

7 Einführung in die MO-Theorie

7.1 Elektronenkonfigurationen

1. Geben Sie die Elektronenkonfiguration der folgenden Atome und Ionen an:

- (a) B – $1s^2 2s^2 2p^1$
 $B^- - 1s^2 2s^2 2p^4$
- (b) Mg – $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$
 $Mg^+ - 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$
- (c) S – $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$
 $S^- - 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

- (d) Sc – $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$
 $Sc^{3+} - 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$
- (e) Zn – $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$ nicht $3d^8 4s^2$ ein gefüllte d-Schale ist besser als gefüllte s.
 $Zn^{2+} - 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$
- (f) Br – $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^5$
 $Br^- - 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$

E
 $-\cdots- 3s$
 $-4s$ zuerst befüllt

nicht $3d^8 4s^2$ eine gefüllte d-Schale ist besser als gefüllte s.
 Und generell sind gefüllte und halbvolle subshells besser

2. Ordnen Sie der gegebenen Konfiguration das richtige Element zu:

- (a) $1s^2 2s^2 2p^5$ – F
 (b) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ – Na
 (c) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ – P
 (d) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ – Ar
 (e) $[Ar]3d^7 4s^2$ – Co
 (f) $[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^2$ – Ge

3. Schlagen Sie Formeln für drei ionische Verbindungen vor, die aus Kationen und Anionen mit gleicher elektronischer Konfiguration bestehen.

Beispiele: NaF , MgF_2 , AlF_3 , Na_2O , MgO , Al_2O_3 , Na_3N , Mg_3N_2 , AlN – alle Ionen haben die Konfiguration von Ne ($1s^2 2s^2 2p^6$).

7.2 Die LCAO-Methode

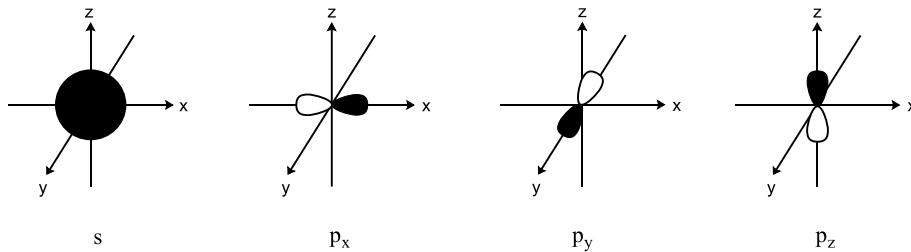
1. In dieser Aufgabe wird das O_2 -Molekül behandelt.

- (a) Geben sie die Elektronenkonfiguration von Sauerstoff an.

Sauerstoff (O) – $1s^2 2s^2 2p^4$

- (b) Zeichnen sie die 2s und 2p Atomorbitale des Sauerstoff Atoms.

Die Atomorbitale des Sauerstoffs haben die folgenden Formen:

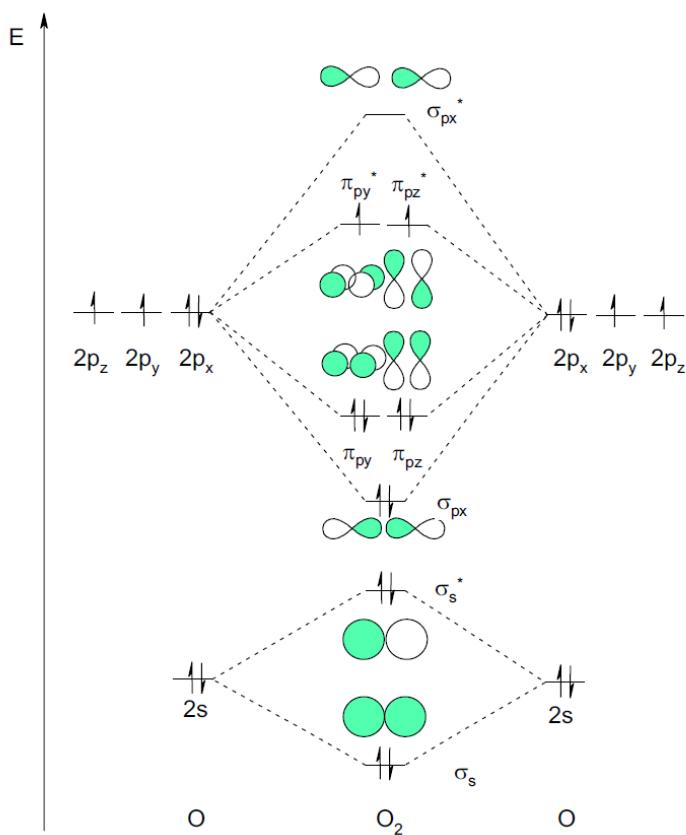


(Bei dieser Lösung repräsentieren die Farben Schwarz und Weiss die positiven und negativen Vorzeichen der Wellenfunktion im angegebenen Bereich. Sie sind willkürlich.)

- (c) Konstruieren sie die MO (Molekülorbitale) für das O_2 -Molekül durch LCAO (Linearkombination von Atomorbitalen) der entsprechenden 2s und 2p Atomorbitale. Achten sie dabei auf die Geometrie sowie Phase der AO (Atomorbitale).

- (d) Zeichnen sie ein MO-Energiediagramm für O_2 . Besetzen sie die MO mit den Elektronen des O_2 -Moleküls entsprechend der Hund'schen Regel und dem Pauli-Prinzip.

Für die Konstruktion der Molekülorbitale des Sauerstoffs muss man die Atomorbitale des Sauerstoffs entsprechend ihrer Symmetrie jeweils bindend (in Phase) und antibindend (ausser Phase) überlappen. Dabei ist die energetische Aufspaltung für Molekülorbitale, die Elektronendichte entlang der x-Achse haben, grösser. Die Molekülorbitale werden mit σ bezeichnet, falls sie rotationssymmetrisch zur x-Achse (Bindungssachse) sind und mit π bezeichnet, falls sie eine Knotenebene entlang der Bindungssachse haben. Antibindende Orbitale (Orbitale mit einem Phasenwechsel entlang der Bindungssachse) werden zusätzlich mit einem * gekennzeichnet.



Das O_2 -Molekül hat insgesamt 12 Elektronen in der bindungsrelevanten äusseren Schale. Diese werden von unten nach oben in die Molekülorbitale gefüllt, je 2 mit entgegengesetztem Spin. Bei energetisch entarteten Orbitalen werden die Elektronen nach der Hund'schen Regel der maximalen Spinmultiplizität zuerst mit parallelem Spin in zwei verschiedene Orbitale gesetzt. Daraus ergibt sich, anders als aus der Lewis-Formel, dass Sauerstoff ein Diradikal und paramagnetisch ist.

- (e) Berechnen Sie die Bindungsordnung für O_2 -Molekül.

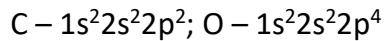
Die Bindungsordnung (BO) für O_2 -Molekül kann man mit der folgenden Formel berechnen:

$$BO = \frac{\text{bindende Valenzelektronen} - \text{antibindende Valenzelektronen}}{2} = \frac{8 - 4}{2} = 2$$

Diese Zahl stimmt mit der Lewis-Formel überein.

2. In dieser Aufgabe wird das CO-Molekül behandelt.

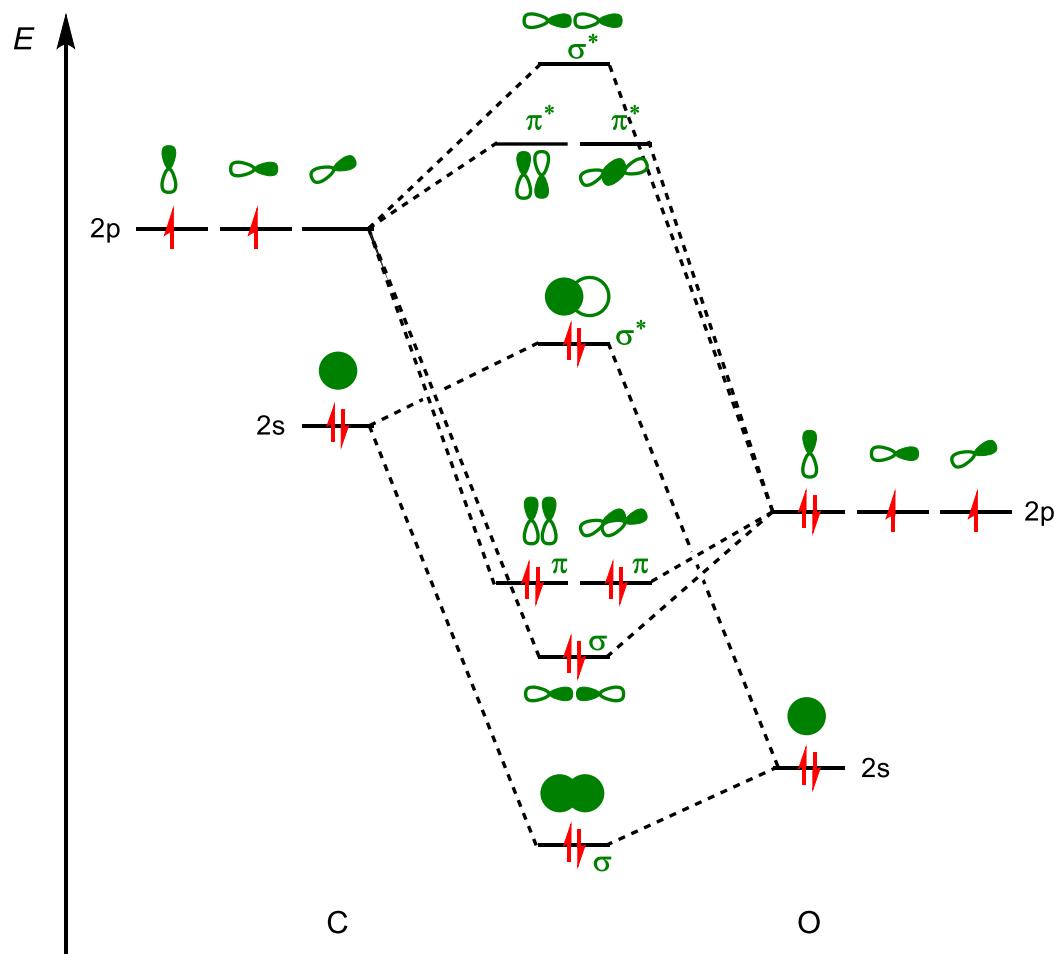
(a) Geben Sie die Elektronenkonfiguration von C und O an.



(b) Zeichnen Sie die Atomorbitale (AO) für C und O in das Diagramm (unten) ein.

(c) Zeichnen Sie die MO (Molekülorbitale) für das CO-Molekül im Diagramm ein und benennen Sie diese.

(d) Füllen Sie die Elektronen zunächst in die jeweiligen Atomorbitale ein und anschliessend auch in die Molekülorbitale.

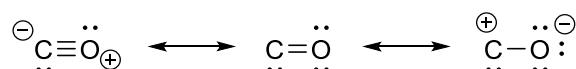


(e) Berechnen Sie die Bindungsordnung für CO-Molekül.

Die Bindungsordnung (BO) für CO-Molekül:

$$BO = \frac{\text{bindende Valenzelektronen} - \text{antibindende Valenzelektronen}}{2} = \frac{8 - 2}{2} = 3$$

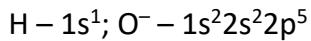
(f) Zeichnen Sie die Lewis-Struktur des CO-Moleküls und dessen Resonanzstrukturen. Welche Struktur hat das meiste Gewicht und warum?



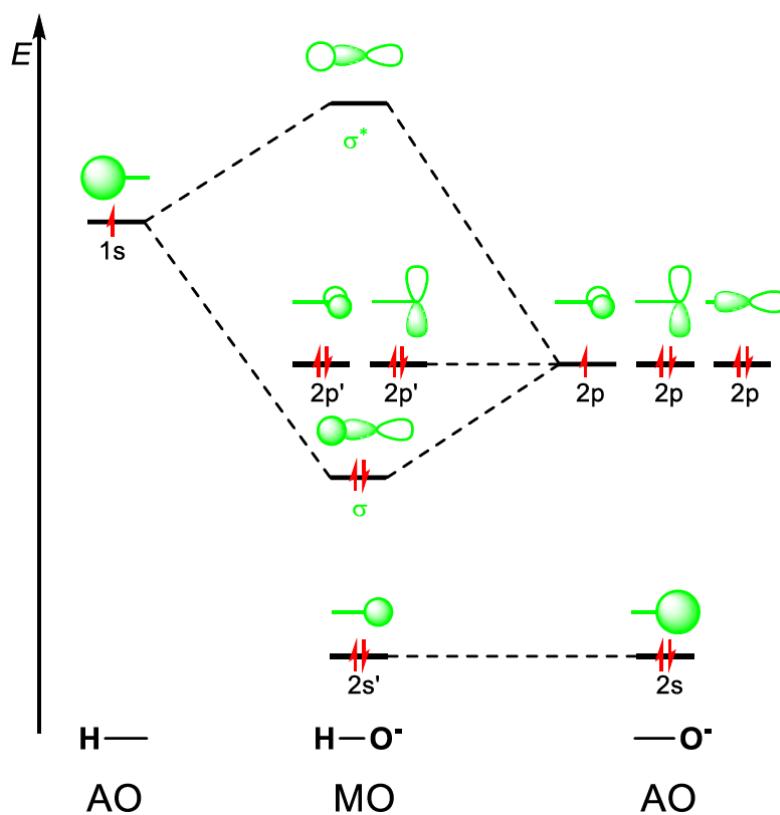
Die erste Struktur hat das meiste Gewicht, weil für jedes Atom die Oktettregel erfüllt wird.

3. In dieser Aufgabe wird das Hydroxid-Anion HO^- behandelt.

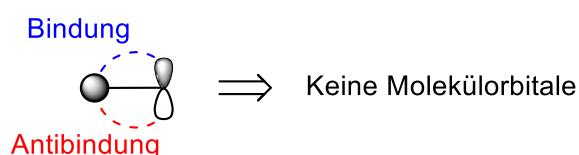
(a) Geben Sie die Elektronenkonfiguration von H und O^- an.



- (b) Zeichnen Sie die Atomorbitale (AO) für H und O^- in das Diagramm (unten) ein.
 (c) Das 2s Orbital des Sauerstoffs interagiert nicht mit den Orbitalen des Wasserstoffs (folglich nicht bindend). Im Diagramm sind zwei Molekülorbitale eingezeichnet $2p'$, warum interagieren diese nicht mit dem 1s Orbital des Wasserstoffs?
 (d) Zeichnen Sie die MO (Molekülorbitale) für das HO^- -Molekül im Diagramm ein und benennen Sie diese.
 (e) Füllen Sie die Elektronen zunächst in die jeweiligen Atomorbitale ein und anschliessend auch in die Molekülorbitale.



Zwei $2p'$ Orbitale interagieren nicht mit dem 1s Orbital des Wasserstoffs, weil die Symmetrie für eine konstruktive Überlappung nicht passend ist. Das bedeutet, dass der bindende Anteil und der antibindende Anteil gleich gross sind, sodass die beiden Wechselwirkungen sich gegenseitig aufheben.



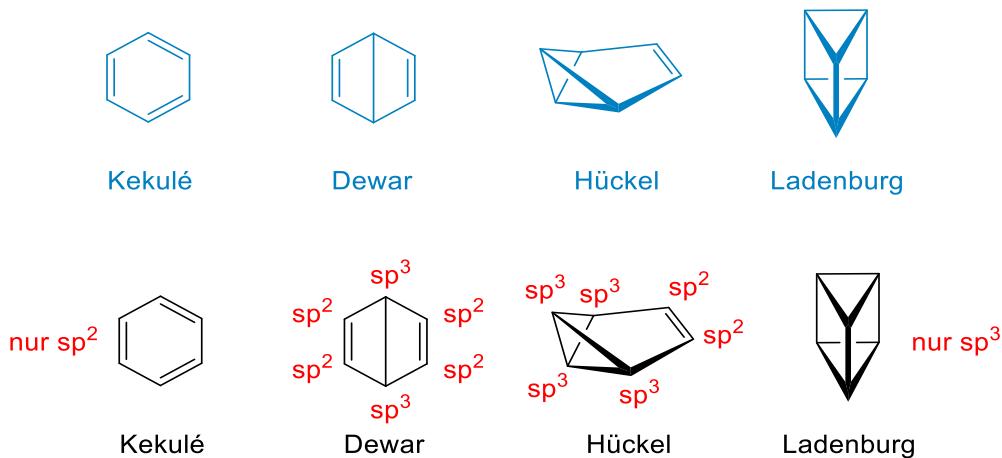
(f) Berechnen Sie die Bindungsordnung für HO^- -Molekül.

Die Bindungsordnung (BO) für HO^- -Molekül:

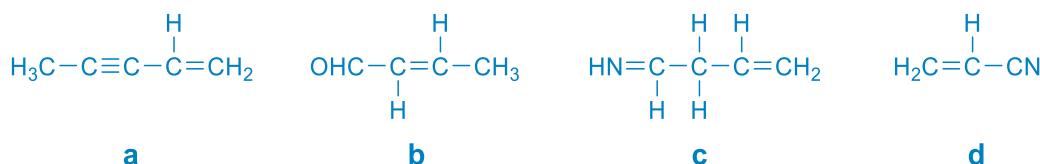
$$BO = \frac{\text{bindende Valenzelektronen} - \text{antibindende Valenzelektronen}}{2} = \frac{2 - 0}{2} = 1$$

7.3 Hybridisierung

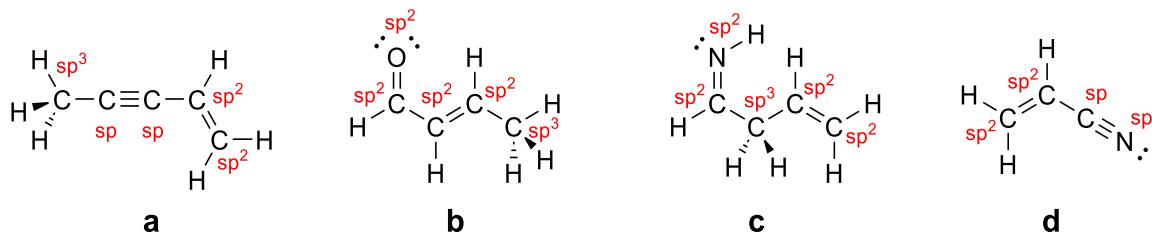
1. Geben Sie die Hybridisierung der verschiedenen Kohlenstoffatome in den von Kekulé, Dewar, Hückel und Ladenburg vorgeschlagenen Benzolstrukturen an.



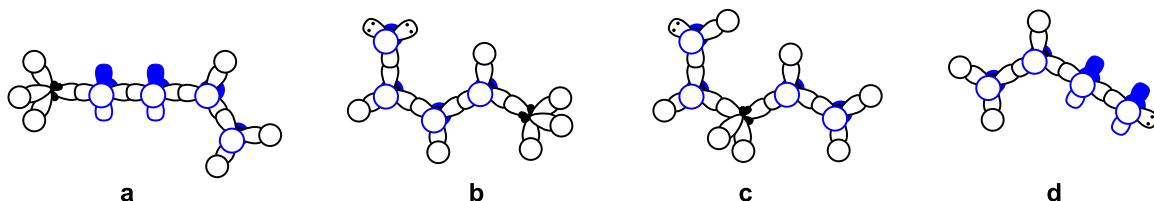
2. Für die folgenden Verbindungen:



- (a) Zeichnen Sie Keilstrichformeln und geben Sie die Hybridisierung aller C, N, O-Atome an. Achten Sie auf die Geometrie der Moleküle.



- (b) Zeichnen Sie die Strukturen mit den an der Bindung beteiligten Orbitalen, sowie denjenigen Orbitalen, welchen freien Elektronenpaaren entsprechen.



Überblick über das Konzept der Hybridisierung:



