

ALGEMENE EN ANORGANISCHE CHEMIE: STRUCTUUR

Prof. dr. Rik Van Deun

Bachelor of Science in de bio-ingenieurswetenschappen
Academiejaar 2019 – 2020





Algemene en anorganische chemie Structuur van de materie

Prof. dr. Rik Van Deun

1^{ste} Bachelor Bio-ingenieurswetenschappen
Academiejaar 2019–2020

Illustraties & Vormgeving
Leo Bergmans

Deel 1

Structuur van de materie

Hoofdstuk 1 - Inleiding

1.1	Chemie	1.1
1.2	Materie	1.2
1.2.1	Definitie.....	1.2
1.2.2	Classificatie.....	1.3
1.2.3	Energie	1.5
1.3	Grootheden en eenheden.....	1.5

Hoofdstuk 2 - Atoomtheorie

2.1	Fundamentele chemische wetten.....	2.1
2.1.1	Wet van behoud van massa	2.1
2.1.2	Wet van de constante samenstelling	2.1
2.1.3	Wet van de eenvoudige verhoudingen	2.1
2.2	Atoomtheorie van Dalton.....	2.2
2.3	Het nucleaire atoommodel.....	2.3
2.3.1	Het elektron.....	2.3
2.3.2	Het nucleaire atoom	2.3
2.3.3	Atoomsymbolen	2.5
2.4	Het periodiek systeem.....	2.5
2.5	Isotopen	2.8
2.6	Atoommassa-eenheid.....	2.10

Hoofdstuk 3 - Verbindingen

3.1	Moleculen en ionen.....	3.1
3.1.1	Covalente binding	3.1
3.1.2	Ionbinding.....	3.2
3.2	Nomenclatuur	3.4
3.3	Molecuulmassa - formulemassa.....	3.16
3.4	De mol	3.17
3.5	Procentuele samenstelling van een verbinding.....	3.18
3.6	Oefeningen.....	3.20
3.7	Antwoorden.....	3.21

Hoofdstuk 4 - Chemische reacties

4.1	Chemische vergelijkingen.....	4.1
4.2	Types chemische reacties.....	4.2
4.2.1	Combinatiereacties.....	4.2
4.2.1.1	Combinatie van twee elementen.....	4.2
4.2.1.2	Combinatie van een element met een verbinding.....	4.2
4.2.1.3	Combinatie van een verbinding met een verbinding.....	4.3
4.2.2	Ontledingsreacties.....	4.3
4.2.2.1	Thermische ontleding.....	4.4
4.2.2.2	Elektrolytische ontleding (Elektrolyse).....	4.4
4.2.3	Uitwisselingsreacties.....	4.5
4.2.3.1	Enkelvoudige uitwisselingsreacties.....	4.5
4.2.3.2	Metathesereacties.....	4.5
4.3	Water als oplosmiddel.....	4.5
4.4	Sterke en zwakke elektrolyten.....	4.7
4.4.1	Sterke elektrolyten.....	4.8
4.4.2	Zwakke elektrolyten.....	4.9
4.4.3	Niet-elektrolyten.....	4.10
4.5	Samenstelling van oplossingen.....	4.11
4.5.1	Stofhoeveelheidsconcentratie - Molaire concentratie.....	4.11
4.5.2	Molale concentratie.....	4.11
4.5.3	Molfractie.....	4.12
4.6	Metathesereacties in water.....	4.13
4.6.1	Vorming van een weinig oplosbaar zout.....	4.13
4.6.2	Vorming van een gas.....	4.14
4.6.3	Vorming van een zwak elektrolyt.....	4.14
4.7	Redoxreacties.....	4.15
4.7.1	Oxidatiegetallen.....	4.16
4.7.2	Oxidatiegetalmethodes.....	4.19
4.7.3	Ion-elektronmethode.....	4.20
4.8	Stoichiometrische berekeningen.....	4.21
4.9	Titraties.....	4.22
4.10	Oefeningen.....	4.22
4.11	Antwoorden.....	4.27

Hoofdstuk 5 - Thermochemie

5.1	Energie.....	5.1
5.2	Temperatuur.....	5.1
5.3	Enthalpie.....	5.4
5.4	Wet van Hess.....	5.6
5.5	Standaardvormingsenthalpie.....	5.6
5.6	Oefeningen.....	5.9
5.7	Antwoorden.....	5.12

Hoofdstuk 6 - Atoomstructuur

6.1	Elektromagnetische straling	6.1
6.1.1	Golfkarakter van licht	6.1
6.1.2	Deeltjeskarakter van licht	6.3
6.2	Atoomspectra en atoommodel van Bohr	6.4
6.2.1	Atoommodel van Bohr	6.4
6.2.2	Verklaring van de atoomspectra	6.7
6.3	Golf-deeltje-dualiteit van materie en energie	6.8
6.3.1	De Broglie-golfengte voor deeltjes	6.8
6.3.2	Onzekerheidsrelatie van Heisenberg	6.9
6.3.3	Golfvergelijkingen	6.10
6.4	Golfmechanisch atoommodel voor het H-atoom	6.11
6.5	De golf functies voor het H-atoom	6.15
6.5.1	Betekenis van ψ	6.15
6.5.2	De radiale functies $R_{n,\ell}$, $R^2_{n,\ell}$ en $r^2 R^2_{n,\ell}$	6.16
6.5.3	De angulaire functies Y_{ℓ,m_ℓ} en Y^2_{ℓ,m_ℓ}	6.20
6.5.4	Visuele voorstelling van orbitalen	6.21
6.5.5	Vorm en oriëntatie van de orbitalen	6.25
6.6	Energietoestanden in H-achtige atomen	6.26
6.6.1	Het H-atoom	6.26
6.6.2	H-achtige atomen	6.27
6.7	Het mééreelektronen-atoom	6.27
6.8	Het Aufbau-principe	6.30
6.8.1	Opvullen van een orbitaal	6.30
6.8.2	Opvullen van een subniveau	6.31
6.8.3	Afbau-orde van de subniveaus	6.31
6.8.4	Elektronenconfiguraties	6.32
6.9	Bijzondere elektronenconfiguraties	6.35
6.10	Het Periodiek Systeem	6.36
6.11	Atoomstraal	6.37
6.12	Ionisatie-energie - Ionisatie-enthalpie	6.39
6.13	Elektronaffiniteit - Elektronenaffiniteitsenthalpie	6.41
6.14	Oefeningen	6.43
6.15	Antwoorden	6.47

Hoofdstuk 7 - Chemische binding I

7.1	De ionbinding	7.1
7.2	Roosterenergie	7.1
7.3	Soorten stabiele ionen	7.3
7.4	Ionstraal	7.4
7.5	De vorming van de covalente binding	7.6
7.6	Covalente bindingsenergie en -lengte	7.8
7.7	Overgang tussen ionaire en covalente binding	7.12
7.7.1	Ionendistorsie	7.12
7.7.2	Polarisatie van de covalente binding	7.13
7.8	Elektronegativiteit	7.14
7.9	Lewisstructuren	7.16
7.10	Resonantie	7.18
7.11	Oefeningen	7.20
7.12	Antwoorden	7.24

Hoofdstuk 8 - Chemische binding II

8.1	VSEPR-theorie	8.1
8.2	Moleculaire polariteit	8.6
8.3	Valentiebindingstheorie	8.7
8.3.1	Kwalitatieve benadering van de hybridisatie	8.8
8.3.2	Hybridisatie op meerdere atomen	8.13
8.3.3	Valentiebindingstheorie voor meervoudige bindingen	8.13
8.4	De Moleculaire Orbitaaltheorie	8.16
8.4.1	MO-theorie voor het H_2^+ -ion	8.17
8.4.2	MO-theorie voor de H_2 -molecule	8.19
8.4.3	Algemene combinatiemogelijkheden van AO's	8.20
8.4.4	MO-theorie voor homonucleaire diatomische moleculen	8.22
8.4.5	Paramagnetisme	8.24
8.4.6	MO-diagrammen voor homodinucleaire ionen	8.26
8.4.7	MO-theorie voor heteronucleaire diatomische species	8.26
8.5	MO-theorie en delokalisatie van π -elektronen	8.27
8.6	De metaalbinding - Bandentheorie	8.29
8.7	Moleculaire spectroscopie	8.30
8.8	Oefeningen	8.34
8.9	Antwoorden	8.36

Hoofdstuk 9 - Coördinatiechemie

9.1	Coördinatieve verbindingen	9.1
9.1.1	Coördinatiegetal	9.2
9.1.2	Liganden	9.3
9.1.3	Naamgeving	9.4
9.2	Isomerie	9.5
9.2.1	Constitutie-isomeren	9.6
9.2.2	Stereo-isomeren	9.7
9.3	Het kristalveldmodel	9.9
9.3.1	Octaëdrische complexen	9.9
9.3.2	Tetragonale complexen	9.12
9.3.3	Vierkantplanare complexen	9.13
9.3.4	Lineaire complexen	9.13
9.3.5	Tetraëdrische complexen	9.13
9.4	Valentiebindingstheorie voor complexe ionen	9.16
9.4.1	Octaëdrische complexen	9.16
9.4.2	Tetraëdrische complexen	9.17
9.4.3	Vierkantplanare complexen	9.17
9.5	Absorptiespectra van complexen	9.18
9.6	Biologische coördinatieve verbindingen	9.21
9.6.1	Fe-heemcomplex	9.21
9.6.2	Myoglobine	9.22
9.6.3	Hemoglobine	9.22
9.6.4	Chlorofyl	9.22
9.7	Oefeningen	9.23
9.8	Antwoorden	9.24

Hoofdstuk 10 - Gassen

10.1	De fysische toestanden van materie	10.1
10.2	Druk van een gas	10.1
10.3	Experimentele gaswetten	10.2
10.3.1	Wet van Boyle.....	10.2
10.3.2	Wet van Charles.....	10.3
10.3.3	Wet van Amonton.....	10.4
10.3.4	Wet van Avogadro.....	10.4
10.3.5	De ideale gaswet.....	10.5
10.4	Toepassingen van de ideale gaswet	10.5
10.4.1	Gasdichtheid.....	10.5
10.4.2	Molaire massa van een gas.....	10.6
10.5	De kinetische gastheorie	10.6
10.6	Gasmengsels	10.7
10.7	Reële gassen	10.8
10.8	Oefeningen.....	10.10
10.9	Antwoorden.....	10.11

Hoofdstuk 11 - Gecondenseerde fasen

11.1	Fysische toestanden, faseveranderingen	11.1
11.2	Intermoleculaire attractiekrachten	11.2
11.2.1	Dipool-dipoolkracht.....	11.2
11.2.2	Londondispersiekracht.....	11.3
11.2.3	Waterstofbrug.....	11.4
11.3	Vanderwaalsradius	11.6
11.4	De vloeibare toestand	11.7
11.4.1	Samendrukbaarheid	11.7
11.4.2	Diffusie.....	11.7
11.4.3	Viscositeit.....	11.7
11.4.4	Oppervlaktespanning	11.7
11.4.5	Capillariteit.....	11.8
11.5	De dampdruk van een vloeistof	11.8
11.5.1	Verdampingsfenomeen.....	11.8
11.5.2	Het kookfenomeen	11.12
11.6	De vaste toestand	11.13
11.7	Het toestandsdiagram van een stof	11.14
11.8	Eigenschappen van de vaste toestand	11.17
11.8.1	Kristallijnen stoffen.....	11.17
11.8.2	Amorfe vaste stoffen.....	11.20
11.8.3	Allotrope vormen van koolstof	11.20
11.9	Oefeningen.....	11.21
11.10	Antwoorden.....	11.25

Hoofdstuk 12 - Oplossingen

12.1	De terminologie bij oplossingen	12.1
12.2	Het oplossingsproces in de vloeibare fase	12.1
12.2.1	Vloeistof in een vloeistof	12.1
12.2.2	Vaste stof in een vloeistof	12.2
12.2.3	Gas in een vloeistof	12.3
12.3	Hydratatie van ionen	12.4
12.4	Oplossingsenthalpie	12.5
12.4.1	Ionaire stof in water	12.5
12.4.2	Mengen van twee vloeistoffen	12.6
12.4.3	Oplossen van een gas in een vloeistof	12.6
12.5	Invloed van temperatuur en druk	12.6
12.6	Dampdruk van oplossingen	12.7
12.6.1	Niet-vluchtige stof in een oplosmiddel	12.7
12.6.2	Mengsel van twee vluchtige stoffen	12.9
12.7	Oefeningen	12.11
12.8	Antwoorden	12.13

Hoofdstuk 13 - Chemische kinetiek

13.1	Reactiesnelheid	13.1
13.2	Reactiesnelheidsvergelijking en orde van een reactie	13.2
13.3	Verandering van concentratie met de tijd	13.3
13.3.1	Eersteordereactie	13.3
13.3.2	Tweedeordereactie	13.4
13.3.3	Nulde-ordereactie	13.5
13.4	Invloed van temperatuur op reactiesnelheid	13.5
13.5	Moleculaire verklaring van reactiesnelheid	13.6
13.5.1	Botsingstheorie	13.6
13.5.2	Theorie van het geactiveerd complex	13.8
13.6	Reactiemechanisme	13.9
13.6.1	Moleculariteit van éénstapsreacties	13.9
13.6.2	Snelheidsbepalende stap	13.11
13.6.3	Ketenmechanisme	13.13
13.7	Katalysatoren	13.14
13.8	Oefeningen	13.17
13.9	Antwoorden	13.19

Hoofdstuk 14 - Chemisch evenwicht

14.1	Evenwichtstoestand	14.1
14.2	Evenwichtsconstante	14.2
14.3	Richting van een evenwichtsreactie	14.6
14.4	Principe van Le Chatelier	14.7
14.4.1	Concentratieveranderingen	14.7
14.4.2	Druk- en volumeveranderingen	14.7
14.4.3	Invloed van temperatuur	14.8
14.4.4	Katalysator	14.9
14.5	Oefeningen	14.9
14.6	Antwoorden	14.10

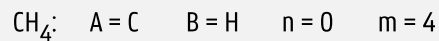
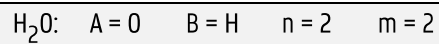
Tekortkomingen van de lewistheorie voor de covalente binding:

- geen verklaring voor de ruimtelijke vorm van moleculen
- geen aanknoping met het golfmechanisch atoommodel

8.1 Valentieschaal-elektronpaarrepulsie theorie (VSEPR)

Het bepalen van de geometrie (vorm) van een molecule met de VSEPR-theorie steunt op de volgende principes.

1. De molecule of het polyatomisch ion worden verkort genoteerd als AB_mE_n , waarbij A het centrale atoom is, B de atomen (m in aantal) die rechtstreeks op A gebonden zitten, en E de vrije elektronenparen (n in aantal) die nog op A aanwezig zijn.

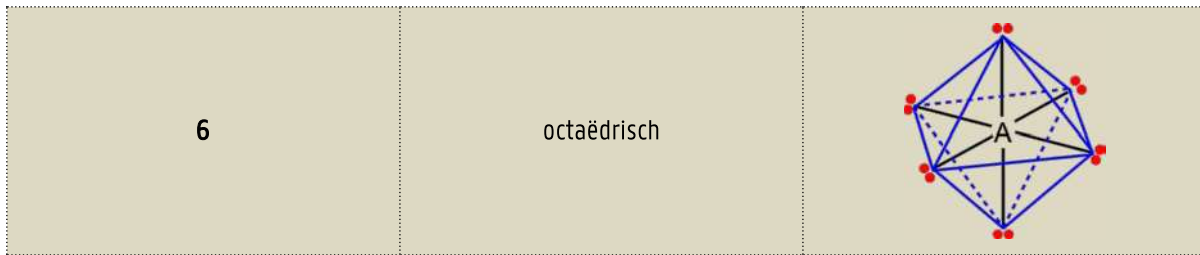


2. Alle elektronenparen in de valentieschaal rond A ($m + n$) stoten elkaar af en nemen eindposities in waarbij de elektrostatistische repulsie minimaal is.

3. Uit de positie van alleen de bindende elektronenparen rond A wordt de geometrie afgeleid.

Naargelang de waarde van ($m + n$) zijn de volgende oriëntaties mogelijk (Figuur 8.1):

$m + n$	Basisoriëntatie	
2	lineair	
3	driehoekig vlak	
4	tetraëdrisch	
5	trigonaal bipiramidaal	



Figuur 8.1 - Basisoriëntaties voor de $(m + n)$ valentieschaalelektronenparen rond het centraal atoom A.


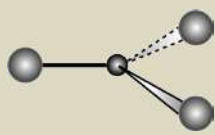
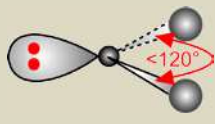
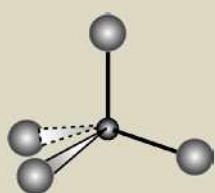
Bij de trigonale bipyramide en de octaëder spreekt men van een **equatoriaal vlak** en van **axiale posities**.

De som $(m + n)$ geeft het aantal **effectieve** elektronenparen rond A en wordt het **sterisch getal** genoemd

4. Een bindend elektronenpaar van A naar B neemt een kleiner volume in dan een vrij elektronenpaar E, hetgeen de volgende sequentie geeft voor de repulsies: $BB < BE < EE$. Hierdoor wordt de uiteindelijke geometrie verder verfijnd.

5. Een dubbele binding of een drievoudige binding wordt als 1 bindend elektronenpaar geteld, maar het volume dat ingenomen wordt rond A neemt toe volgens: enkel < dubbel < drievoudig < vrij elektronenpaar.

Tabel 8.1 geeft een overzicht van de mogelijke moleculaire vormen tot en met $m + n = 6$.

Type	Voorbeelden	Structuur	Geometrie
$m + n = 2$			
AB_2	$BeCl_2, CO_2$		lineair
$m + n = 3$			
AB_3	BF_3, SO_3		driehoekig vlak
AB_2E	SO_2, O_3		hoekig
$m + n = 4$			
AB_4	CH_4, SO_4^{2-}		tetraëdrisch

AB_3E	$NH_3, AsCl_3$		trigonaal piramidaal
AB_2E_2	H_2O, SF_2		hoekig
$m + n = 5$			
AB_5	PCl_5, AsF_5		trigonaal bipiramidaal
AB_4E	SF_4, IF_4^+		onregelmatige tetraëder, schoffel
AB_3E_2	ClF_3, BrF_3		T-vorm
AB_2E_3	I_3^-		lineair

m + n = 6			
AB ₆	SF ₆ , PF ₆ ²⁻		octaëdrisch
AB ₅ E	IF ₅ , BrF ₅		vierkant pyramidaal
AB ₄ E ₂	IF ₄ ⁻ , XeF ₄		vierkant planair

8

Tabel 8.1 - Moleculaire vormen voorspeld door VSEPR

Bespreking van enkele voorbeelden

1. O₃ (type AB₂E)

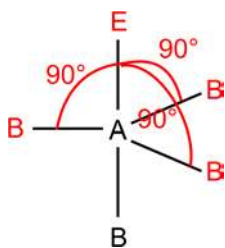
Door het groter volume ingenomen door E ten opzichte van B bedraagt de hoek O–O–O 95° i.p.v. 120°.

2. CH₄, NH₃, H₂O (m + n = 4)

H–C–H = 109°28' (ideaal) > H–N–H = 107° > H–O–H = 105° door toenemende n-waarde.

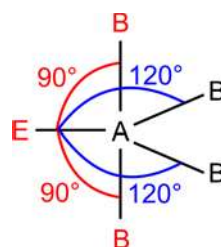
3. AB₄E

Het vrije elektronenpaar E komt in het equatoriaal vlak en duwt de S–F-bindingen naar elkaar toe: F–S–F in equatoriaal vlak = 102°, F–S–F axiaal = 173°. De meest gunstige positie voor E kan bepaald worden aan de hand van het aantal B–E-repulsies onder een hoek van 90°.



3 x BE onder hoek van 90°

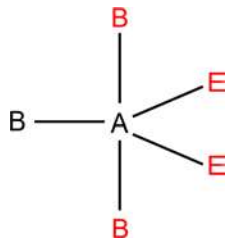
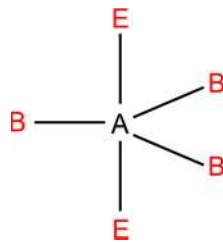
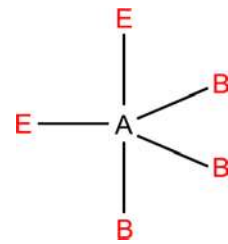
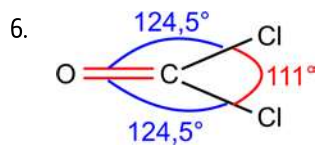
ongunstig



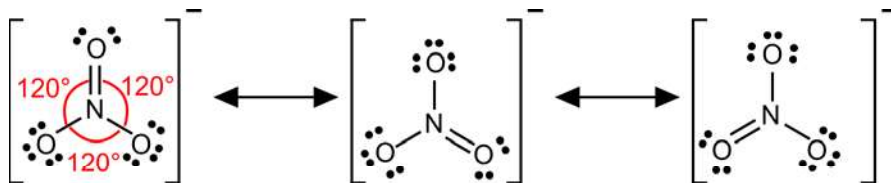
2 x BE onder hoek van 90°

2 x BE onder hoek van 120°

meest gunstig

4. AB_3E_2 4 x BE onder hoek van 90° 6 x BE onder hoek van 90° 1 x EE onder hoek van 90°
3 x BE onder hoek van 90° **meest gunstig**5. De positie voor E in AB_2E_3 en AB_4E_2 wordt op dezelfde manier afgeleid.

Grotere O-C-Cl-hoek omdat het volume van een dubbele binding groter is.



Alle hoeken gelijk wegens gelijk aandeel van de 3 resonantievormen

7. Molecules met meer dan één centraal atoom.

VSEPR-principe wordt op elk centraal atoom toegepast.

<p>Ethanol</p> <p>Atomen C_a, C_b en O zijn centrale atomen</p> <p>Rond C_a: $AB_4 \rightarrow$ tetraëdrisch</p> <p>Rond C_b: $AB_4 \rightarrow$ tetraëdrisch</p> <p>Rond O: $AB_2E_2 \rightarrow$ hoekig</p>	<p>Aceton</p> <p>Atomen C_a en C_b zijn centrale atomen</p> <p>Rond C_a: $AB_4 \rightarrow$ tetraëder</p> <p>Rond C_b: $AB_3 \rightarrow$ driehoekig vlak</p>
--	---

Toepassing 8.1

De vorm van een molecule speelt een belangrijke rol bij biologische receptoren (vb. in de hersenen, bij de reukzin). Moleculen met een vergelijkbare vorm veroorzaken een vergelijkbare geurgewaarwording.

8.2 Moleculaire polariteit

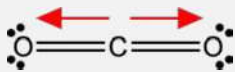
In een molecule is een individuele covalente binding polair wanneer de twee gebonden atomen een verschillende χ hebben. De bindingspolariteit wordt met een bindingsdipoolvector¹ voorgesteld die wijst naar het meest elektronegatieve atoom.

HCl	$\Delta\chi = 0,9$	H → Cl: de molecule HCl is polair.
-----	--------------------	------------------------------------

Bevat een molecule meer dan twee atomen dan wordt de polariteit van de molecule in zijn geheel bepaald door de polariteit van elke individuele binding én de vorm van de molecule.

CO ₂	$\Delta\chi = 1,0$	O=C=O	lineair
-----------------	--------------------	-------	---------

Alhoewel elke C=O-binding polair is, is de CO₂-molecule globaal apolair en heeft ze geen dipoolmoment: beide bindingsdipoolvectoren heffen elkaar op bij samenstelling volgens de vorm van de molecule.

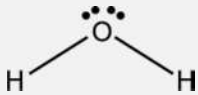


Netto dipoolvector: 0 C.m

8

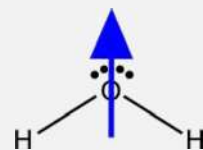
H₂O

Elke H-O-binding is polair ($\Delta\chi = 1,4$). Daarnaast moet voor elk vrij elektronenpaar op het centraal atoom een dipoolvector getekend worden gericht naar het vrije elektronenpaar.



Hoekig

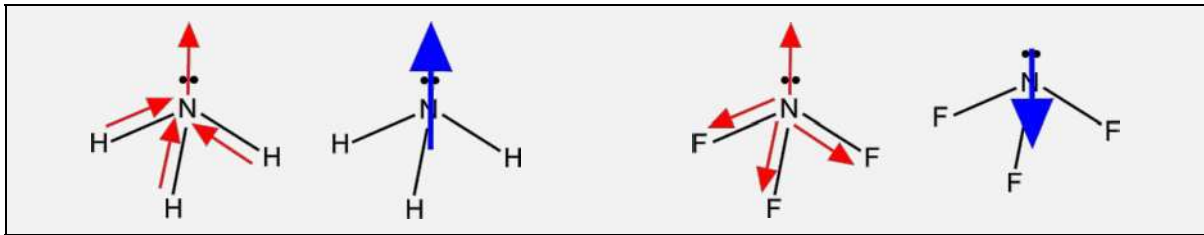
Elke H-O-binding is polair ($\Delta\chi = 1,4$). Daarnaast moet voor elk vrij elektronenpaar op het centraal atoom een dipoolvector getekend worden gericht naar het vrije elektronenpaar.



Samenstellen van deze 4 vectoren volgens de geometrie van de watermolecule levert een netto dipool op zoals aangegeven. De watermolecule is polair ($\mu = 6,18 \cdot 10^{-30}$ C.m).

Op dezelfde manier kan afgeleid worden dat bijv. NH₃ en NF₃ polaire molecules zijn.

¹ Volgens conventie wordt een dipoolvector gericht van de negatieve naar de positieve pool. Wij doen het hier net omgekeerd, omdat de vector dan meteen ook de verschuiving van de elektronen weergeeft.



Moleculaire polariteit heeft een grote invloed op de chemische en fysische eigenschappen.

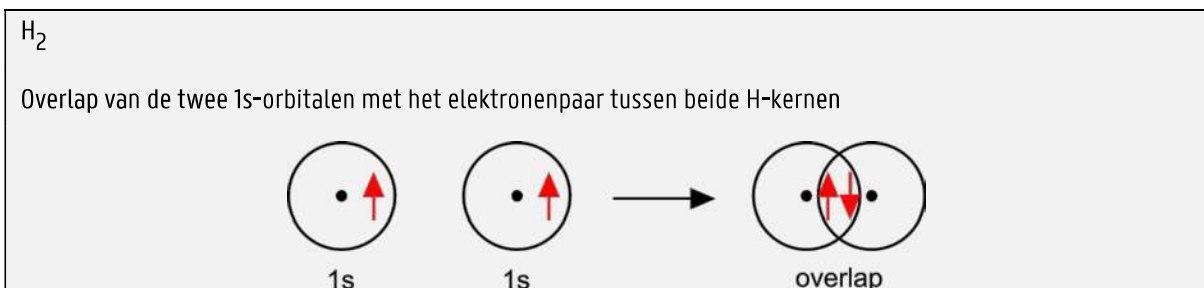
8.3 Valentiebindingstheorie

De **valentiebindingstheorie** (VB-theorie) is een kwantummechanische benadering van de covalente binding die o.a. de mogelijkheid biedt de resultaten van VSEPR te verklaren. Voor verklaring van magnetische en spectroscopische eigenschappen schiet deze theorie tekort. Daarvoor moet er een beroep gedaan worden op de **moleculaire orbitaaltheorie**.

Het basisprincipe van de VB-theorie is dat een covalente binding gevormd wordt wanneer orbitalen van 2 atomen overlappen en een elektronenpaar het gemeenschappelijk gebied tussen beide atoomkernen inneemt.

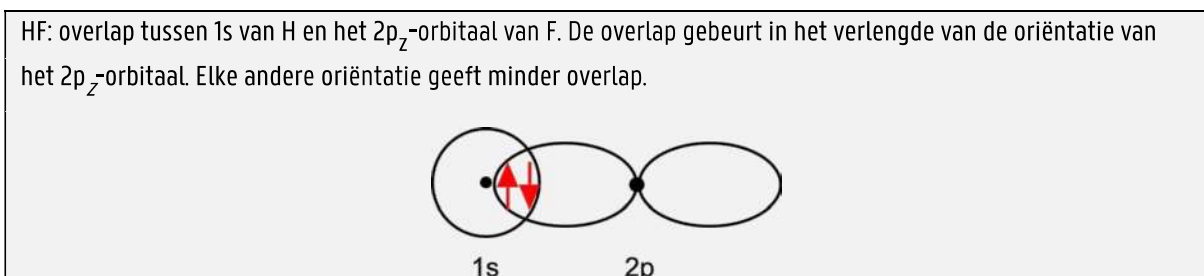
Drie aspecten staan centraal in de VB-theorie:

1. Het bindende elektronenpaar is **gelokaliseerd** in het overlappingsgebied van 2 orbitalen. De 2 elektronen hebben een tegengestelde spinoriëntatie. Dit is het gevolg van het Pauli-verbod.



8

2. De bindingssterkte hangt af van de aantrekking van de atoomkernen voor de gedeelde elektronen; daartoe moet de waarschijnlijkheidsdichtheid in de orbitaaloverlap zo groot mogelijk zijn. De efficiëntie van de overlap hangt af van de vorm en de oriëntatie van de betrokken orbitalen. Het s-orbitaal is sferisch, maar de p- en de d-orbitalen hebben een welbepaalde oriëntatie, zodat bindingen waarbij p- en d-orbitalen betrokken zijn, ook een welbepaalde oriëntatie zullen innemen om de overlap maximaal te maken.

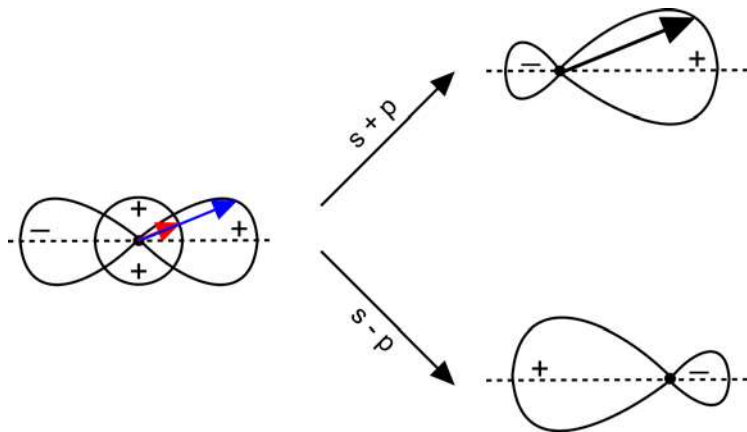


3. Hybridisatie van atoomorbitalen. De kwantummechanica bewijst dat een wiskundige combinatie van welbepaalde niet-equivalente atoomorbitalen van een zelfde atoom (vb. s, p, d) aanleiding geeft tot een set nieuwe atoomorbitalen met karakteristieken die de vorming van meer stabiele bindingen met een welbepaalde ruimtelijke oriëntatie mogelijk maakt. Deze nieuwe atoomorbitalen worden **hybridatoomorbitalen** (HAO) genoemd. Het aantal HAO's na het hybridisatieproces is hetzelfde als het aantal oorspronkelijke atoomorbitalen. Het type HAO hangt af van het type oorspronkelijke atoomorbitalen. De bekomen HAO's hebben dezelfde energie.

8.3.1 Kwalitatieve benadering van de hybridisatie

Combinatie van een s- en één p-orbitaal

Figuur 8.2 stelt de positieve en de negatieve combinatie voor van de angulaire gedeelten van deze atoomorbitalen, rekening houdend met het teken van de golf functie. Er ontstaan 2 HAO's met volgende kenmerken :



Figuur 8.2 - Lineaire combinatie van de angulaire gedeelten van het s en een p-orbitaal met vorming van twee sp-HAO's

1. golf funtie $\psi_h = \sqrt{\frac{1}{2}}(\psi_s \pm \psi_p)$ met

$\sqrt{\frac{1}{2}}$ de normalisatiefactor waarbij ψ_s , ψ_p en ψ_h de golf functies zijn van respectievelijk het s-, het p- en het hybridatoomorbitaal.

- De HAO heeft 2 lobben die sterk in volume verschillen. Efficiënte overlap met een orbitaal van een ander atoom gebeurt via de grootste lob.
- De twee HAO's hebben hun grootste lob in elkaars verlengde: onder 180° . Overlap met 2 andere atoomorbitalen geeft dus 2 bindingen onder een hoek van 180° .
- De drijvende kracht voor de hybridisatie is de meer efficiënte overlap via de grotere lobben.

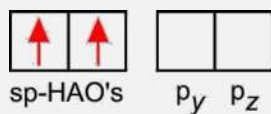
8

BeCl2 (g)

Be grondtoestand $[\text{He}] 2s^2 2p_x^0 2p_y^0 2p_z^0$

aangeslagen toestand $[\text{He}] 2s^1 2p_x^1 2p_y^0 2p_z^0$

na hybridisatie $[\text{He}] 2(sp)^2 2p_y^0 2p_z^0$



De twee sp-HAO van Be bezitten elk 1 ongepaard elektron. Overlap van elke sp-HAO met een 3p-atoomorbitaal van Cl met een ongepaard elektron geeft twee covalente Be-Cl-bindingen. De 2 overblijvende lege 2p-orbitalen op Be blijven onveranderd en staan onder een hoek van 90° t.o.v. elkaar en t.o.v. de 2 HAO's.

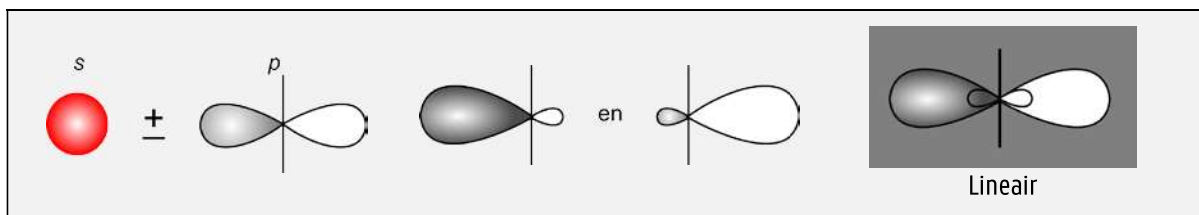
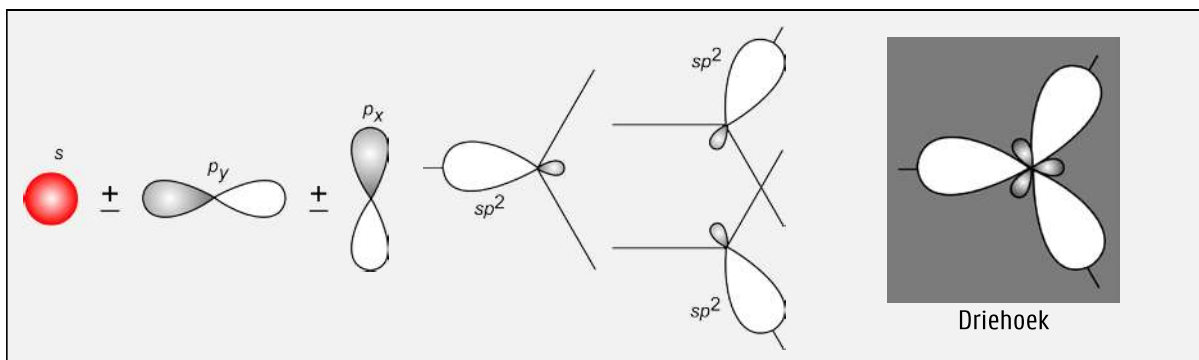
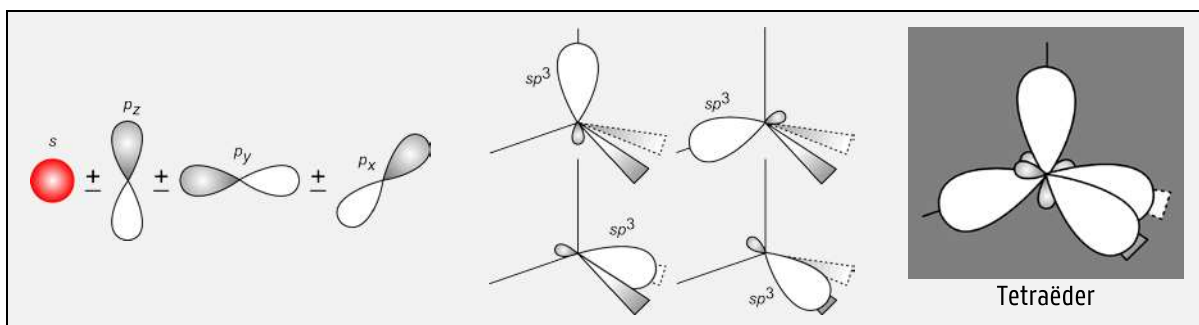
Andere mogelijke combinaties voor hybridisatie zijn gegeven in Tabel 8.2 met de bijbehorende oriëntatie van de HAO's. Bij alle hybridisaties is steeds het s-orbitaal betrokken.

Samenstellende atoomorbitalen	HAO's	Aantal HAO's	Geometrie	Voorbeelden
s, p_x	sp	2	Lineair	<chem>BeCl2</chem>
s, p_x, p_y	sp^2	3	Driehoekig planair	<chem>BF3</chem>

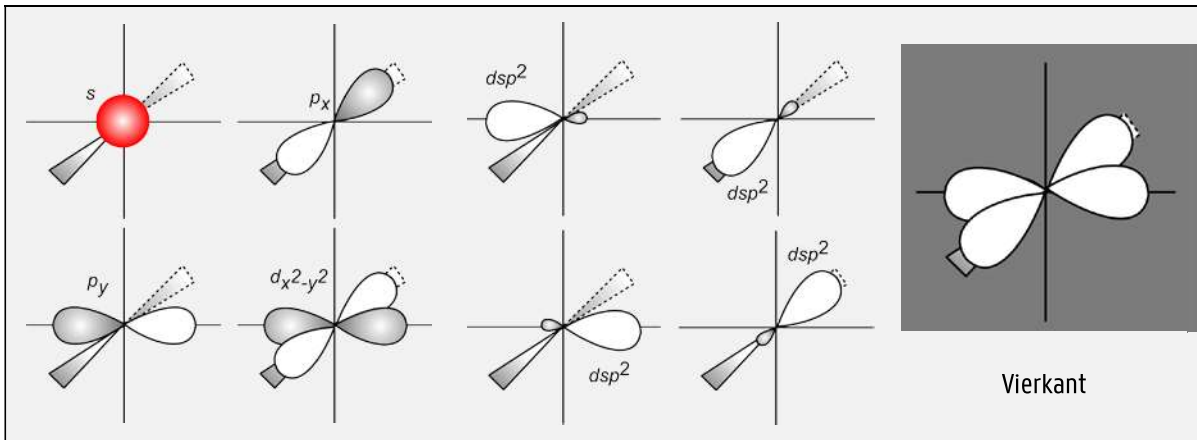
s, p_x, p_y, p_z	sp^3	4	Tetraëdrisch	CH ₄
d_z^2, s, p_x, p_y, p_z	dsp^3 of sp^3d	5	Trigonaal bipyramidaal	PF ₅
$d_z^2, d_{x^2-y^2}, s, p_x, p_y, p_z$	d^2sp^3 of sp^3d^2	6	Octaëdrisch	SF ₆

Tabel 8.2 - Hybridisatiemogelijkheden

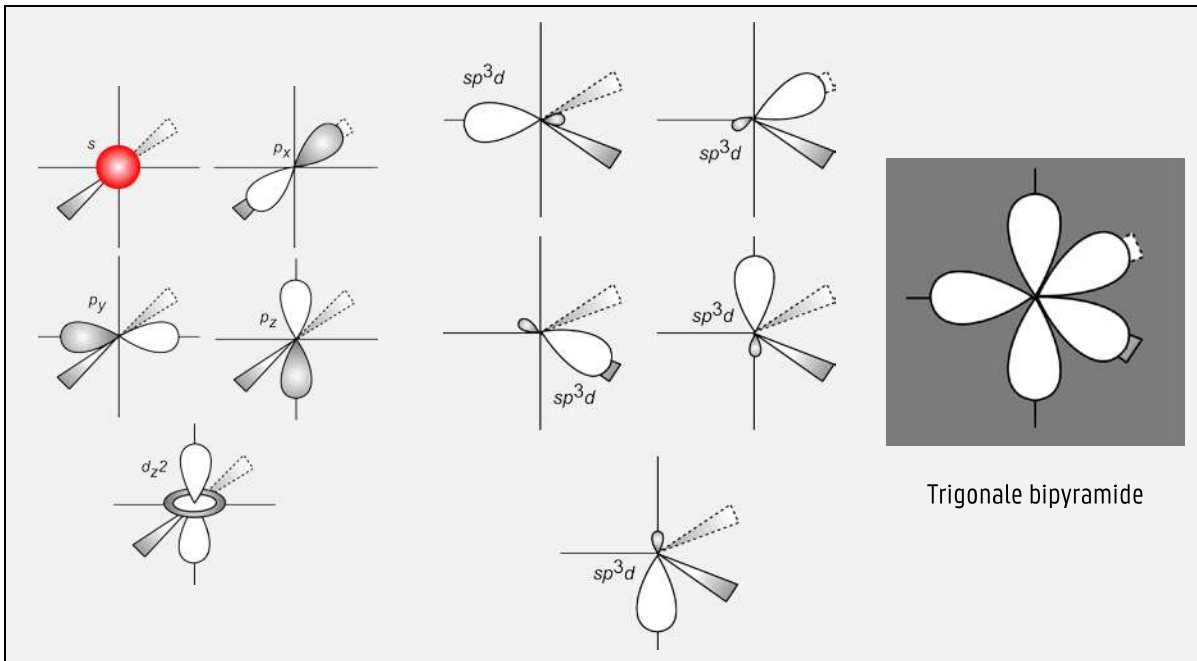
Gehybridiseerde orbitalen	Hybridatoomorbitalen	Ruimtelijke schikking
---------------------------	----------------------	-----------------------

 sp -hybridisatie **sp^2 -hybridisatie** **sp^3 -hybridisatie**

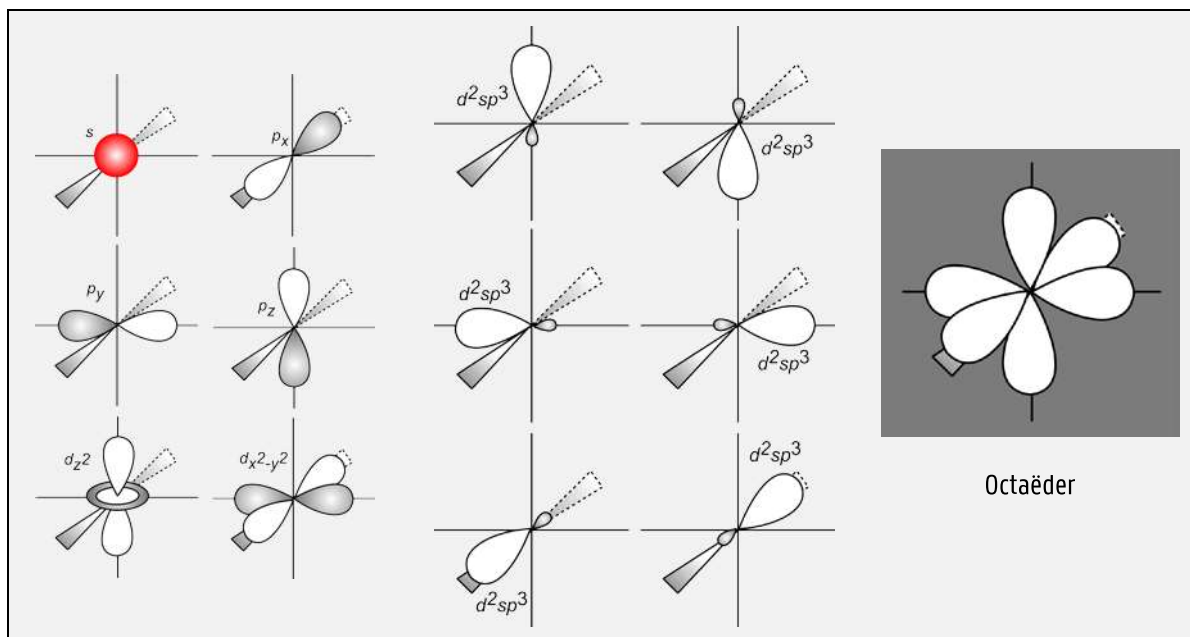
dsp^2 -hybridisatie



sp^3d -hybridisatie



8

$sp^3 d^2$ -hybridisatie of $d^2 sp^3$ -hybridisatie

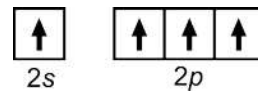
Figuur 8.3 - Voorstelling van de oriëntatie van de HAO's met grensvlaknotatie. De kleinste lob is telkens weggelaten.

CH₄: sp^3 -hybridisatie

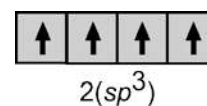
C in de grondtoestand: [He] $2s^2 2p^2$



C aangeslagen toestand: [He] $2s^1 2p^3$

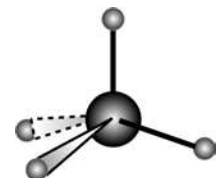


C na hybridisatie: [He] $2(sp^3)^4$



4 gelijkwaardige sp^3 -HAO's, gericht naar de toppunten van een tetraëder.

Overlap met de halfgevlude 1s-orbitalen van 4 H-atomen met vorming van 4 identieke C-H-bindingen georiënteerd volgens de hoekpunten van een tetraëder.



BF₃ (sp^2 -hybridisatie)

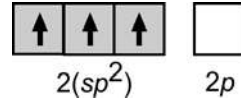
B in de grondtoestand: $[\text{He}] 2s^2 2p^1$



B aangeslagen toestand: $[\text{He}] 2s^1 2p^2$



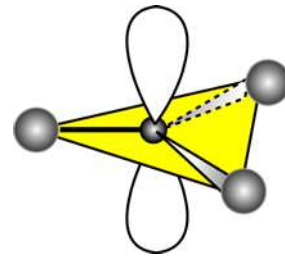
B na hybridisatie: $[\text{He}] 2(sp^2)^3 2p^0$



3 gelijkwaardige sp^2 -HAO's, gericht naar de toppen van een driehoek.

Overlap met de halfgevolle 2p-orbitalen van 3 F-atomen met vorming van 3 identieke B-F-bindingen in een vlak onder 120° .

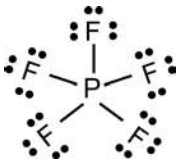
Het resterende lege 2p-orbitaal van B staat loodrecht op dit vlak.



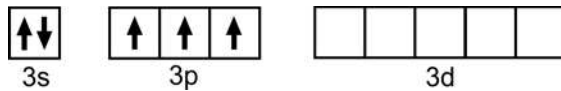
PF_5 (sp^3d -hybridisatie)

Lewisstructuur: 5 effectieve elektronenparen

8



P in de grondtoestand: $[\text{Ne}] 3s^2 3p^3 3d^0$

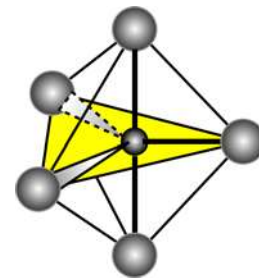


P na hybridisatie: $[\text{Ne}] 3(sp^3d)^5$



5 gelijkwaardige sp^3d -HAO's, gericht naar de toppen van een trigonale bipyramide.

Overlap met de halfgevolle 2p-orbitalen van 5 F-atomen met vorming van 5 identieke P-F-bindingen gericht naar de hoekpunten van een trigonale bipyramide.

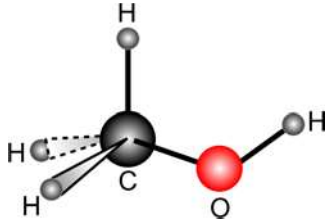


8.3.2 Hybridisatie op meerdere atomen

Elk atoom in een molecule dat als centraal atoom kan beschouwd worden, kan hybridisatie ondergaan.



Lewisstructuur:



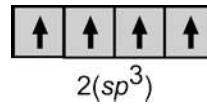
C als centraal atoom: AB_4 systeem

4 effectieve elektronenparen: sp^3 -hybridisatie

O als centraal atoom: AB_2E_2 -systeem

4 effectieve elektronenparen: sp^3 -hybridisatie

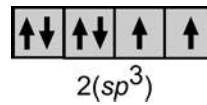
C na hybridisatie: $[\text{He}] 2(\text{sp}^3)^4$



4 gelijkwaardige sp^3 -HAO's, gericht naar de toppunten van een tetraëder.

8

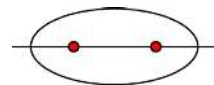
O na hybridisatie: $[\text{He}] 2(\text{sp}^3)^6$



4 gelijkwaardige sp^3 -HAO's, gericht naar de toppunten van een tetraëder.

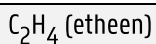
8.3.3 Valentiebindingstheorie voor meervoudige bindingen

De enkelvoudige covalente bindingen uit alle vorige voorbeelden hebben de hoogste elektronendichtheid op de bindingsas die de atoomkernen verbindt en kan voorgesteld worden door een ellipsoïde vorm waarvan de langste as samenvalt met de bindingsas.

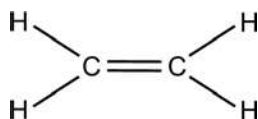


Rond deze as is er vrije draaibaarheid. Een dergelijke binding wordt een σ -binding genoemd.

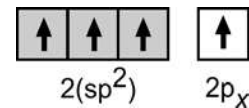
In lewisstructuren komen ook dubbele of drievoudige bindingen voor die volgens de VB-theorie ook ontstaan door overlap van atoomorbitalen, maar op een andere manier.



Lewisstructuur

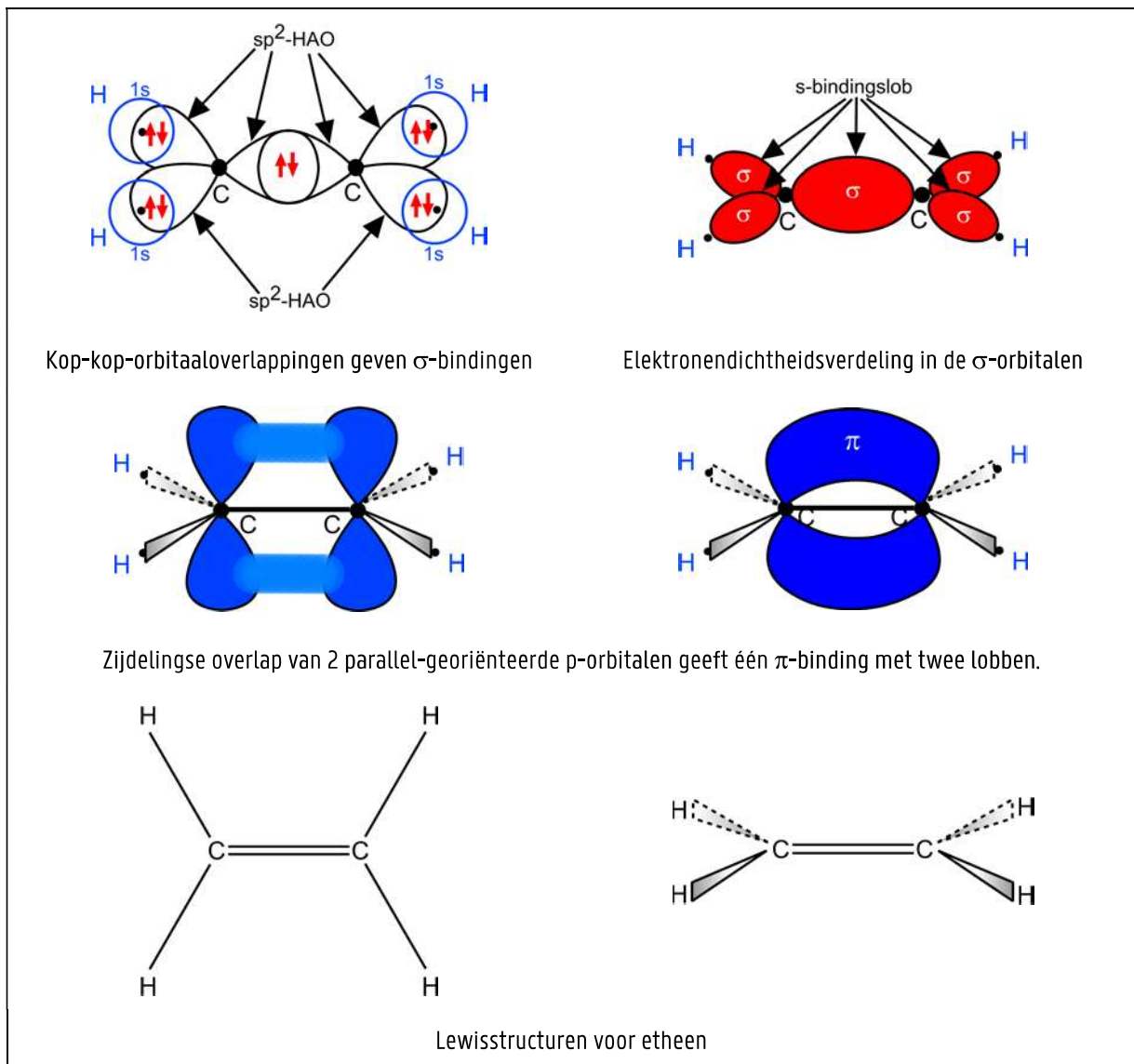


Rond elke C is een AB_3 -systeem (sp^2 -hybridisatie)

C na hybridisatie: $[\text{He}] 2(\text{sp}^2)^3 2\text{p}^1$ 

3 gelijkwaardige sp^2 -HAO's, gericht naar de toppen van een driehoek.

Twee sp^2 -HAO van C overlappen met de halfgevolle 1s-orbitalen van twee H-atomen. De derde sp^2 -HAO van C overlapt met de derde sp^2 -HAO van het tweede C-atom. Zo ontstaat een skelet van σ -bindingen (Figuur 8.4).

Figuur 8.4 - σ - en de π -bindingen in etheen

Loodrecht op het vlak gevormd door de twee H_2C -eenheden staat telkens nog een halfgevuuld 2p-orbitaal. Komen deze 2p-orbitalen parallel georiënteerd naast elkaar dan ontstaat een tweede C-C binding door **zijdelingse** overlap van beide lobben van deze 2p-orbitalen (Figuur 8.4). Bij deze binding zijn er 2 gebieden met grotere elektronendichtheid: boven en onder de σ -bindingsas. Dit type binding wordt een **π -binding** genoemd. Eén π -binding bevat eveneens 2 elektronen met anti-parallelle spin. Deze elektronen bewegen zich in beide lobben van de π -binding.

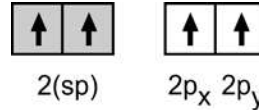
De zijdelingse overlap is niet zo efficiënt als de directe kop-kop-overlap bij een σ -binding; daardoor is een π -binding zwakker dan een σ -binding: de $D_{C=C}$ ($614 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$) is $80 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ lager dan het dubbele van D_{C-C} ($347 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$).

Door de aanwezigheid van de π -binding verdwijnt de vrije draaibaarheid rond de C-C-verbinding: rotatie zou de parallelle oriëntatie van de twee 2p-orbitalen opheffen: de etheenmolecule is volledig vlak.

C_2H_2 (ethyn, acetyleen)

Lewisstructuur $H-C \equiv C-H$ Rond elke C is een AB_2 -systeem (sp -hybridisatie)

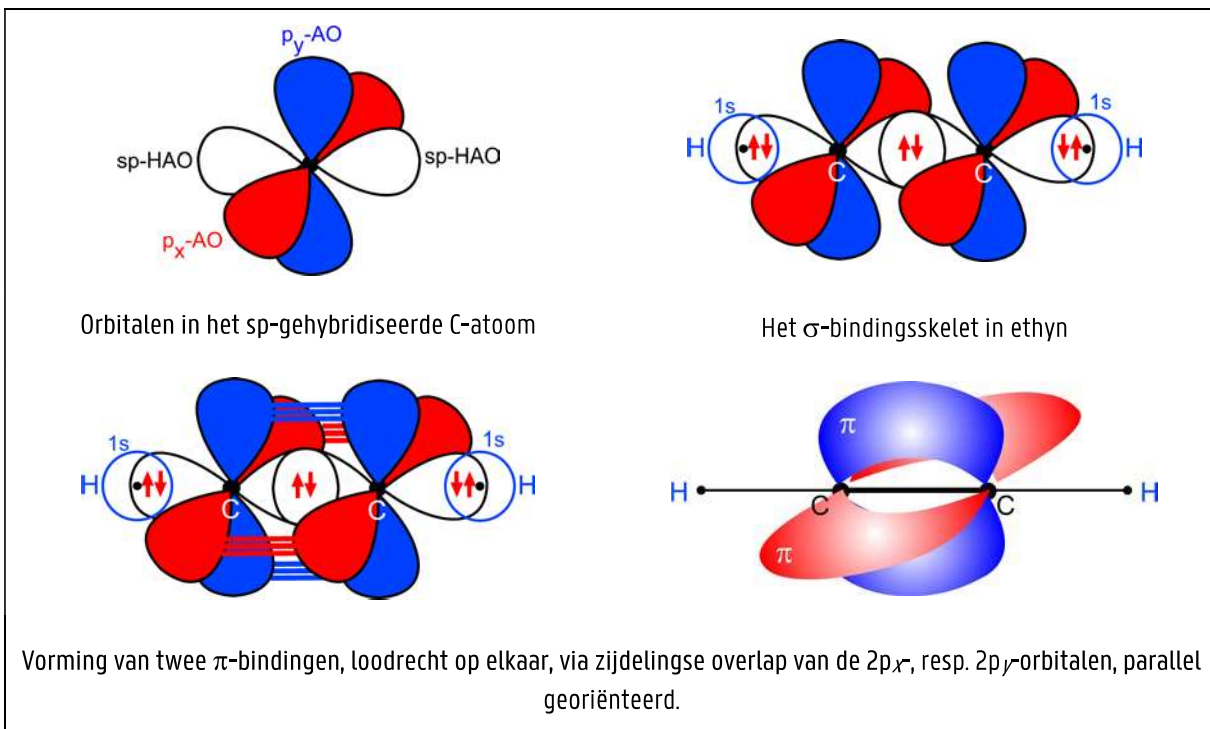
C na hybridisatie: $[He] 2(sp)^2 2p^2$



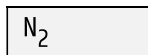
2 gelijkwaardige sp -HAO's

Na vorming van het σ -bindings skelet (Figuur 8.5) met de HAO's, staan op elke C nog twee 2p-orbitalen, telkens met 1 elektron en loodrecht op elkaar, die twee aan twee zijdelingse overlap kunnen realiseren met vorming van 2 π -bindingen, loodrecht op elkaar. Er is geen vrije draaibaarheid rond de C-C-binding.

8



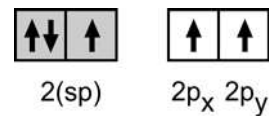
Figuur 8.5 - De σ - en de π -bindingen in ethyn



Lewisstructuur



Rond elke N is een ABE-systeem (sp-hybridisatie)

N na hybridisatie: [He] 2(sp)³2p²

2 gelijkwaardige sp-HAO's

Op elke N bevat één sp-HAO het vrije elektronenpaar en het andere sp-HAO geeft de σ -overlap met het overeenkomstig HAO op het andere N-atoom. De twee resterende 2p-orbitalen op elke N vormen door zijdelingse overlap twee π -bindingen.

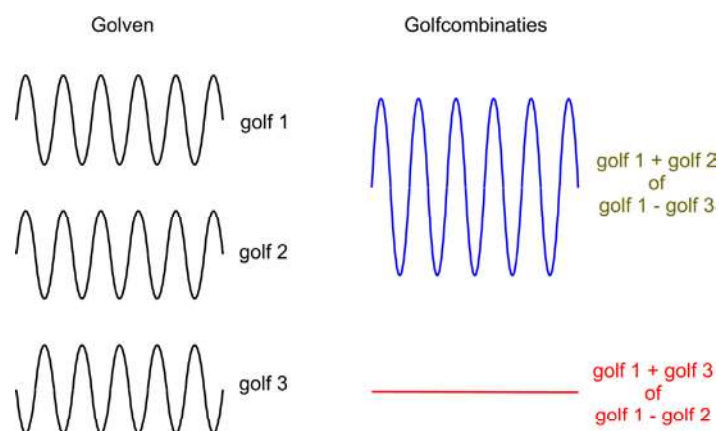
8.4 Moleculaire Orbitaaltheorie (MO-theorie)

In de VB-theorie ziet men een molecule als een constructie van individuele atomen samengehouden door **gelokaliseerde overlap** van valentieschaalorbitalen. In de MO-theorie wordt een molecule beschouwd als een verzameling atoomkernen op welbepaalde posities ten opzichte van elkaar waarbij de binding gerealiseerd wordt door elektronen aanwezig in orbitalen die **gedelokaliseerd zijn over de ganse molecule: moleculaire orbitalen** (MO's). Het MO-model is een **kwantummechanische** behandeling van de molecule, vergelijkbaar met deze voor afzonderlijke atomen (Hoofdstuk 6). Wegens de complexiteit van de molecule (meerdere kernen, meerdere elektronen) is een exacte oplossing niet mogelijk, maar gebruikt men benaderingsmethodes, zoals o.a. de LCAO-methode. In de LCAO-methode wordt elke MO voorgesteld als een lineaire combinatie van atoomorbitalen.

$$\Psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + \dots$$

met Ψ de golf functie van de MO, met ϕ_1, ϕ_2, \dots de golf functies van de individuele oorspronkelijke AO's en met c_1, c_2, \dots de respectievelijke gewichtscoëfficiënten. Het resultaat van de combinatie hangt af van (Figuur 8.6):

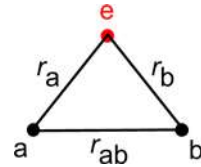
- het teken van de combinatie: additief of substractief
- het teken van de golf functie (het al dan niet in fase zijn van de golven)
- het onderling verloop van de golf functies (vb. 1s, 2s, 2p, ...).



Figuur 8.6 - Mogelijkheden bij combinaties van golf functies naargelang hun faseverschil

8.4.1 MO-theorie voor het H_2^+ -ion

Het waterstofmolecule-ion H_2^+ is de eenvoudigste molecule: 2 H-kernen en 1 elektron. De positie van de 2 kernen a en b en van het elektron is voorgesteld in Figuur 8.7.



De Hamiltoniaan voor dit systeem is:

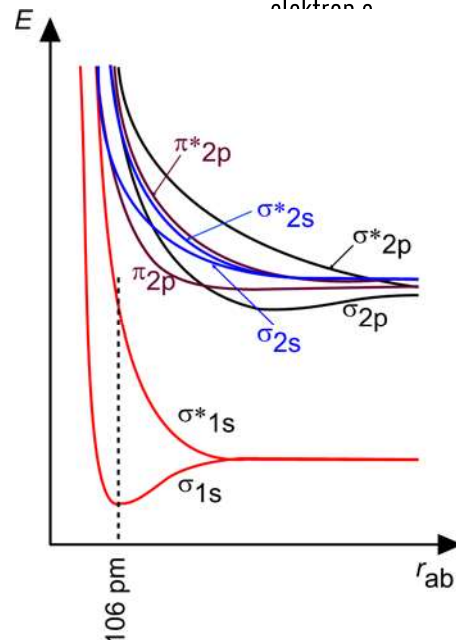
$$\hat{H} = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} \nabla^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{e^2}{r_a} - \frac{e^2}{r_b} + \frac{e^2}{r_{ab}} \right)$$

Met deze Hamiltoniaan kan de schrödingervergelijking

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (8.2)$$

exact opgelost worden waarbij de E -waarden horend bij elke golffunctie ψ zelf functie zijn van r_{ab} (Figuur 8.8).

De verschillende moleculaire orbitaal ψ -functies die oplossingen zijn van de schrödingervergelijking, worden genoteerd als σ_{1s} , σ^*_{1s} , σ_{2s} , σ^*_{2s} , ... Bij grote waarden voor r_{ab} komen de energieniveaus overeen met deze van het individuele H-atoom. De laagste curve in Figuur 8.8 (met label σ_{1s}) toont dat een molecule H_2^+ kan gevormd worden met een internucleaire afstand van 106 pm.



Figuur 8.8 - Variatie van E in functie van r_{ab} voor verschillende oplossingen ψ van de schrödingervergelijking voor het H_2^+ -ion

8

Volgens de LCAO-methode kan elke van deze moleculaire orbitaalfuncties uitgedrukt worden als een lineaire combinatie van twee H-atoomorbitalen ϕ . Voor de MO's σ_{1s} en σ^*_{1s} zijn dit lineaire combinaties van $1s$ -atoomorbitalen ϕ_1 en ϕ_2 van respectievelijk H_a en H_b :

$$\sigma_{1s} = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 \quad (8.3)$$

$$\sigma^*_{1s} = c_1\phi_1 - c_2\phi_2 \quad (8.4)$$

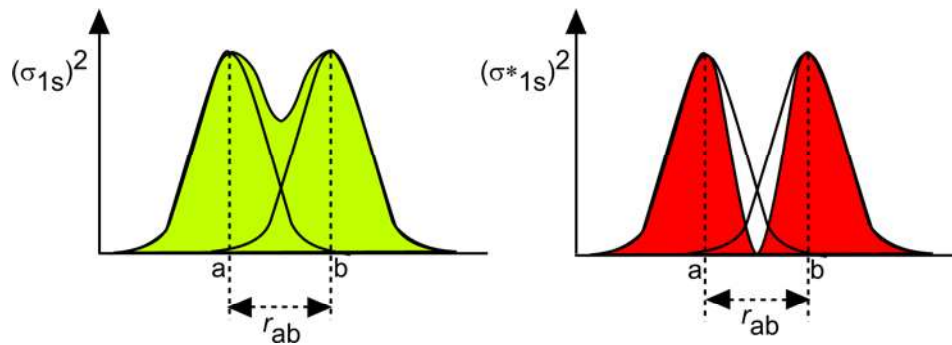
Aangezien de waarschijnlijkheid om een elektron aan te treffen gegeven wordt door het kwadraat van de golffunctie, leidt dit tot:

$$(\sigma_{1s})^2 = (c_1\phi_1 + c_2\phi_2)^2 = c_1^2\phi_1^2 + c_2^2\phi_2^2 + 2c_1c_2\phi_1\phi_2 \quad (8.5)$$

$$(\sigma^*_{1s})^2 = (c_1\phi_1 - c_2\phi_2)^2 = c_1^2\phi_1^2 + c_2^2\phi_2^2 - 2c_1c_2\phi_1\phi_2 \quad (8.6)$$

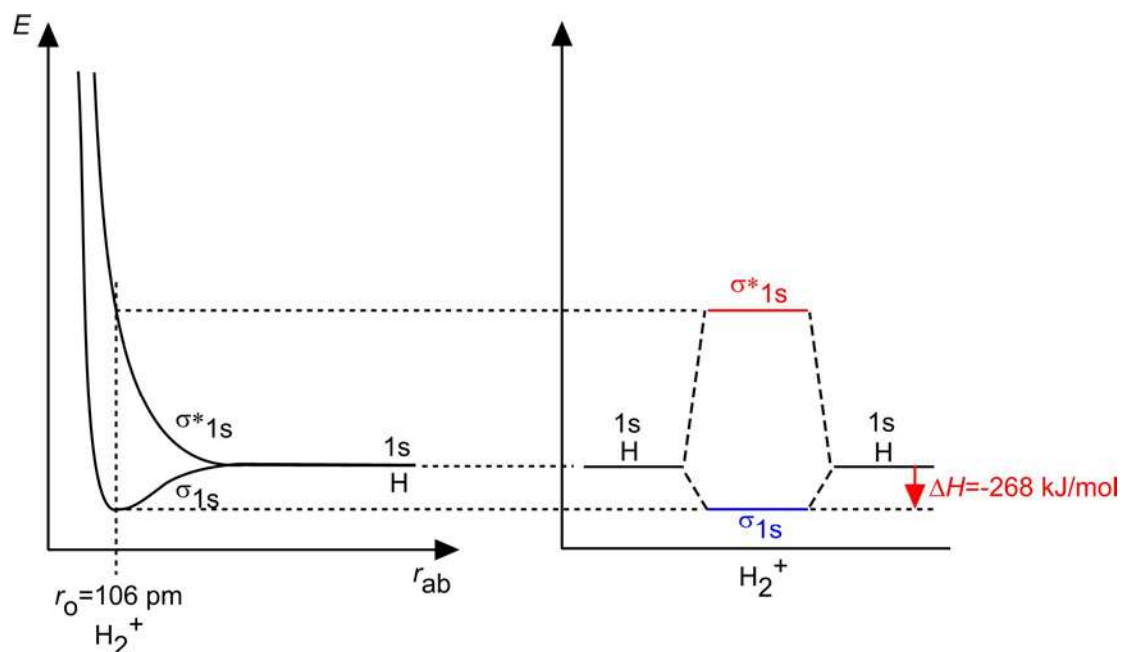
Figuur 8.9 geeft voor deze MO's het verloop van de waarschijnlijkheid langs de verbindingsas tussen beide kernen op afstand r_{ab} gelijk aan 106 pm. Voor σ_{1s} is er een verhoogde elektronendichtheid tussen beide H-kernen vergeleken met de situatie voor twee individuele H-kernen afzonderlijk en 1 elektron. Deze opbouw van elektronendichtheid tussen de 2 H-kernen veroorzaakt de binding: de σ_{1s} -MO wordt een **bindend orbitaal** genoemd. Voor σ^*_{1s} is de

elektronendensiteit nul in een vlak dat de bindingsafstand ab middendoor deelt (**nodaal vlak**). Daardoor schermt het elektron in deze toestand beide H-kernen minder van elkaar af en hebben we een antibindende situatie: de σ^*_{1s} -MO wordt een **antibindend** orbitaal genoemd (aanduiding met * slaat op antibindend). Zowel de bindende σ_{1s} als de antibindende σ^*_{1s} MO van H_2^+ is cilindrisch symmetrisch t.o.v. de bindingsas tussen beide H-kernen. Zij vormen dus σ -MO's. Deze redenering kan uitgebreid worden naar combinaties van 2s, 2p, ... atoomorbitalen (σ_{2s} , σ^*_{2s} , ...). Al deze toestanden hebben echter een veel hogere potentiële energie dan de twee afzonderlijke H-kernen en één elektron en zijn niet stabiel.



Figuur 8.9 - Verloop van het kwadraat van de golf functies σ_{1s} en σ^*_{1s} voor het H_2^+ -ion met internucleaire afstand gelijk aan 106 pm. Het gekleurde oppervlak geeft het verloop van het kwadraat van de 1s-golf functie van elk afzonderlijk H-atoom met 1 elektron.

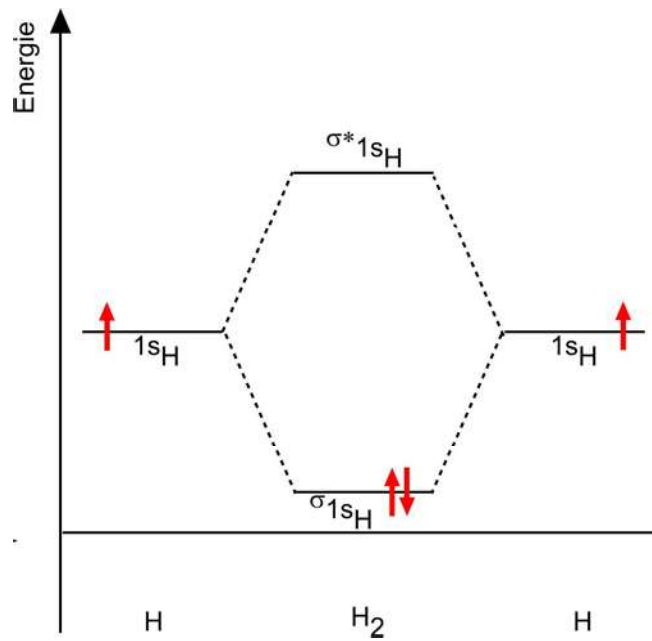
Figuur 8.10 geeft een schematisch en beperkt MO-diagram voor H_2^+ met het elektron in het bindende σ_{1s} -MO.




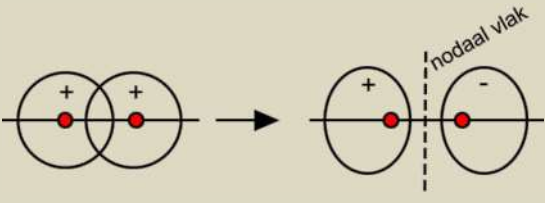
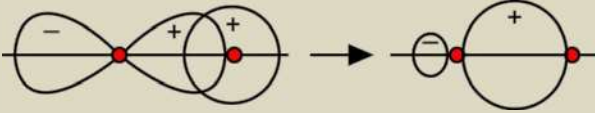
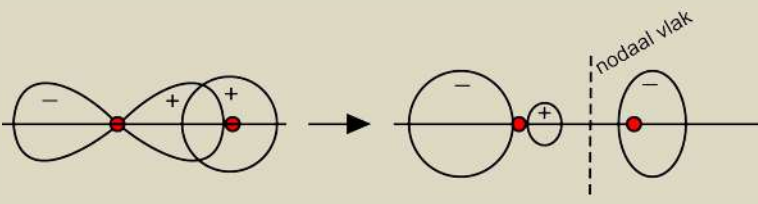
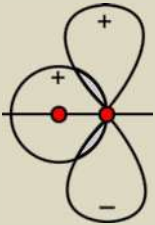
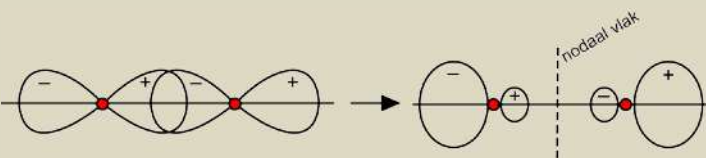
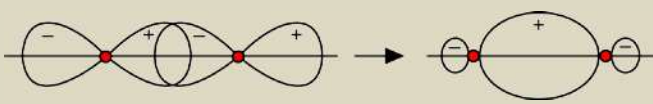
Figuur 8.10 - MO-diagram voor H_2^+

8.4.2 MO-theorie voor H₂-molecule

De schrödingervergelijking kan niet meer exact opgelost worden met de Hamiltoniaan opgesteld voor de H₂-molecule. Via de LCAO-methode kunnen echter op een vergelijkbare manier als voor het H₂⁺-ion, MO-orbitalen geconstrueerd worden voor H₂. Figuur 8.11 geeft het MO-diagram voor de MO's die ontstaan uit combinatie van twee 1s-orbitalen van H. In de grondtoestand bevinden beide elektronen zich in het bindende σ_{1s} -MO met anti-parallelle spin.

Figuur 8.11 - MO-diagramma voor H₂

8.4.3 Algemene combinatiemogelijkheden van AO's

Combinatie	AO's	Type MO
	$s + s$	σ bindend
	$s - s$	σ^* antibindend
	$p_z + s$	σ bindend
	$p_z - s$	σ^* antibindend
	$s + p_y$ $s - p_y$	niet-bindend niet-bindend
	$p_z + p_z$	σ^* antibindend
	$p_z - p_z$	σ bindend

	$p_y + p_y$	π bindend
	$p_y - p_y$	π^* antibindend
	$p_y + d_{yz}$	π bindend
	$p_y - d_{yz}$	π^* antibindend
	$p_z + d_{yz}$	niet-bindend
	$p_z - d_{yz}$	niet-bindend

Tabel 8.3 - Overzicht van de mogelijke combinaties van AO's tot MO's. De z-as is de bindingsas.

Voor elke combinatie van AO's moet er dus rekening gehouden worden met het teken van de golf functies in het interferentiegebied. Hieruit wordt afgeleid of de twee golven in fase dan wel uit fase zijn. Zijn beide golven in fase (zelfde teken) dan resulteert de additieve combinatie in een versterking van de globale moleculaire golf: **bindend MO**. De substractieve combinatie resulteert dan in een demping van de globale moleculaire golf. Er ontstaat een nodaal vlak loodrecht op de bindingsas: **anti-bindend MO**. In het geval dat beide golven uit fase zijn (tegengesteld teken) geeft de additieve combinatie een anti-bindend MO en de substractieve combinatie een bindend MO. Daarenboven blijft bij een σ -binding het teken van de MO hetzelfde bij rotatie omheen de z-as. Bij π -bindingen wisselt het teken van de MO bij rotatie rond de z-as.

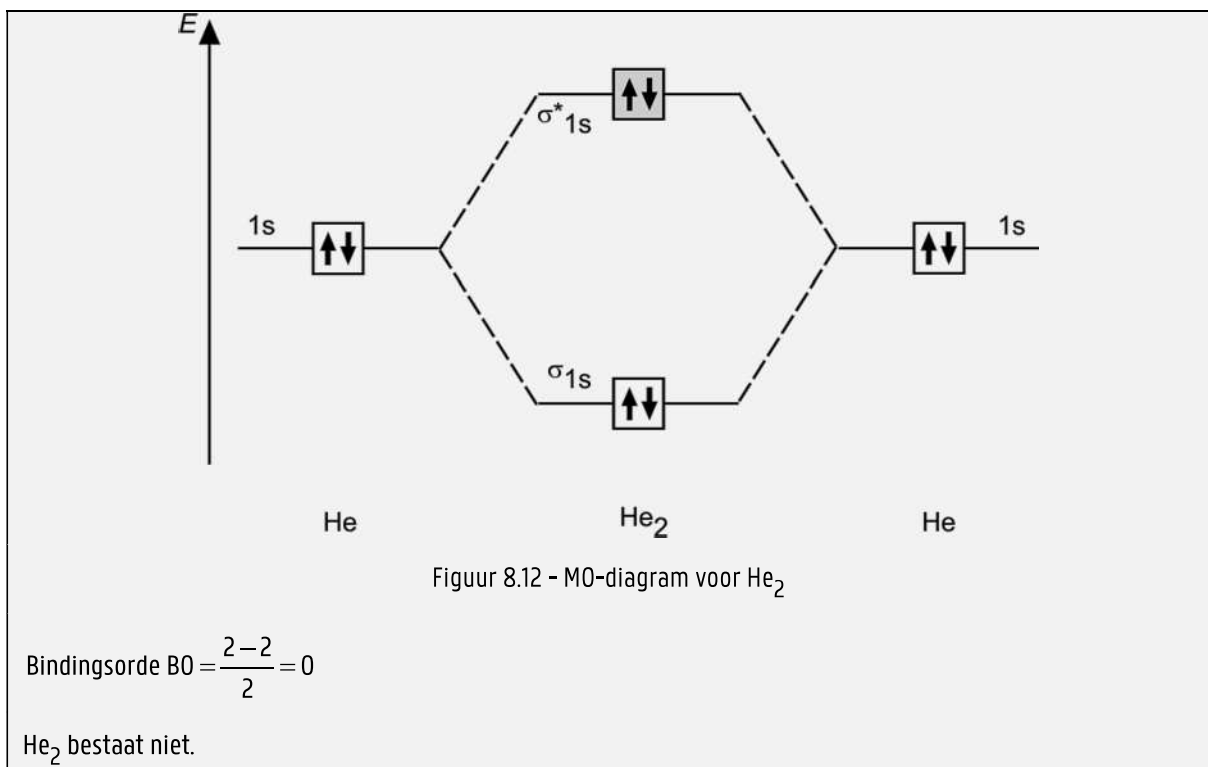
8.4.4 MO-theorie voor homonucleaire diatomische moleculen

Op basis van de voorbeelden met H_2^+ en H_2 moeten volgende regels in acht genomen worden voor de constructie van een MO-diagram voor A_2 -type moleculen.

1. Alleen AO's met vergelijkbare energie geven een efficiënte combinatie. AO's uit de core combineren niet.
2. Het aantal MO's is gelijk aan het aantal gecombineerde AO's.
3. Bij combinatie van 2 AO's worden steeds een **bindende** MO met lagere energie en een **antibindende** MO met hogere energie bekomen.
4. In de grondtoestand bezetten de elektronen eerst deze MO's met de laagste energie.
5. Elke MO kan slechts 2 elektronen met anti-parallelle spin bevatten (Pauli-verbod).
6. Voor MO's met gelijke energie geldt de regel van Hund: maximale spinmultipliciteit.
7. Een globale bindende situatie heeft meer elektronen in bindende MO's dan in anti-bindende MO's.

$$\text{Bindingsorde BO} = \frac{(\text{Aantal e in bindende MO's}) - (\text{Aantal e in antibindende MO's})}{2}$$

Hoe groter de bindingsorde (BO), hoe sterker de binding, hoe korter de bindingsafstand.



Voor de A_2 -moleculen uit de 2^e periode zijn de volgende combinaties binnen de valentieschaal mogelijk:

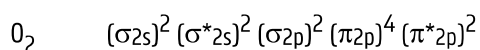
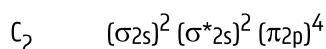
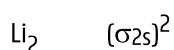
	2s	2p _z	2p _x	2p _y
2s	σ, σ*	σ, σ*	nb	nb
2p _z	σ, σ*	σ, σ*	nb	nb
2p _x	nb	nb	π, π*	nb
2p _y	nb	nb	nb	π, π*

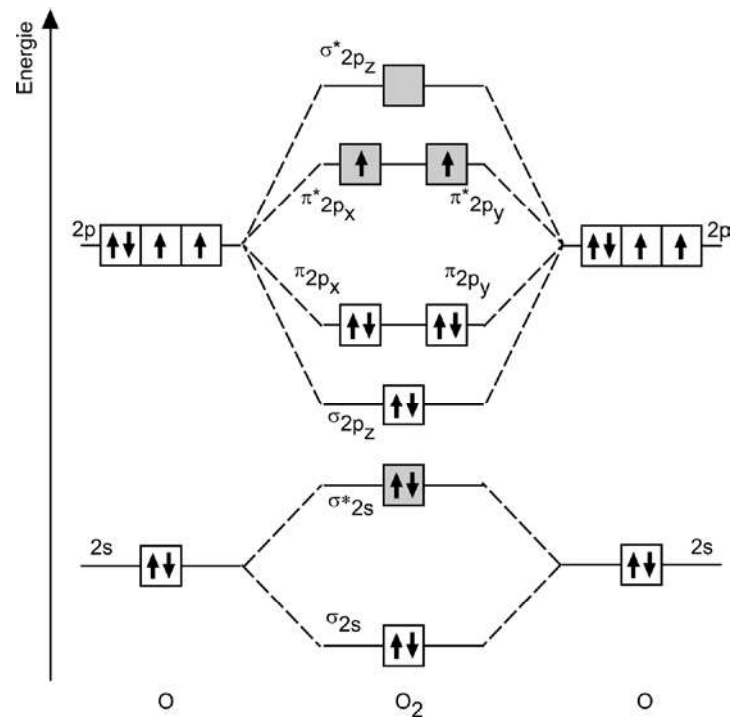
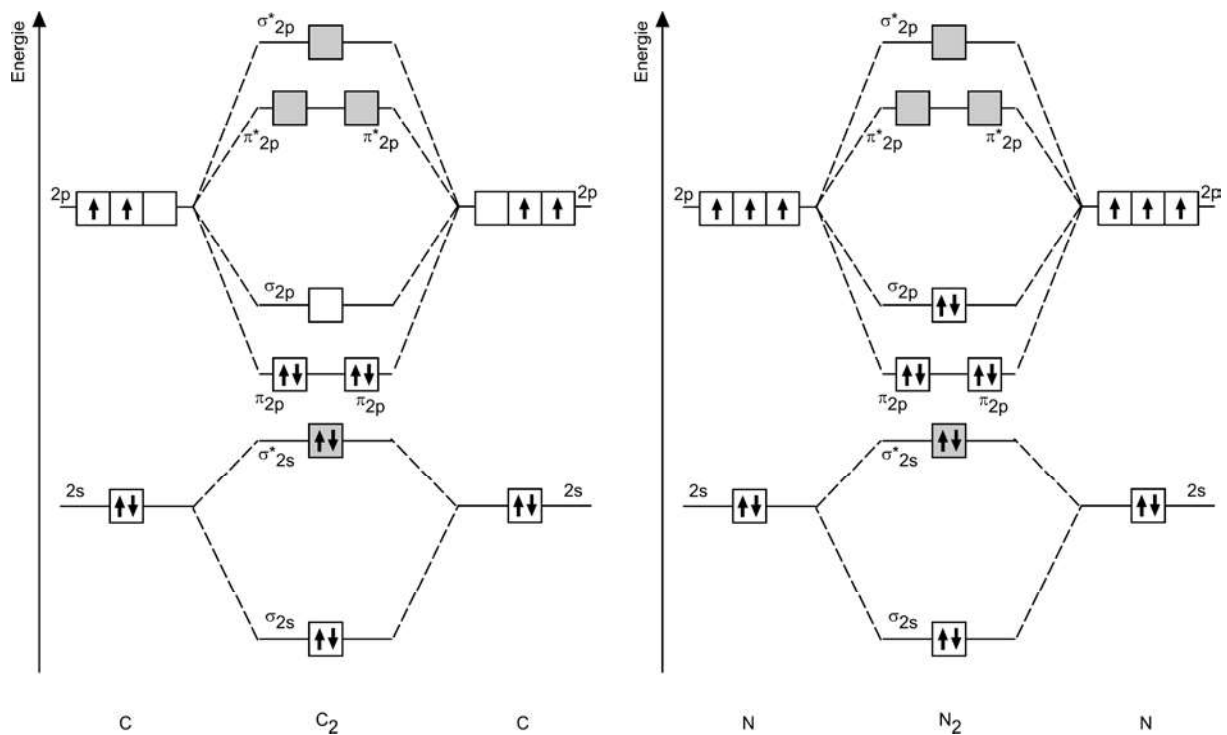
De combinatie tussen 2s en 2p_z is alleen effectief als het energieverval klein is, zoals voor Li tot N. Het diagram in Figuur 8.13 volgt de combinaties volgens de diagonaal van de combinatie tabel. De twee π*-MO's met dezelfde energie bevatten elk één elektron (regel van Hund). De BO in O₂ is twee. Dit diagram kan ook voor F₂ op analoge wijze opgesteld worden.

De energievordering van de MO's voor C₂ en N₂ is verschillend van deze voor O₂. Dit komt door de kleinere energieseparatie tussen de 2s- en 2p-atoomorbitalen voor Li tot en met N (zie Figuur 6.21). Hierdoor is er in de combinatie van de twee 2s-AO's een aandeel van de twee 2p_z-AO's, en omgekeerd, waardoor de σ_{2s} en de σ*_{2s} een extra energieverlaging krijgen en de σ_{2p_z} en σ*_{2p_z} een energieverhoging. Zo komt de dubbele ontaarde π_{2p}-MO in energie lager te liggen dan de σ_{2p_z}-MO (Figuur 8.14).

8

Figuur 8.15 geeft een overzicht van de MO-diagrammen van B₂ tot F₂ met bijkomende gegevens: paramagnetisme, *D* en bindingsorde. De bezetting van de verschillende MO's kan ook met een elektronenconfiguratie worden weergegeven. De core wordt niet aangeduid.



Figuur 8.13 - MO-diagram voor O₂Figuur 8.14 - MO-diagramma voor C₂ en N₂

8.4.5 Paramagnetisme

Een bijkomende moleculaire eigenschap is **magnetisme**. De meeste verbindingen vertonen geen magnetisme zolang zij niet in een magneetveld geplaatst worden.

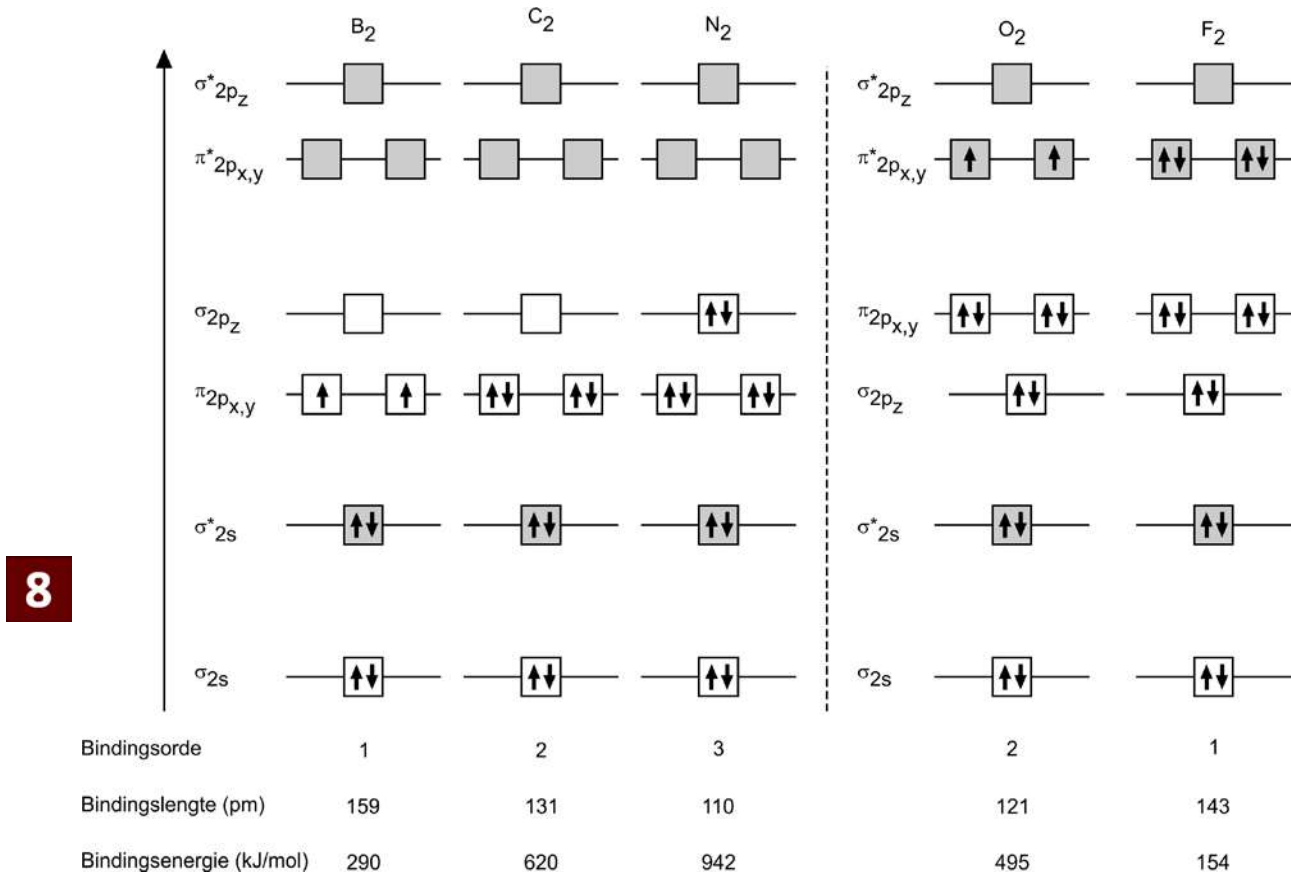
Geplaatst in een uitwendig magneetveld kunnen verbindingen twee fenomenen vertonen:

Paramagnetisme: de verbinding wordt aangetrokken door een uitwendig magnetveld. Dit gebeurt als de verbinding (per molecule) 1 of meerdere ongepaarde elektronen bezit (vb. B_2 en O_2 , zie Figuur 8.15).

Diamagnetisme: de verbinding wordt door een uitwendig magnetveld afgestoten. Dit gebeurt als de verbinding (per molecule) geen ongepaarde elektronen bezit. (vb. C_2 , N_2 , F_2 , zie Figuur 8.15).

Opmerking

Ferromagnetisme is een zeer sterke vorm van paramagnetisme en is een eigenschap van $Fe(v)$, $Co(v)$ en $Ni(v)$.



Figuur 8.15 - MO-energiediagram, bindingsorde (BO), bindingsenergie (D) en bindingslengte voor de diatomische molecules B_2 tot

F_2

8.4.6 MO-diagrammen voor homodinuclaire ionen

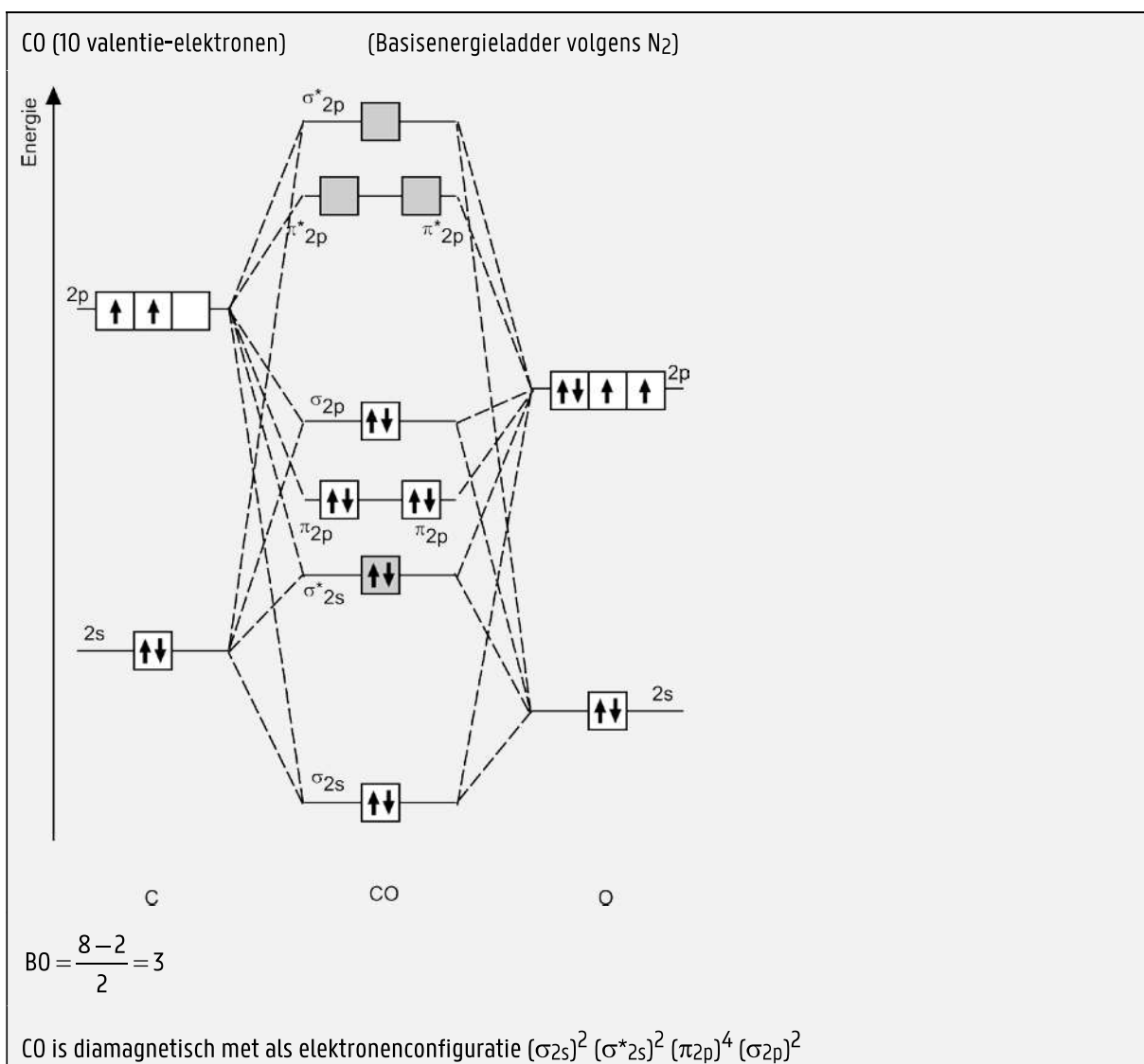
Voor ionen zoals O_2^+ , O_2^- , N_2^+ , ... wordt op dezelfde manier een MO-diagram opgebouwd.

Toepassing 8.2

Idem voor N_2^+ , N_2^- , O_2^{2-} , ...

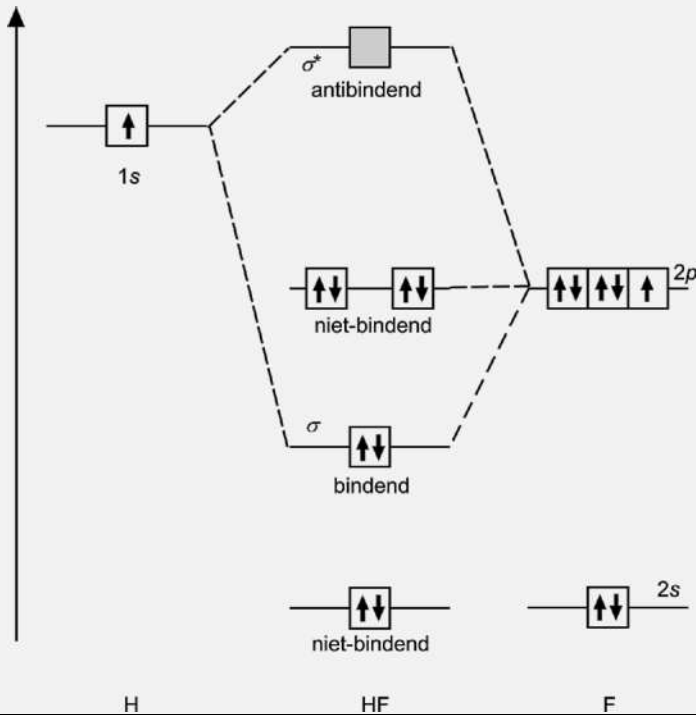
8.4.7 MO-theorie voor heteronucleaire diatomische species

Voor moleculen zoals CO, HF, NO, ... kan op een analoge manier de gevormde MO's bepaald worden en een energiediagram opgesteld. Hierbij moet men rekening houden met het energieverval tussen de AO's die met elkaar combineren: hoe groter het energieverval, hoe minder efficiënt de combinatie is.



HF (8 valentie-elektronen)

Het energieverschil tussen $1s(\text{H})$ en $2s(\text{F})$ is zo groot dat geen efficiënte combinatie mogelijk is. Er is alleen een efficiënte combinatie tussen $1s(\text{H})$ en $2p_z(\text{F})$ met vorming van een σ en een σ^* -MO. Combinatie van $1s(\text{H})$ met $2p_x$ of $2p_y$ is niet-bindend.

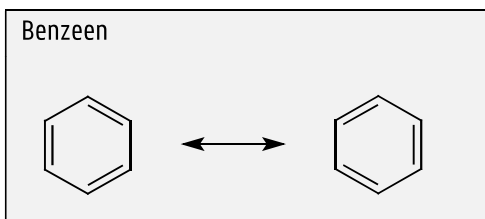


8

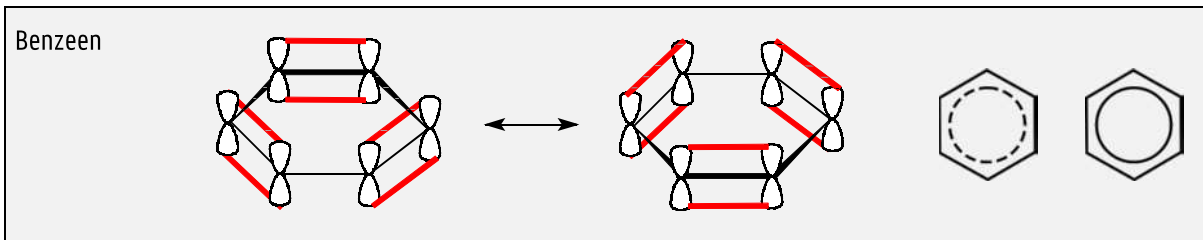
Analoge werkwijze voor o.a. NO^+ , CN^- , HO , ...

8.5 MO-theorie en de delocalisatie van π -elektronen

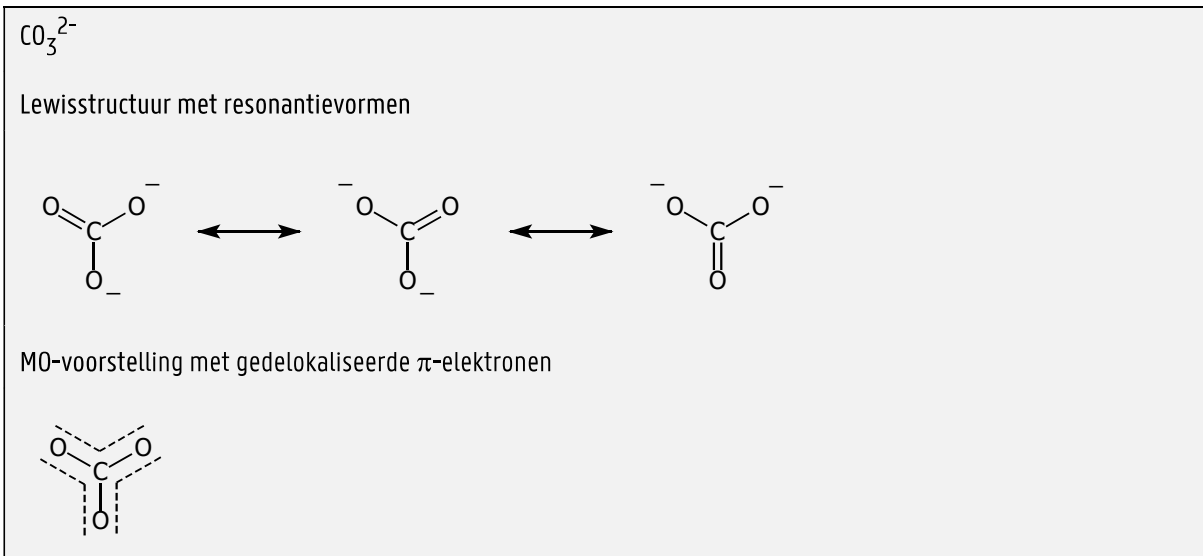
Een probleem bij de Lewistheorie en de VB-theorie is dat voor bepaalde moleculen meerdere resonantievormen vereist zijn voor een min of meer adequaat beschrijven van de bindingstoestand in de molecule. Deze resonantievormen verschillen onderling door de positie van de dubbele binding(en), m.a.w. de lokalisatie van de π -elektronen.



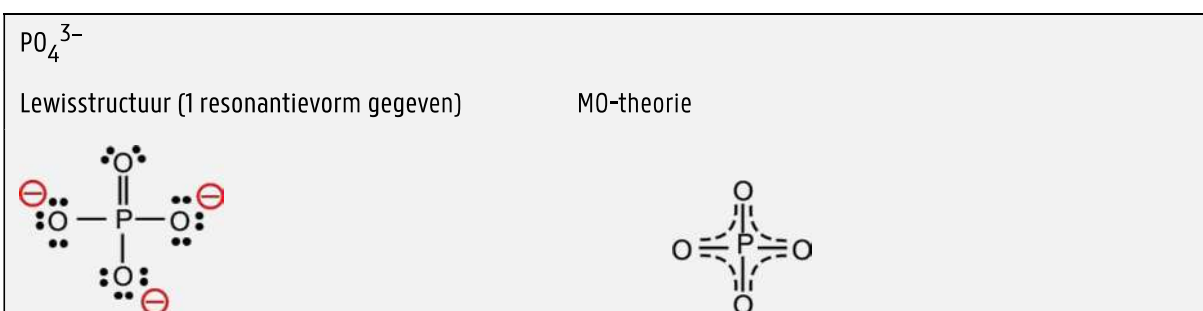
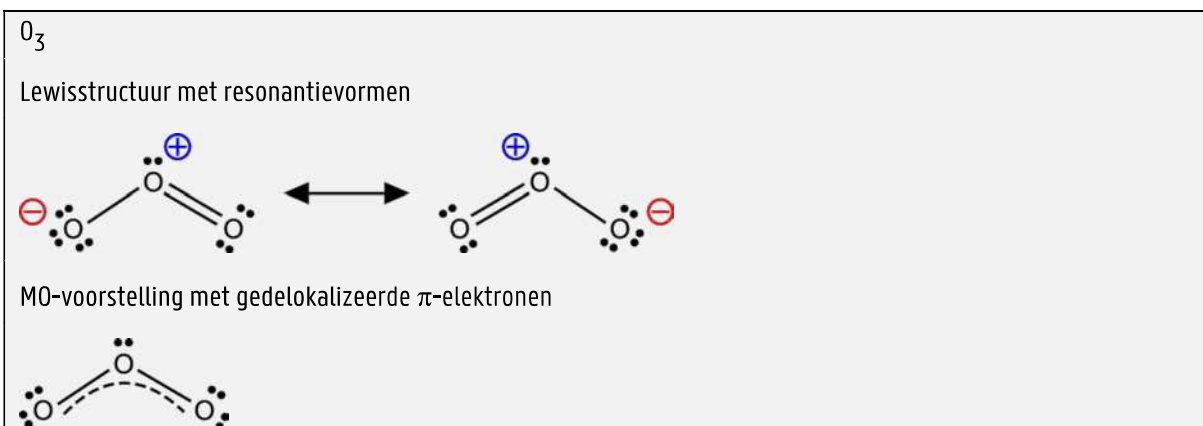
In de MO-theorie wordt dit probleem vermeden door de π -elektronen te plaatsen in een π -type MO dat over het ganze koolstofskelet van de benzeenmolecule uitgespreid is. Aangezien de π -elektronen in deze MO niet tussen twee atomen moeten gelokaliseerd blijven, noemt men deze π -binding **gedelokaliseerd**. Een gedelokaliseerde π -binding over drie of meer atomen gespreid, wordt in de lewisstructuur aangeduid met een stippellijn.



De gedelokaliseerde π -binding in benzeen ontstaat door combinatie van zes p-orbitalen (1 van elke C) met 1 elektron. In benzeen zijn dus zes gelokaliseerde σ_{C-C} -bindingen aanwezig, elk met een elektronenpaar, en één gedelokaliseerde π -binding met zes elektronen.



8



De delocalisatie van π -elektronen in PO_4^{3-} is in overeenstemming met de vaststelling dat in PO_4^{3-} de 4 P–O-bindingen identiek zijn (157 pm) en in lengte begrepen zijn tussen 1 P–O-binding (171 pm) en 1 P=O-binding (152 pm).

Analoog voor SO_4^{2-} , ClO_4^- , SiO_4^{4-} , ...

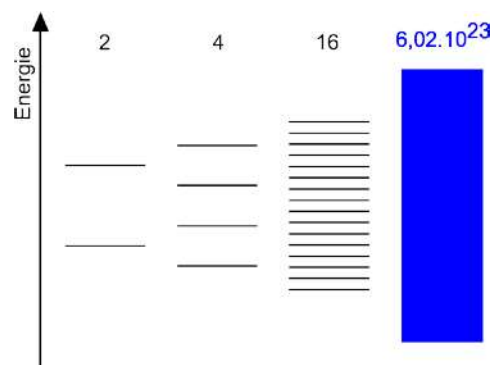
8.6 De metaalbinding: bandentheorie

De binding in metalen, vb. Li(v), Fe(v), Cu(v), ..., gebeurt eveneens met behulp van MO's gedelokaliseerd over het ganze metaalkristal. De metaalbinding in bijv. Li-metaal kan het best begrepen worden via de opbouw van een Li-kristal vanuit Li_2 tot Li_n (vb. $n = N_A$).

In Li_2 combineren de twee 2s-AO's met vorming van één σ -MO en één σ^* -MO. De σ -MO is gevuld met 2 elektronen; de σ^* -MO is ledig. In Li_3 combineren drie 2s-AO's met vorming van 3 gedelokaliseerde MO's, enz. Bij N_A Li-atomen in een kristal zijn er N_A -gedelokaliseerde MO's aanwezig. Naarmate het aantal MO's toeneemt, vermindert het energieverval tussen twee opeenvolgende MO's en ontstaat er een band van energetisch dicht bijeenliggende MO's gedelokaliseerd over het ganze stuk metaal. Figuur 8.16 illustreert deze **bandentheorie**.

De N_A MO's uit deze band kunnen maximaal $2 N_A$ elektronen bevatten en zijn in het geval van Li(v) voor de helft gevuld. Dezelfde redenering kan gevolgd worden voor de 2p-orbitalen van Li, die zich dus verenigen tot een band met $3 N_A$ MO's die maximaal $6 N_A$ elektronen kan bevatten. Bij Li(v) is deze band leeg en overlapt hij met de band gevormd door de 2s AO's (figuur 8.17).

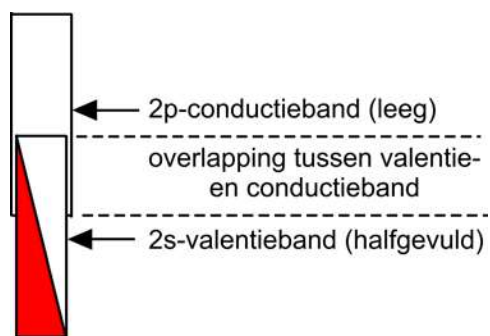
8



Figuur 8.16 - De vorming van gedelokaliseerde MO's in Li_2 , Li_4 , ..., Li_n ($n = N_A$)

De band gevormd met de 2s-AO's wordt de **valentieband** genoemd; de band gevormd met de 2p-AO's de **conductieband**.

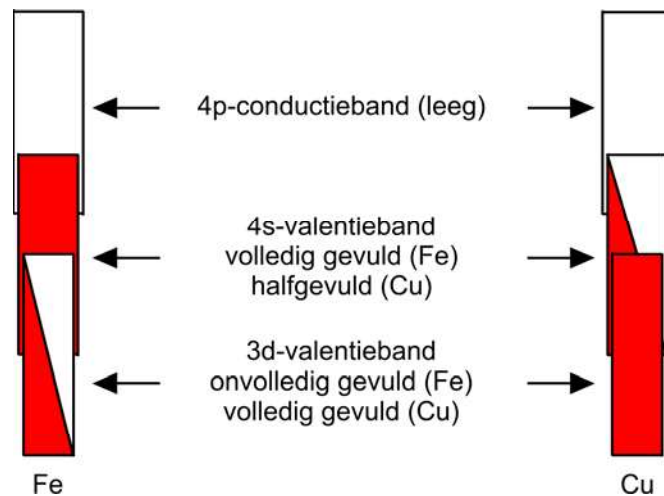
Een onmiddellijk gevolg van een dergelijke situatie is de elektrische geleidbaarheid van metalen. Wanneer een elektrische spanning over een stuk metaal wordt aangelegd, stoot de negatieve pool de elektronen in het metaal af, terwijl de positieve pool de elektronen aantrekt. De elektronen van het metaal kunnen op deze krachten reageren door via de lege MO's van de valentie- en de conductieband van de negatieve pool naar de positieve pool te bewegen: elektrische stroom doorheen het metaal. De beweegbaarheid van de elektronen verklaart eveneens het zeer goede warmtegeleidingsvermogen van metalen: transport van thermische energie.



Figuur 8.17 - Overlappende valentie- en conductieband bij Li(v)

Deze beschrijving van de metaalbinding verklaart eveneens de rek- en pletbaarheid van metalen en de mogelijkheid tot het trekken van draad.

Figuur 8.18 situeert de valentie- en conductieband voor Cu(v) en Fe(v).



Figuur 8.18 - Valentie- en conductieband bij Cu(v) en Fe(v). De 3d- en 4s-valentiebanden overlappen met de 4p-conductieband. De valentie-elektronen bezetten de laagst gelegen MO's.

Toepassing 8.3 Geleiders, halfgeleiders en niet-geleiders

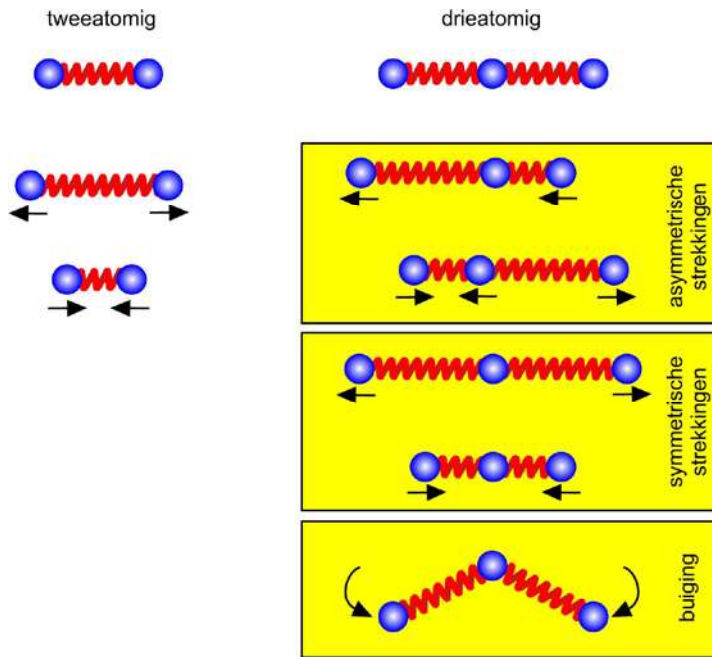
8.7 Moleculaire spectroscopie

Naast elektronische energieniveaus bezitten moleculen ook energieniveaus bepaald door vibratie en rotatie van de moleculen (Figuur 8.19 en Figuur 8.20). Rotaties gebeuren rond assen die door het massazwaartepuntcentrum van de moleculen gaan. Voor vibraties stelt men zich de covalente bindingen het best voor als veren die met een bepaalde frequentie uitgerekt en terug ingedrukt worden. De vroeger gedefinieerde bindingsafstand tussen twee atomen is de **gemiddelde** bindingslengte. Rotatie- en vibratiemogelijkheden nemen toe met de complexiteit van de moleculen.

De totale moleculaire energie wordt dan gegeven door:

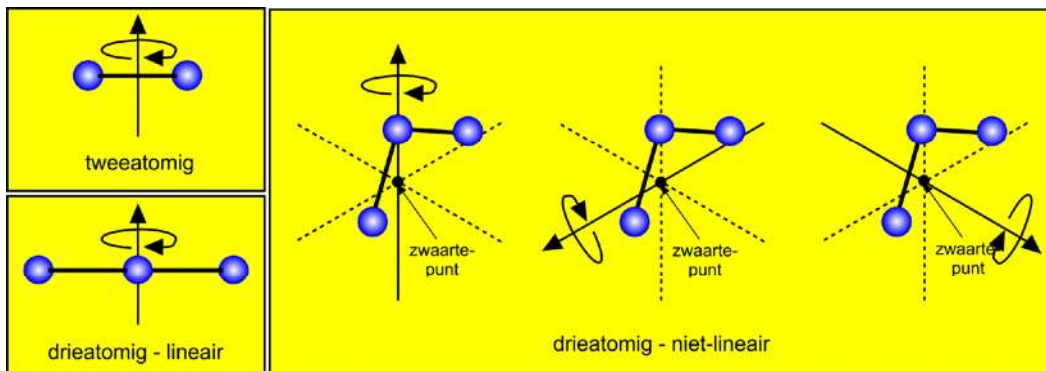
$$E_{\text{totaal}} = E_{\text{elektr}} + E_{\text{vibr}} + E_{\text{rot}} \quad (8.7)$$

waarbij elke E -term gekwantiseerd is.



Figuur 8.19 - Vibratiemogelijkheden in moleculen. Naarmate het aantal atomen in de moleculen toeneemt, neemt het aantal vibratiemogelijkheden toe.

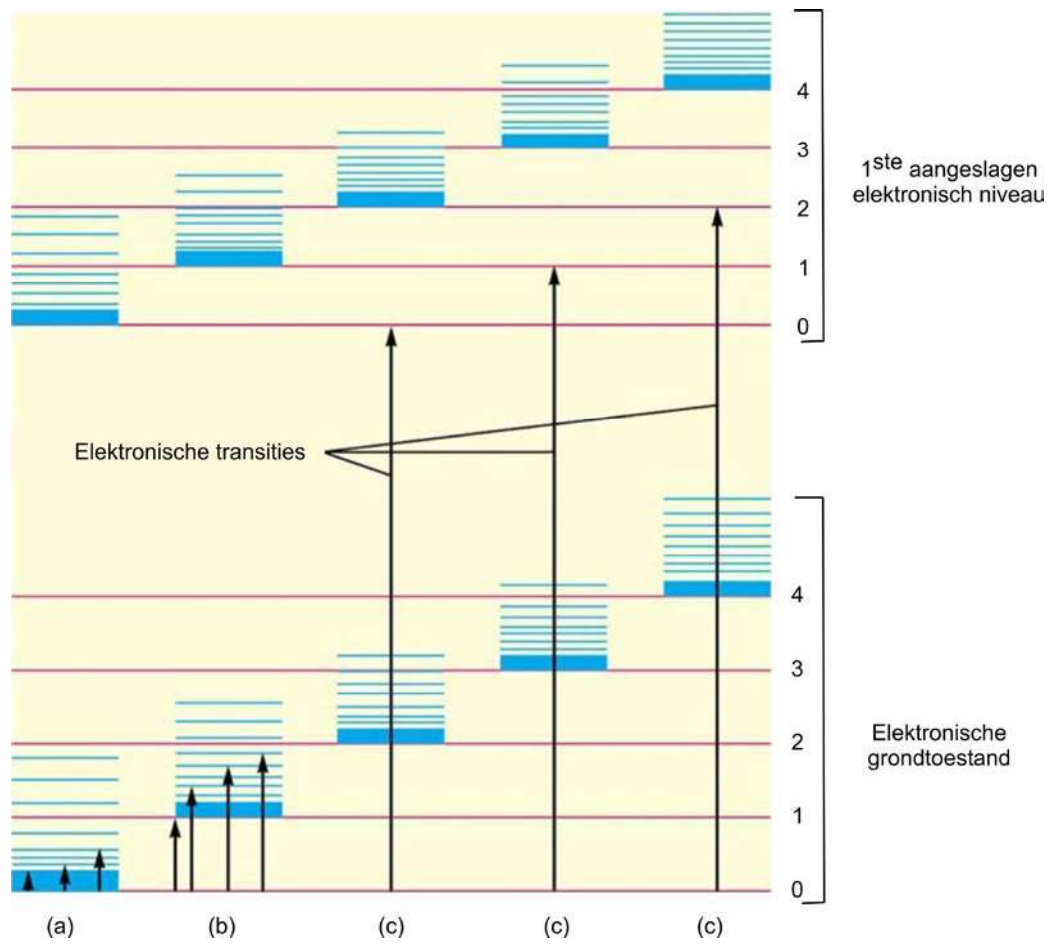
8



Figuur 8.20 - Rotatiemogelijkheden rond een zwaartepunt in moleculen

Figuur 8.21 toont een veralgemeend energiediagram voor een moleculen. Twee elektronische niveaus (E_1 en E_2) zijn voorgesteld samen met de vibratie- en rotatieniveaus. De energieseparaties vertonen de volgende volgorde:

$$\Delta E_{\text{elek}} > \Delta E_{\text{vibr}} > \Delta E_{\text{rot}}$$



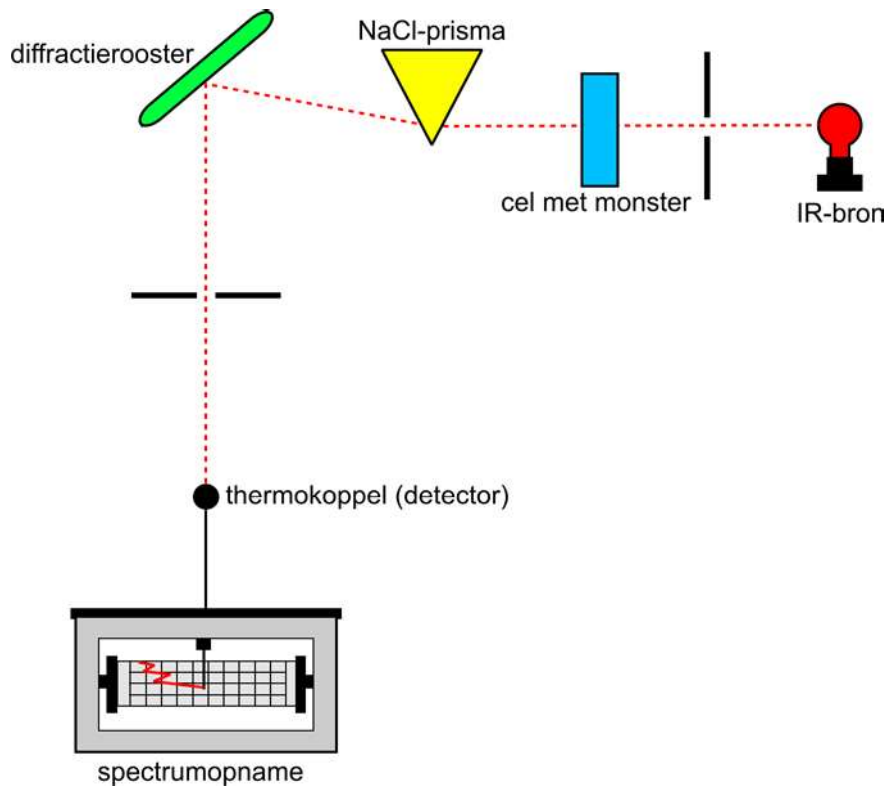
Figuur 8.21 - Veralgemeend energieniveau-diagram voor een molecule. (a): typische rotatie-overgang binnen de vibratie- en elektronische grondtoestand; (b) typische vibratie-overgang binnen de elektronische grondtoestand; (c): typische elektronische overgang.

8

Elektronische transitie gebeuren door absorptie van straling in het ultraviolet of zichtbaar gedeelte van het spectrum. Vibratoire transitie gebeuren door absorptie van infraroodstraling, terwijl rotatoire overgangen gebeuren door absorptie van straling uit het verre-IR-gebied of het microgolfgebied.

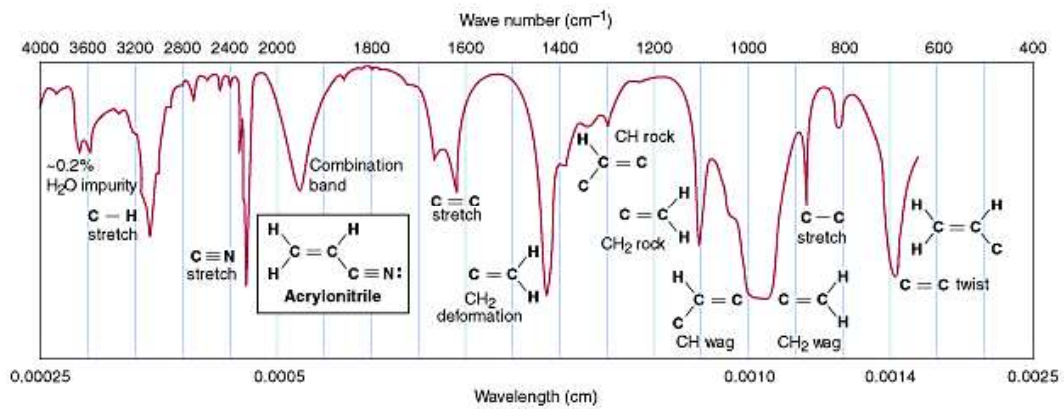
Met behulp van een spectrofotometer kan de hoeveelheid geabsorbeerde straling gemeten worden in functie van de golflengte van de invallende straling.

Figuur 8.22 toont een schema van een IR-spectrofotometer. Aan de hand van het opgenomen spectrum kan o.a. de identiteit van het product achterhaald worden (Figuur 8.23). Daarenboven is de hoeveelheid geabsorbeerde straling gewoonlijk recht evenredig met de concentratie van het product in de opnamecel, zodat na kalibreren, ook de concentratie kan berekend worden.



Figuur 8.22 - Schema voor een IR-spectrofotometer

8



Figuur 8.23 - Infraroodspectrum van acrylonitril

8.8 Oefeningen

8.1

Voorspel de vorm en de polariteit van de volgende moleculen. Bepaal de hybridisatietoestand van het centraal atoom.

- a) CS_2
- b) SO_3
- c) ICl_3
- d) BF_3
- e) CBr_4
- f) SiH_4
- g) SF_2
- h) SeF_6
- i) PF_3
- j) SO_2
- k) IF_5
- l) OF_2

8.2

Voorspel de moleculaire vorm van

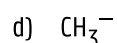
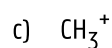
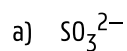
- a) XeF_4
- b) XeO_4
- c) XeO_3
- d) XeF_2

8.3

Schets de bindingstoestand in SeCN^- volgens de VB-theorie met σ - en π -bindingen.

8.4

Voorspel de geometrie en de hybridisatie van het centraal atoom voor



8.5

Voorspel chemische formules voor moleculen of ionen opgebouwd met Te als centraal atoom en twee of meerdere F atomen er rond, waarvan de vorm (a) hoekig; (b) T-vormig; (c) vierkant planair; (d) trigonaal bipiramidaal zal zijn.

8.6

Welke molecuul heeft de hoogste ϵ_i : ethaan ($\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$) of etheen ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$)? Verklaar.

8.7

8 Maak een MO-energiediagram voor de binding in NF , NF^+ en NF^- . Welke deeltjes zijn paramagnetisch? Bepaal de bindingsorde en rangschik volgens afnemende N-F-bindingsafstand. Gebruik de energievougorde volgens F_2 .

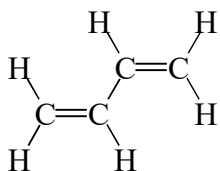
8.8

In het OH radicaal combineert het 1s-orbitaal van H alleen met de 2p-orbitalen van O. Construeer een MO-energiediagram. Bereken de BO.

8.9

De bindingsafstand in NO^+ (106,2 pm) is korter dan in CO^+ (111,5 pm). Verklaar via MO-theorie.

8.10



In de molecuul butadieen (C_4H_6) is de C-C-binding een stuk korter dan gemiddeld verwacht (147 pm i.p.v. 154 pm). De molecuul is ook volledig planair. Verklaar.

8.11

Construeer een banddiagram voor Ca en Cu. Verklaar de elektrische geleiding doorheen deze metalen.

8.12

Welk element vormt een ion met chemische formule XF_6^- waarin geen niet-bindende elektronenparen in de valentieschaal van X aanwezig zijn?

- a) Ca
- b) C
- c) Si
- d) S
- e) P

8.13

Toon via lewisstructuren hoeveel H^+ -ionen de volgende zuren in water kunnen afsplitsen: HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 . Treedt in de zuurrestanionen π -elektronendelokalisatie op? Wat zijn de gevolgen voor bindingsafstanden en bindingshoeken?

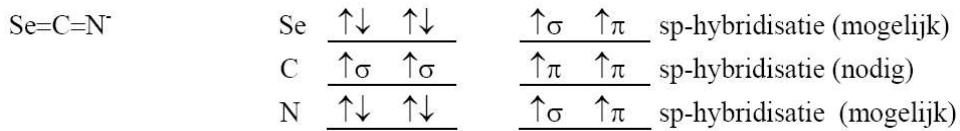
8.9 Antwoorden

8.1

- a) lineair, apolair, sp
- b) driehoekig vlak, apolair, sp^2
- c) T-vorm, polair, sp^3d ;
- d) driehoekig vlak, apolair, sp^2
- e) tetraëdrisch, apolair, sp^3
- f) tetraëdrisch, apolair, sp^3
- g) hoekig, polair, sp^3
- h) octaëdrisch, apolair, sp^3d^2
- i) trigonale pyramide, polair, sp^3
- j) hoekig, polair, sp^2
- k) vierkant pyramidaal, sp^3d^2 , polair
- l) hoekig, sp^3 , polair **8.2**
- a) vierkant vlak

- b) tetraëdrisch
- c) trigonale pyramide
- d) lineair

8.3



8.4

- a) trigonale pyramide, sp^3
- b) lineair, sp^3d
- c) driehoekig vlak, sp^2
- d) trigonale pyramide, sp^3

8.5

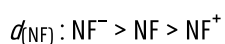
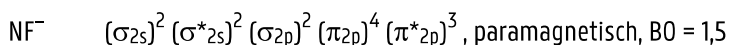
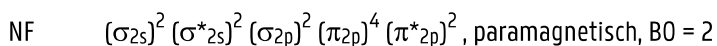
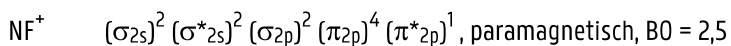
- a) TeF_2
- b) TeF_3^-
- c) TeF_4^{2-}
- d) TeF_5^+

8

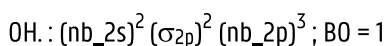
8.6

Ethaan: alleen elektronen in σ -bindingen, terwijl in etheen 2 elektronen in een π -binding zitten die minder stabiel is

8.7



8.8



8.9

BO in NO^+ is 3 ; BO in CO^+ is 2,5

8.10

Er treedt delokalisatie op van de p-elektronen in butadieen in een MO gespreid over de vier C-atomen. Hierdoor krijgt de C-C-binding een zeker dubbelbindingskarakter: kortere binding. De gedelokaliseerde MO ontstaat door zijdelingse overlap van een p-orbitaal op de 4 C-atomen. Hiervoor moeten de lobes van de p-orbitalen parallel georiënteerd staan. Dit maakt het σ -bindingssysteem planair.

8.11

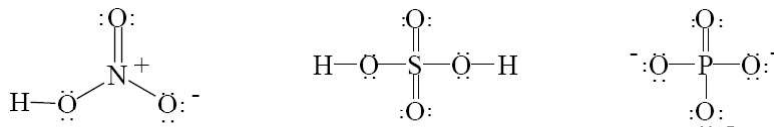
Ca: [Ar] 4s-valentieband (volledig gevuld) overlappend met de 4p-conductieband (leeg).

Cu: [Ar] (3d + 4s)-valentieband (onvolledig gevuld, overlappend met de 4p-conductieband (leeg).

8.12

P

8.13



Delokalisatie treedt op. Gevolg: ideale bindingshoeken, equivalente bindingsafstanden ($\overset{\wedge}{\text{ONO}} = 120^\circ$, $\overset{\wedge}{\text{OSO}} = \overset{\wedge}{\text{OPO}} = 109,5^\circ$)