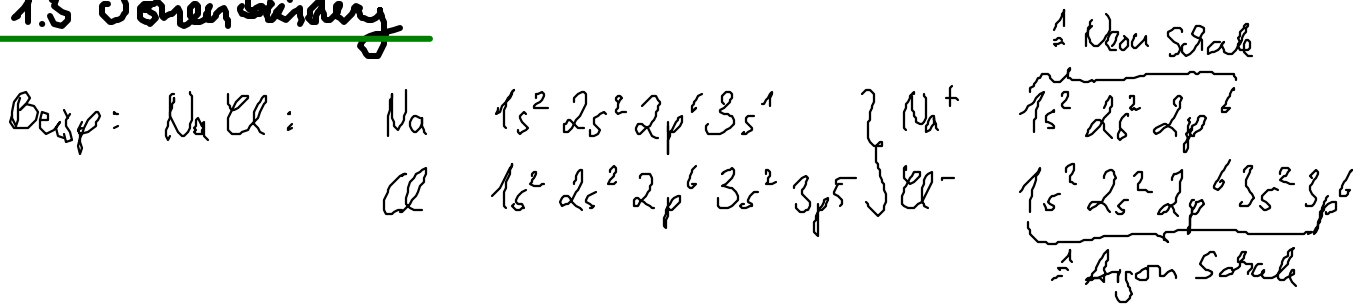


1.3 Ionenbindung



Hauptanteil des Bindungsenergie durch die elektrostatische Anziehung der Ionen ($\sim \frac{e^2}{r}$) ungerichtete Bindung. Im Allgemeinen hohe Koordinationszahl (Anzahl nächster Nachbarn)

Absoluter Teil des Potentials:

- bei Anziehung müssen Elektronen in höhere Orbitale gebracht werden
- genauere Bedingung: QM, meist Annahme $\sim \frac{1}{r^n}$ mit n empirisch bedingt

Resultierendes Paarpotential:

$$\phi_{ij} = \pm \frac{z^2 e^2}{4\pi \epsilon_0 r_{ij}} + \frac{b}{r_{ij}^n}$$



z : Wertigkeit der Ionen
 (Anm: für pol. Bindung gleich anwenden)

- häufig $n = 6, \dots, 10$
- großer n : Ionen verhalten bei kleinen Abständen wie „harte Kugeln“

isotherme Kompressibilität α

- $\alpha = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$, für beliebiges Paarpotential mit n, m : $\frac{1}{\alpha} \sim n(n-m)$
 unabhängig von Art der Bindung
 für Ionenbindung: $\frac{1}{\alpha} \sim n-1$

- hieraus ist n experimentell bestimmbar

Bindungsenergie berechnen: U_b

- je des Ion befindet sich in Potential $\phi_i = \sum_{j \neq i} \phi_{ij}$, schraube $r_{ij} = r p_{ij}$
- r Abstand nächster Nachbarn, p_{ij} spezifisch für Gitterstruktur

(Folien)

$$U_b = \frac{N}{2} \phi_i = \frac{N}{2} \left(\underbrace{-\frac{z^2 e^2}{4\pi \epsilon_0 r}}_{\alpha M} \sum_{j \neq i} \frac{\pm 1}{p_{ij}} + \frac{1}{r^n} \sum_{j \neq i} \frac{b}{p_{ij}^n} \right)$$

α_M : Madelungkonstante, hängt von Gitterstruktur ab

- Für NaCl: $\alpha_M = 6 \cdot 1 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \dots = 6 - 8,485 + 4,62 \dots$
 \Rightarrow "bedeutet konvergente Reihe"

Aufgabe: wähle einen neutralen Würfel im Gitteratom (evtl. Ladungen "halbieren") und berechne Potential dieses Würfels im Gitteratom (beobachtetes Atom)

Beispiel: 6 nächste Nachbarn $\frac{e}{2}$ (Würfelkanten)
 12 ü n. N. $\frac{e}{4}$ (Würfelkanten)
 8 drit n. N. $\frac{e}{8}$ (Würfelcken)

$$\alpha_M = \frac{6}{2 \cdot 1} - \frac{12}{4 \cdot \sqrt{2}} + \frac{8}{8 \cdot \sqrt{3}} - \dots = 1,46$$

Würfelkanten verdoppeln: $\alpha_M = 1,75$

Wert:	α_M	Struktur	} kubisch aber unterschiedl Kristallstrukturen
	1,748	NaCl	
	1,763	CsCl	
	1,638	ZnS	

Gleichgewichtsabstand aus Bedingung $\left. \frac{dU_b}{dr} \right|_{r_0} = 0$

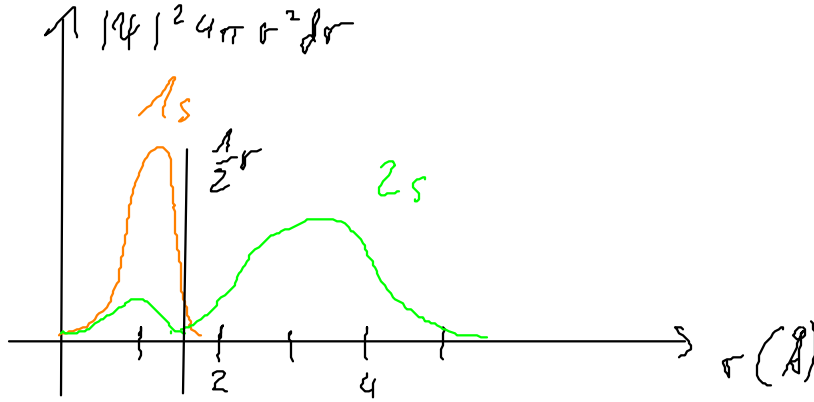
$$U_b(r_0) = -\frac{N}{2} \alpha_M \frac{z^+ z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

U_b	eV/Ionenpaar	theor.	expl.
LF		10,4	10,53
NaCl		7,86	7,93

Experimentelle Bestimmung von U_b : Born-Haber-Energieprozess (Folie)

1.4 Metallische Bindung

- unter Elementen der häufigste Bindungstyp (~70)
- charakteristisch für Metalle: hohe elektr. und thermische Leitfähigkeit
- Legatur: Valenzelektronen des Metalls frei verschiebbar "Modell für Elektronen"
 besonders einfach: Alkaliometalle z.B. Li $1s^2 2s$



2s-Wellenfkt ist ausgedehnt im Vgl. zu Li-Li-Abstand "freies Elektronen gas", das die pos. geladenen Ionen zusammen hält.

- metallische Bindungen sind i. Allg. ungerichtet

Qualitative Beschreibung der Bindung

- anziehender Teil: durch El-Ion-Wechselwirkungen

im Mittel $\langle E_{pot} \rangle = -\frac{2a}{\langle r_{el-ion} \rangle}$ a : Konstante

- abstoßender Anteil: durch Erhöhung der kin. Energie der El'st.

im Mittel $\langle E_{kin} \rangle \approx \frac{(\Delta p)^2}{2m} \approx \frac{b}{\langle r_{el-ion} \rangle}$

wegen Unschärferelation $\Delta p \langle r_{el-ion} \rangle \approx \hbar$

- Paarpotential: $\phi_{ij} \approx -\frac{a}{r_{ij}} + \frac{b}{r_{ij}^2}$ mit $r_{ij} = r_{ion-ion} \approx \langle r_{el-el} \rangle = 2 \langle r_{ion-ion} \rangle$
d. h. $n=2, m=1$

Experimentell

Stoff	U_b [$\frac{eV}{Atom}$]
Na	$\approx 1,13$
Ka	0,94

metallische Bindung ist im Vgl. zu Ionenbindung und kovalenter Bindung schwach \Rightarrow mechanische Weichheit, niedrige Schmelztemperaturen

Ausnahme: Übergangmetalle mit kovalentem Bindungsanteil

durch die d-Elektronen (z.B. Wolfram $U_b = 8,7 \frac{eV}{Atom}$
Schmelzpunkt $T_M \approx 2700^\circ C$)

1.5 Van der Waals-Bindung

Edelgase haben gefüllte s- und p-Orbitale, d. h. eine kugelsymmetrische Ladungsverteilung. Bei starker Ladungsverteilung kein el. Feld außerhalb der neutr. Atome.

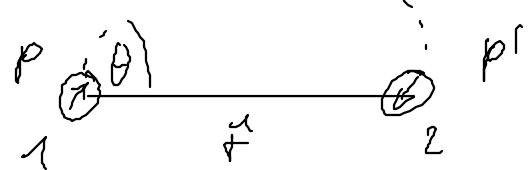
Im zeitl. Mittel kein Feld, aber Ladungsfluktuationen, sodass ein momentanes elektr. Dipolmoment auftreten kann.

Klassische Herleitung der Van-der-Waals-WV:

- momentanes elektr. Dipolmoment p erzeugt d. Feld

$$\vec{E} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{p}{r^3} + \frac{3(p \cdot \vec{r})}{r^5} \frac{\vec{r}}{r} \right)$$

- \vec{E} induziert ein elektr. Dipolmoment $p' = \alpha \vec{E}$ in Atom 2, falls dieses polarisierbar ist.



- potenzielle Energie des Dipols 2 im Feld \vec{E} von 1:

$$\phi = -p' \cdot \vec{E} = -\alpha E^2 = -\frac{\alpha}{(4\pi\epsilon_0)^2} (1 + 3\cos^2\theta) \frac{p^2}{r^6}$$

ϕ ist stets < 0 , d.h. **anziehende WV**

abgeschlossene Edelgasschale: Mittelwert $\phi = 0$, aber $\overline{p^2} \neq 0$

Abstoßende WV: ähnlich wie Ionenkristalle: Elektronen

müssen bei starker Annäherung aneinanderende, höhere Orbitale verlassen

Paarpotential:
$$\phi_{ij} = 4E \left\{ \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right\} \quad \sigma, E \leftarrow a, b$$

Lennard-Jones-Potential

Beispiel:

stoff	U_0	$\frac{eV}{Atom}$
Ne	0,02	
Ar	0,08	
Kr	0,116	

H₂ Seltst: bleibt unter Normaldruck flüssig bei $T=0$

Ursache dafür: Nullpunktschwingungen (QM)