

2 Die Atombindung im Wasserstoff-Molekül

2.1 Lernziele

Die Schülerinnen und Schüler

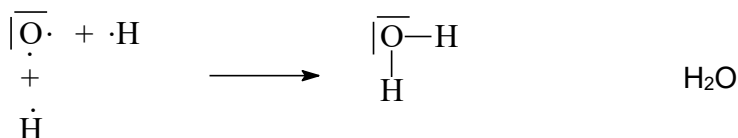
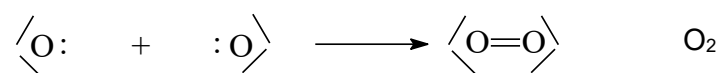
1. wissen, wie eine chemische Bindung zwischen zwei Wasserstoff-Atomen zustande kommt.
2. können den bindenden vom antibindenden Zustand unterscheiden.
3. wissen, weshalb das Wasserstoff-Molekül, verglichen mit den beiden freien Wasserstoff-Atomen, einen energieärmeren Zustand darstellt.

2.2 Der bindende Zustand im Wasserstoff-Molekül

Die Wellenfunktion für ein Elektron wird Orbital genannt¹. Ein Orbital ist also nichts anderes als die Funktion für eine stehende Materiewelle eines Elektrons.

„Zwei Nichtmetallatome verbinden sich durch Überlagerung von einfach besetzten Wolken zu gemeinsamen Elektronenwolken.“ Mit solchen oder ähnlichen Sätzen wird das Zustandekommen einer Atombindung in vielen Chemielehrbüchern dargestellt. Der zwischen zwei Elementsymbolen geschriebene Strich bedeutet dabei das gemeinsame Elektronenpaar.

Beispiele:



Die Quantenchemie geht nicht von Elektronenwolken, sondern von Wellenfunktionen aus. Sind z. B. zwei Wasserstoff-Atome genügend weit voneinander entfernt, so beeinflussen sich die beiden Elektronenwellen praktisch nicht, da die Amplituden zu kleine Werte aufweisen. Erst bei geringem Abstand kommt es zu einer merklichen Überlagerung (konstruktive Interferenz). Die Amplituden addieren sich zwischen den Atomkernen (Abb. 2.1), aus zwei Atomwellenfunktionen (Atomorbitalen, AO) ist eine Molekülwellenfunktion (Molekülorbital, MO) entstanden.

Die Amplitude der Molekülwellenfunktion ist in der Nähe der Atomkerne sehr gross, weist generell hohe Werte zwischen den Protonen auf, sinkt ausserhalb dieses Bereichs rasch ab und geht im Unendlichen gegen null.

¹ Genau genommen versteht man unter einem Orbital eine Wellenfunktion, die ein Elektron in einem Mehrelektronensystem (Atome mit mindestens 2 Elektronen) beschreibt. Im Gegensatz zu den Wellenfunktionen des Wasserstoff-Atoms liefern Orbitale keine beobachtbaren Grössen. In diesem Text wird auf eine Unterscheidung verzichtet.

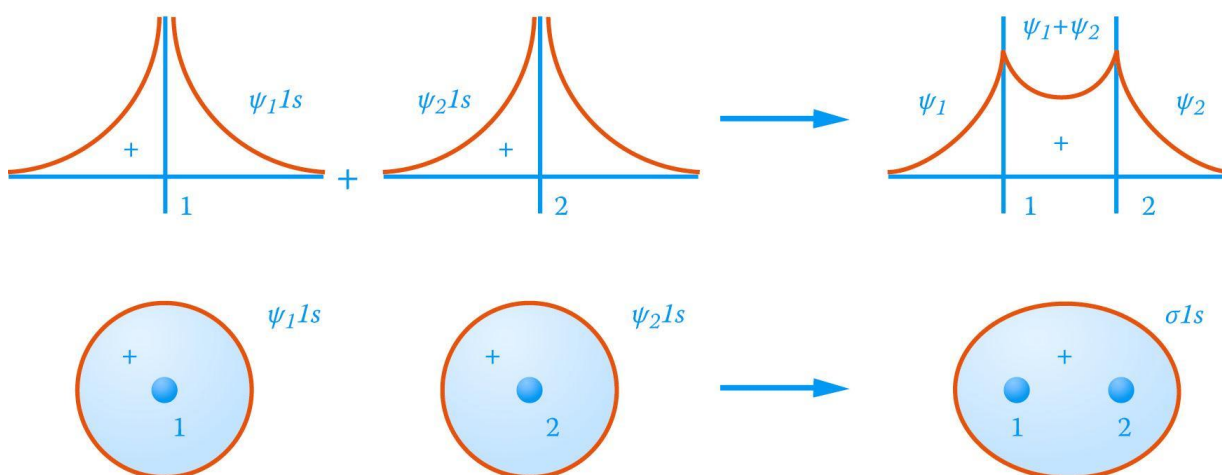
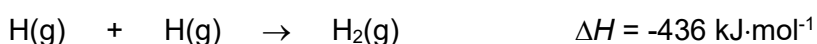


Abb. 2.1 Konstruktive Interferenz von zwei $\psi 1s$ -Wellenfunktionen (2 Wasserstoff-Atome) zu einer Molekülwellenfunktion (Wasserstoff-Molekül)

Das Quadrat der Molekülwellenfunktion macht eine Aussage über die Wahrscheinlichkeit, die beiden Elektronen in einem Raumvolumen dV anzutreffen (Elektronendichte). In der Nähe des Protons 1 sind die Funktionswerte $\psi_2^2 1s$ klein, die Wahrscheinlichkeit, die beiden Elektronen dort anzutreffen wird praktisch nur durch $\psi_1^2 1s$ bestimmt. Entsprechendes gilt für den Bereich um das Proton 2. Dort entspricht die Aufenthaltswahrscheinlichkeit hauptsächlich dem Ausdruck $\psi_2^2 1s \cdot dV$, während sie zwischen den beiden Protonen den Wert $\psi_1^2 1s + \psi_2^2 1s + 2 \cdot \psi_1 1s \cdot \psi_2 1s$ annimmt $[(\psi_1 1s + \psi_2 1s)^2 = \psi_1^2 1s + \psi_2^2 1s + 2 \cdot \psi_1 1s \cdot \psi_2 1s]$. Durch die konstruktive Interferenz der Wellenfunktionen ergibt sich also eine erhöhte Wahrscheinlichkeit, die Elektronen in diesem Raum anzutreffen (Abb. 2.2). Dies hat starke anziehende Kräfte zur Folge, und zwar zwischen zwei Protonen (positiv) und der negativen Ladung der beiden Elektronen. Es stellt sich dann ein Gleichgewicht ein, wenn die abstossenden Kräfte zwischen den positiven Teilchen, den Protonen, gleich gross sind wie die anziehenden Kräfte der Elektronen auf die Protonen (dies ist bei einem Abstand von etwa $0.7 \cdot 10^{-10}$ m zwischen den beiden Protonen der Fall). Die potenzielle Energie wurde dabei im Vergleich zu den beiden isolierten Atomen kleiner, während die kinetische Energie der Elektronen zugenommen hat (grössere Bewegung der Elektronen aufgrund des verringerten Aufenthaltsraums und damit stärkere gegenseitige Abstossung). Da die Abnahme der potenziellen Energie grösser ist als die Zunahme der kinetischen Energie, befindet sich das Molekül in einem energieärmeren Zustand.

Die dabei frei werdende Bindungsenthalpie beträgt $-436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.



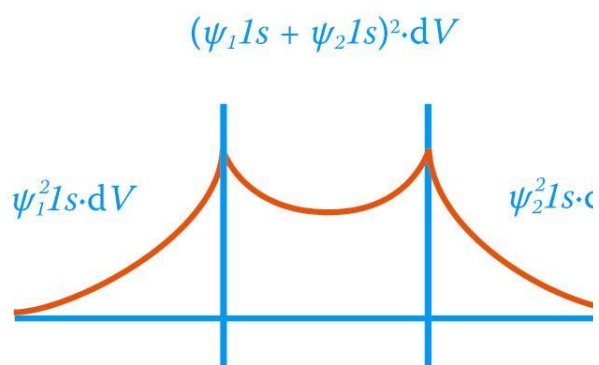


Abb. 2.2 Grafische Darstellung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen in einem Wasserstoff-Molekül

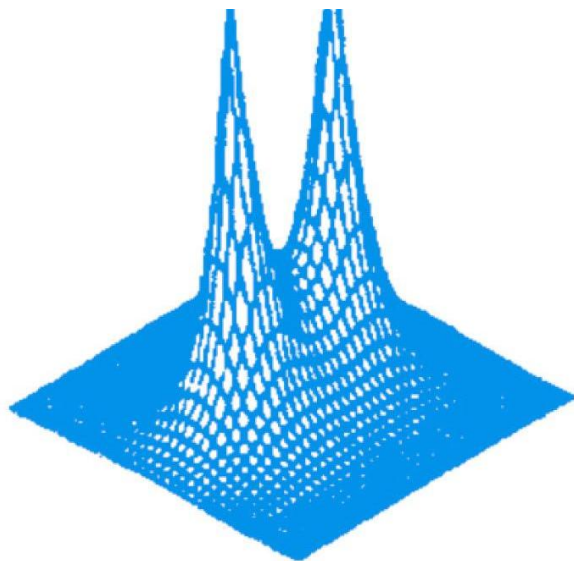


Abb. 2.3 Computerdarstellung der Elektronendichteverteilung im Wasserstoff-Molekül

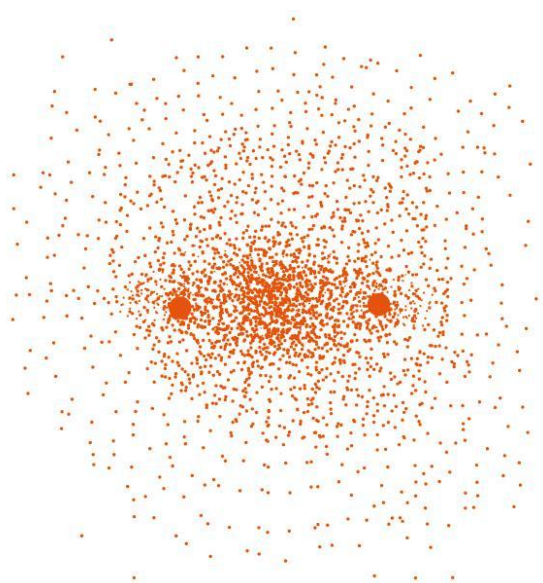


Abb. 2.4 Wolkendarstellung der Elektronendichte im Wasserstoff-Molekül (Grundzustand)

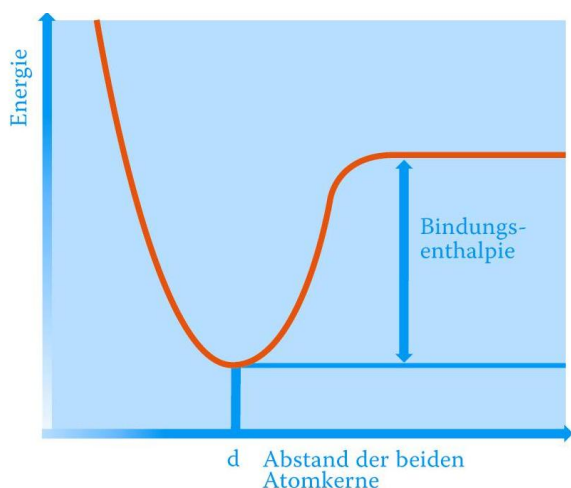


Abb. 2.5 Potenzielle Energie eines Systems aus zwei Wasserstoff-Atomen (Wasserstoff-Molekül) in Abhängigkeit ihres Abstands

Das Zustandekommen einer Atombindung lässt sich durch konstruktive Interferenz von zwei Atomwellenfunktionen erklären, wobei die Elektronendichte zwischen den beiden Atomkernen (Atomrümpfen) zunimmt.

2.3 Der antibindende Zustand im Wasserstoff-Molekül

Wellen überlagern sich nicht nur konstruktiv, sondern auch destruktiv (Modul „Welle, Licht und Elektronen“, Abschnitte 1.3). Dies gilt auch für die Elektronenwellen. Die Grösse der Amplitude der Molekülwellenfunktion $\psi_{1,2}1s$ zwischen den Protonen der beiden Wasserstoff-Atome wird durch destruktive Interferenz verringert, weist negative Werte auf und erreicht im Extremfall den Wert null. Die Funktion besitzt also eine Knotenfläche, ein Zeichen für einen höheren Energiezustand.

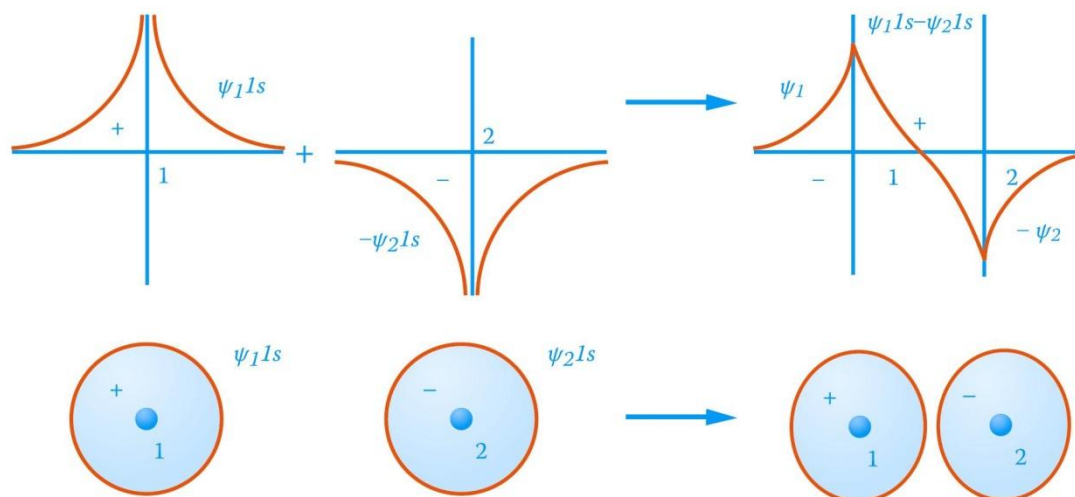


Abb. 2.6 Destruktive Interferenz von zwei ψ_{1s} -Atomwellenfunktionen zu einer Molekül-Wellenfunktion

Die Bildung eines Wasserstoff-Moleküls ist bei destruktiver Interferenz der Atomwellenfunktionen nicht möglich, da die Elektronendichte zwischen den Atomkernen zu niedrig ist, um deren Abstoßung auszugleichen $[(\psi_1 1s - \psi_2 1s)^2 = \psi_1^2 1s + \psi_2^2 1s - 2 \cdot \psi_1 1s \cdot \psi_2 1s]$; die Elektronendichte wird

also in diesem Bereich um den Ausdruck $2 \cdot \psi_1 1s \cdot \psi_2 1s$ vermindert]. Dieser Zustand wird als anti-bindend bezeichnet. Die Anregung eines Wasserstoff-Moleküls führt deshalb zur Spaltung der Bindung.

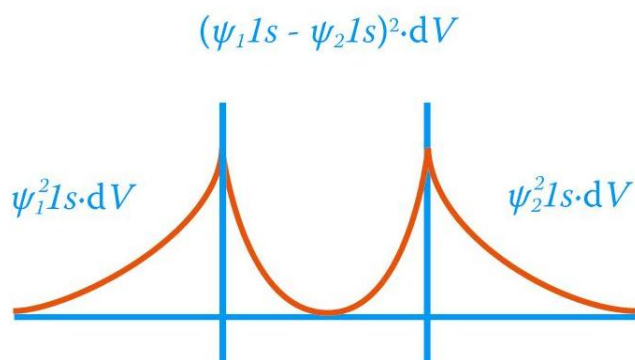


Abb. 2.7 Elektronendichte im angeregten Zustand eines Wasserstoff-Moleküls

2.4 Das Orbitalenergieschema

Überlagern sich zwei Atomorbitale (zwei Atomwellenfunktionen), so bilden sich dabei ein bindendes und ein antibindendes Molekülorbital (Molekülwellenfunktion; Abschnitte 2.2 und 2.3). Die Energie des bindenden Molekülorbitals ist dabei tiefer, die des antibindenden Molekülorbitals höher als die Energie der einzelnen Atomorbitale. Dieser Sachverhalt lässt sich durch ein „Orbitalenergieschema“ symbolisch darstellen:

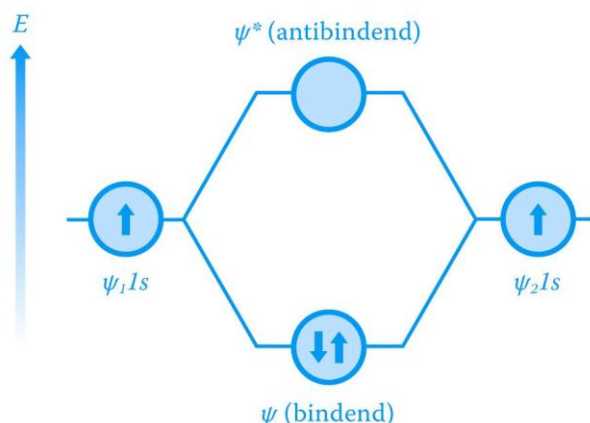


Abb. 2.8 Schematische Darstellung (Orbitalenergieschema) der konstruktiven und destruktiven Überlagerung von zwei Atomorbitalen (AO) zu einem bindenden und einem antibindenden Molekülorbital (MO)

Jeder Kreis in der Abb. 2.8 symbolisiert ein Orbital und jeder Pfeil steht für ein Elektron. Die in verschiedene Richtungen gezeichneten Pfeile im bindenden Molekülorbital symbolisieren die beiden Elektronen mit entgegengesetztem Spin. Dieser kann anschaulich als die Eigenrotation eines Elektrons im Uhrzeiger- bzw. im Gegenuhrzeigersinn aufgefasst werden (vgl. auch Abschnitt 3.2).

Bei der Bildung von Atombindungen besetzen die Elektronen immer zuerst die bindenden (energieärmeren) Orbitale. Erst wenn diese gefüllt sind, werden antibindende Orbitale (symbolisiert mit ψ^*) mit Elektronen gefüllt (Abschnitt 3.3).

- Durch Überlagerung von zwei Atomorbitalen bilden sich ein bindendes und ein antibindendes Molekülorbital.
 - Das bindende Molekülorbital ist energieärmer, das antibindende energiereicher als die einzelnen Atomorbitale.
 - Die bindenden werden vor den antibindenden Molekülorbitalen von den Elektronen besetzt.
 - Jedes Molekülorbital kann, wie die Atomorbitale, nur maximal 2 Elektronen beschreiben (Pauli-Prinzip), die unterschiedlichen Spin aufweisen.
-

2.5 Übungen mit Lösungen zum Kapitel 2

Übungen

A 2.1 Wieso ist die Bildung einer Atombindung aus zwei Atomen exotherm?

A 2.2 Weshalb spricht man bei einer Atombindung von einem gemeinsamen Elektronenpaar?

A 2.3 Wie entsteht eine Antibindung?

A 2.4 Erklären Sie kurz, weshalb eine Bindung zwischen 2 Wasserstoff-Atomen möglich ist.

A 2.5 In welcher Größenordnung liegt der Energiegewinn bei der Bildung von einem Mol H_2 -Moleküle aus H-Atomen? Wie gross ist ungefähr der Abstand zwischen den beiden Kernen beim H_2 -Molekül?

A 2.6 Erklären Sie, warum bei der konstruktiven Interferenz (z. B. im H_2 -Molekül) eine grössere Elektronendichte zwischen den Kernen vorhanden ist, als bei zwei Atomen im gleichen Abstand ohne Interferenz.

A 2.7

a) Welche Folgen hat konstruktive Interferenz zweier Atomwellenfunktionen auf die Elektronenverteilung zwischen den Atomen?

b) Ein H_2 -Molekül stellt einen energiearmen Zustand dar. Warum wird bei einer Veränderung der Bindungslänge ein energiereicherer Zustand erreicht?

c) Weshalb lässt sich aus dem Orbitalenergieschema ablesen, dass das H_2 -Molekül stabil ist?

A 2.8

a) Begründen Sie, dass ein Molekül (z. B. ein Wasserstoff-Molekül) energetisch stabiler sein kann als die beiden Atome, aus denen das Molekül gebildet wurde.

b) Erklären sie, warum bei destruktiver Interferenz die Elektronendichte zwischen den Kernen vermindert ist?

c) Worin besteht der Unterschied zwischen einem bindenden und einem antibindenden Orbital?

A 2.9

a) Je näher sich zwei Atome kommen, desto grösser wird die konstruktive Interferenz. Wieso können sich die Kerne der Atome trotzdem nicht beliebig stark nähern?

b) Worin unterscheiden sich ein bindendes und ein antibindendes Orbital? Wie bilden sie sich und welche Konsequenzen haben sie für das entstehende Molekül?

c) Was lässt sich aus einem Orbitalenergieschema herauslesen?

A 2.1

a) Konstruktive Interferenz tritt auch bei grossen Abständen der beiden Kerne ein. Weshalb kann sich dabei aber keine Bindung ausbilden?

b) Was ist die Ursache eines antibindenden Zustands?

- c) Bei Energiezufuhr wechseln die beiden Elektronen des H_2 -Moleküls vom bindenden in den antibindenden Zustand. Was geschieht nun mit dem Molekül? Wie ändert sich sein Zustand?

Lösungen

A 2.1 Bei der Entstehung einer Atombindung wird Energie frei. Der Grund liegt darin, dass die Elektronendichte zwischen den Kernen bei einer Bindung erhöht ist. Die Erhöhung tritt wegen konstruktiver Interferenz ein.

A 2.2 Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektronenpaares ist zwischen zwei Atomrümpfen erhöht. Die beiden Elektronen gehören zu beiden Atomen. Sie bilden ein gemeinsames Elektronenpaar.

A 2.3 Eine Antibindung entsteht durch destruktive Interferenz. Die Elektronendichte zwischen den Kernen wird vermindert. Die positiv geladenen Protonen stoßen sich ab. Es kann sich keine Bindung ausbilden.

A 2.4 Durch konstruktive Interferenz der Elektronenwellen wird die Elektronendichte zwischen den Kernen erhöht. Damit werden die beiden positiv geladenen Kerne durch die verstärkte negative Ladung zusammengehalten. Dieser Zustand ist energetisch günstiger als bei zwei einzelnen Atomen.

A 2.5 Energiegewinn: $436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Abstand: $0.7 \cdot 10^{-10} \text{ m}$

A 2.6 1. H-Atom $\psi_1^2 1s$

2. H-Atom $\psi_2^2 1$

Die Elektronendichte zwischen den Kernen ohne konstruktive Interferenz beträgt $(\psi_1^2 1s + \psi_2^2 1s)$.

Die Elektronendichte zwischen den Kernen mit konstruktiver Interferenz beträgt $(\psi_1 1s + \psi_2 1s)^2 = \psi_1^2 1s + \psi_2^2 1s + 2 \cdot \psi_1 1s \cdot \psi_2 1s$.

A. 2.7

- a) Konstruktive Interferenz führt zu einer erhöhten Elektronendichte zwischen den Kernen.
- b) Bei einer Annäherung der beiden Atome im Molekül kommt es zu einer starken Abstossung der Kerne (Energieaufwand). Entfernt man die beiden Atome voneinander, so muss man die starken anziehenden Kräfte zwischen den Protonen und den Elektronen des gemeinsamen Elektronenpaares überwinden (Energieaufwand).
- c) Es sind zwei Elektronen im energiearmen bindenden Orbital und keines im energiereichen antibindenden Orbital.

A. 2.8

- a) Bei der Bildung einer Bindung tritt konstruktive Interferenz ein. Damit ist die Elektronendichte zwischen den Kernen erhöht. Diese angehäuften negative Ladung hält die Kerne zusammen. Der neue Zustand ist energetisch stabiler (energieärmer) als zwei einzelne Atome.

- b) Die Amplituden der stehenden Wellen subtrahieren sich. Somit ist die Elektronendichte zwischen den Kernen verkleinert. Sie wird um den Betrag $2 \cdot \psi_1 \cdot \psi_2$ vermindert.
- c) Das bindende Orbital ist energieärmer als das antibindende. Durch konstruktive Interferenz ist die Elektronendichte zwischen den Kernen erhöht. Es entsteht eine Bindung (ein bindendes Molekülorbital). Bei der destruktiven Interferenz ist die Elektronendichte erniedrigt. Ein antibindendes Molekülorbital entsteht.

A. 2.9

- a) Die Kerne von Atomen sind immer positiv geladen. Das heisst, dass sich zwei Kerne abstossen. Je näher sie sich kommen, desto grösser wird die Abstossung. Ab einem gewissen Punkt muss zu viel Energie zur Überwindung dieser Abstossung aufgewendet werden.
- b) Bei konstruktiver Interferenz entsteht ein bindendes, bei destruktiver Interferenz ein antibindendes Orbital. Das bindende Orbital ist energieärmer als das antibindende. Nur die Besetzung eines bindenden Orbitals führt zu einem Molekül.
- c) Man sieht, wie viele Elektronen in einem bindenden und wie viele in einem antibindenden Orbital sind. Daraus kann man schliessen, ob das Molekül stabil ist oder nicht.

A. 2.10

- a) Die Elektronendichte nimmt rasch ab mit zunehmendem Abstand vom Kern. Somit wird der Gewinn durch konstruktive Interferenz mit zunehmendem Abstand extrem klein. Er reicht nicht mehr aus für eine Bindung.
- b) Ursache ist die destruktive Interferenz. Sie führt zu einer Verminderung der Elektronendichte zwischen den Atomkernen. Somit kann keine Bindung mehr zustande kommen. Die Kerne stossen sich ab.
- c) Es sind nur noch die antibindenden Orbitale besetzt. Das Molekül ist in einem energiereicheren Zustand. Es fällt auseinander.