>3</sub>	1.47
PH <sub>3</sub>	0.58
O <sub>3</sub>	0.53
CO <sub>2</sub>	0
BF <sub>3</sub>	0
CH <sub>4</sub>	0

- Polare Moleküle haben ein nicht-verschwindendes Dipolmoment
- Unpolare Moleküle haben kein Dipolmoment

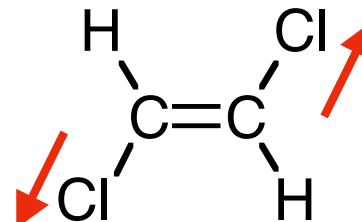
polares Molekül  $\longleftrightarrow$  Wichtig: polare Bindung

Auch wenn alle Bindungen eines mehratomigen Moleküls polar sind, kann das Gesamtmolekül unpolar sein!



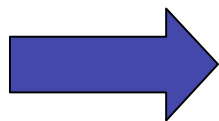
cis-Dichlorethen

Addition der Dipole



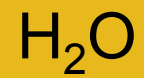
trans-Dichlorethen

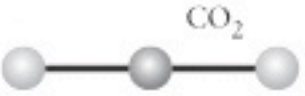
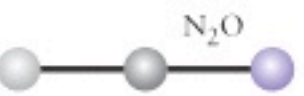
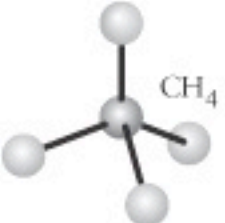
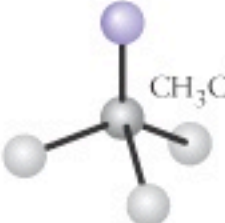
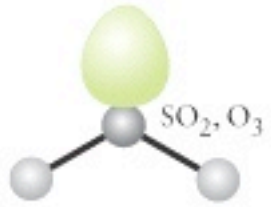
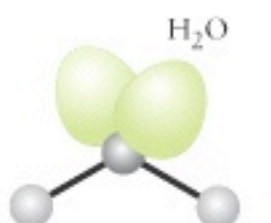

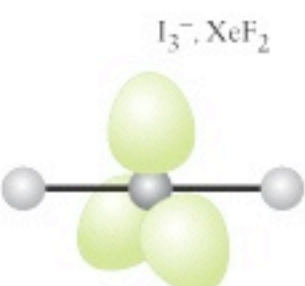
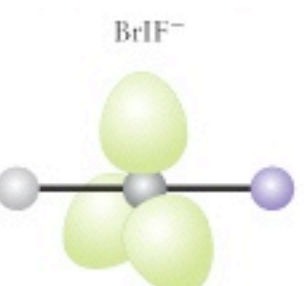
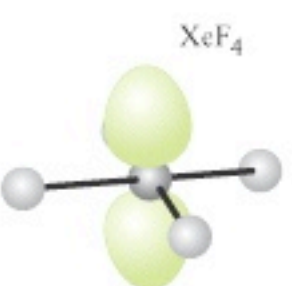
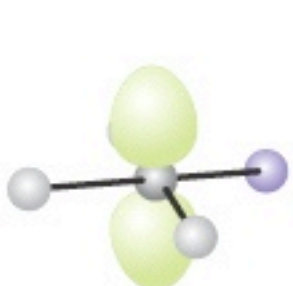
Auslöschung der Dipole



Symmetrie der Bindungsanordnung!!

## Polar oder unpolar?



VSEPR type	Nonpolar	Polar	VSEPR type	Nonpolar	Polar
AX <sub>2</sub>	 CO <sub>2</sub>	 N <sub>2</sub> O	AX <sub>4</sub>	 CH <sub>4</sub>	 CH <sub>3</sub> Cl
AX <sub>2</sub> E		 SO <sub>2</sub> , O <sub>3</sub>			
AX <sub>2</sub> E <sub>2</sub>		 H <sub>2</sub> O	AX <sub>4</sub> E		 SF <sub>4</sub>
	 I <sub>3</sub> <sup>-</sup> , XeF <sub>2</sub>	 BrF <sup>-</sup>		 XeF <sub>4</sub>	
AX <sub>2</sub> E <sub>3</sub>			AX <sub>4</sub> E <sub>2</sub>		



## Zuordnung der Ladungsverteilung

Polare Bindungen  unsymmetrische Elektronendichte

### Formalladungen

Berechnung: Bindungselektronenpaare werden zu gleichen Teilen zwischen den gebundenen Atomen aufgeteilt. Die Zahl der Elektronen, die jedes Atom nach der Aufteilung besitzt, wird dann mit der Zahl der Valenzelektronen des neutralen Atoms verglichen

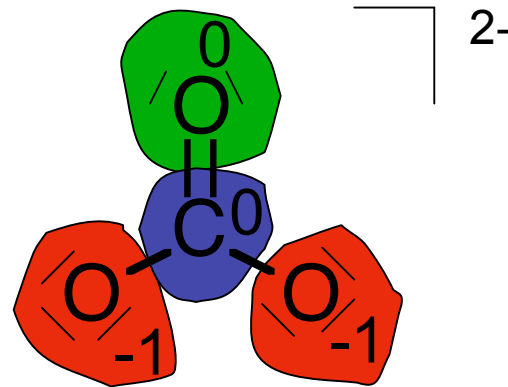
oder  **$Formalladung = V - (L + \frac{1}{2}S)$**

V: Zahl der Valenzelektronen

L: Zahl der nicht-bindenden Elektronen

S: Zahl der bindenden Elektronen

Beispiel:  $\text{CO}_3^{2-}$ ?



$\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  ?

**Wichtig:** Lewis Formeln in denen möglichst wenig Atome eine Formalladung tragen und deren Formalladung möglichst klein ist, sind besonders stabil!  $\longrightarrow$  Plausible Strukturen

