

ALGEMENE CHEMIE I

Prof. dr. Pieter Vermeir

Bachelor in de biowetenschappen
Academiejaar 2020-2021



HOOFDSTUK 1: BASISKENNIS

1. OPBOUW VAN MATERIE	2
1.1 MENGSELS	2
1.2 ZUIVERE STOFFEN	2
1. <i>Atomen</i>	3
2. <i>Moleculen</i>	5
3. <i>Ionen</i>	6
4. <i>Andere</i>	7
2. EIGENSCHAPPEN VAN MATERIE	7
2.1 FYSISCHE VERSUS CHEMISCHE EIGENSCHAPPEN	7
2.2 INTENSIEVE VERSUS EXTENSIEVE EIGENSCHAPPEN	8
3. VERANDERINGEN VAN MATERIE.....	8
3.1 CHEMISCHE REACTIE	8
3.2 OORZAAK VAN CHEMISCHE REACTIES	9
3.3 SNELHEID VAN CHEMISCHE REACTIES.....	9
3.4 AFLOPEND VERSUS EVENWICHT	9
4. WETENSCHAPPELIJKE EXPERIMENTEN EN METINGEN.....	10
4.1 GOOD LABORATORY PRACTICES (GLP).....	10
4.2 LABORATORY SAFETY.....	10
1. <i>Identificatie van chemische gevaren</i>	10
2. <i>Bronnen met informatie over chemicaliën</i>	12
3. <i>Gebruik van chemicaliën</i>	12
4.3 KWALITEIT EN TRACEERBAARHEID.....	13
4.4 HOUDING.....	13
4.5 RAPPORTEREN VAN EXPERIMENTELE DATA	15
1. <i>SI-stelsel</i>	15
2. <i>Meetonzekerheid, accuraatheid, precisie en beduidende cijfers</i>	16
4.6 WETENSCHAPPELIJKE APPARATUUR	17
1. <i>Massabepalingen</i>	17
2. <i>Volumebepalingen</i>	18
a. Niet analytisch glaswerk	18
b. Analytisch glaswerk.....	18
4.7 WETENSCHAPPELIJKE AANPAK	20
5. NOMENCLATUUR.....	21

5.1	ALGEMENE REGELS.....	21
5.2	OXIDEN.....	23
	1. <i>Definitie</i>	23
	2. <i>Niet-metaaloxiden: zure oxiden en zuurvormende oxiden</i>	23
	3. <i>Metaaloxiden: basische oxiden en basevormende oxiden</i>	24
5.3	PEROXIDEN.....	25
	1. <i>Definitie</i>	25
	2. <i>Nomenclatuur</i>	25
5.4	BASEN (HYDROXIDEN).....	25
	1. <i>Definitie</i>	25
	2. <i>Nomenclatuur</i>	25
5.5	ZUREN.....	26
	1. <i>Definitie</i>	26
	2. <i>Indeling</i>	26
	a. Binaire zuren of hydrozuren.....	26
	b. Ternaire zuren.....	26
5.6	ZOUTEN.....	28
	1. <i>Neutrale zouten</i>	28
	2. <i>Waterstofzouten</i>	29
	3. <i>Dubbelzouten</i>	29
	4. <i>Zouten met kristalwater</i>	29
6.	KEY CONCEPTS.....	30
7.	OEFENINGEN.....	31
	7.1 BASIS.....	31
	7.2 GEVORDERD.....	32

HOOFDSTUK 2: STOICHIOMETRIE

1.	MOL.....	1
	1.1 DEFINITIE.....	1
	1.2 MOLLAIRE MASSA.....	1
	1.3 CONVERSIE MOL-MASSA-AANTAL.....	2
	1.4 MASSAPROCENT.....	2
2.	CHEMISCHE FORMULES EN STOICHIOMETRIE.....	3

3. CHEMISCHE REACTIEVERGELIJKINGEN EN STOICHIOMETRIE	4
3.1 BALANCEREN VAN CHEMISCHE REACTIEVERGELIJKINGEN.....	4
3.2 BEREKENINGEN - STOICHIOMETRISCH	4
3.3 LIMITEREND REAGENS – REAGENS IN OVERMAAT	6
3.4 REACTIE OPBRENGST (YIELD)	6
3.5 STOICHIOMETRIE IN OPLOSSINGEN.....	7
1. Molariteit	7
2. Andere concentratie-eenheden.....	7
3. Praktische vaardigheden voor het bereiden van oplossingen.....	9
4. Verdunnen van geconcentreerde oplossingen	9
5. Massa-volume berekeningen	11
4. KEY CONCEPT	12
5. OEFENINGEN.....	13
5.1 BASIS	13
5.2 GEVORDERD	16

HOOFDSTUK 3: ATOOMBOW

1. INLEIDING TOT DE ATOOMTHEORIE.....	1
1.1 DE ATOOMTHEORIE VAN DALTON	1
1.2 HOE IS HET ATOOMMODEL TOT STAND GEKOMEN.....	1
1. De ontdekking van het elektron	1
2. De ontdekking van het proton.....	4
3. Het “Plumpudding”-model van Thomson.....	4
4. Het atoommodel van Rutherford	5
5. De ontdekking van het neutron.....	6
2. ELEKTRONENSTRUCTUUR VAN ATOMEN	7
2.1 EXPERIMENTELE GRONDSLAGEN.....	7
1. Golfkarakter van licht.....	7
2. Blackbody radiation (Straling van een zwart lichaam)	7
3. Foto-elektrisch effect – deeltjeskarakter van licht	9
4. Atoomemissielijnen voor H	10
2.2 HET ATOOMMODEL VAN BOHR.....	11
1. Postulaten van Bohr.....	11

2.	<i>Resultaten van Bohr's model</i>	12
3.	<i>Verklaring voor atoomemissiespectra van H</i>	13
4.	<i>Verfijning van het atoommodel van Bohr</i>	13
2.3	HET GOLFMECHANISCH ATOOMMODEL.....	15
1.	<i>Het postulaat van De Broglie (1924)</i>	15
2.	<i>Onzekerheidsprincipe van Heisenberg</i>	16
3.	<i>De Schrödinger-vergelijking</i>	16
a.	<i>Algemeen</i>	16
b.	<i>Het deeltje in een doos</i>	19
c.	<i>Het golfmechanisch atoommodel voor het H-atoom</i>	23
d.	<i>Pictorale voorstelling van de gevonden atoomorbitalen voor het H-atoom</i>	28
e.	<i>Samenvatting voor één-elektron systemen</i>	32
3.	DE ELEKTRONENCONFIGURATIE VAN ATOMEN (MET MEER DAN 1 ELEKTRON)	34
3.1	VIER KWANTUMGETALLEN	34
3.2	HET AUFBAU-PRINCIPE	36
1.	<i>Pauli verbod</i>	36
2.	<i>Regel van Simmons</i>	36
3.	<i>Regel van Hund</i>	37
4.	<i>Toepassing van het aufbau-principe</i>	37
3.3	TERMINOLOGIE	38
4.	PERIODIEK SYSTEEM VAN DE ELEMENTEN	39
4.1	OPBOUW VAN PERIODE 1 EN 2	39
4.2	OPBOUW VAN PERIODE 3, 4, ENZ.	39
4.3	PERIODIEK SYSTEEM	40
1.	<i>Soorten elementen</i>	41
2.	<i>Trends in atoomafmetingen</i>	42
5.	KEY CONCEPT	43
6.	OEFENINGEN	44
6.1	BASIS	44
6.2	GEVORDERD	44

HOOFDSTUK 4: CHEMISCHE BINDING

IONAIRE BINDING

1.	TERMINOLOGIE	2
-----------	---------------------------	----------

1.1	IONEN EN HUN ELEKTRONENCONFIGURATIE	2
1.2	IONISATIE-ENERGIE IE	2
1.3	ELEKTRONENAFFINITEIT EA	4
2.	IONAIRE BINDING	5
3.	IONAIR KRISTAL	6
3.1	INLEIDING.....	6
3.2	ROOSTERENERGIE	6
3.3	SOORTEN IONEN	7

COVALENTE BINDING

1.	AARD VAN DE COVALENTE BINDING	9
1.1	ONTSTAAN	9
1.2	DEFINITIES.....	10
	1. Enkelvoudige en meervoudige covalente bindingen	10
	2. Formele lading	10
	3. Lewisnotatie	10
	4. Resonantie	12
	5. Bindingsorde	13
	6. Sigma en Pi-bindingen.....	14
	7. Bindingslengte r_0	14
	8. Bindingsenergie.....	15
1.3	EIGENSCHAPPEN	15
2.	TYPES.....	17
2.1	ZUIVER COVALENTE BINDING – IDENTIEKE ATOMEN.....	17
2.2	POLAIRE COVALENTE BINDING – NIET-IDENTIEKE ATOMEN	17
	1. Elektronegativiteit (EN).....	17
	2. Polarisatie – dipoolmoment	19
2.3	COÖRDINATIEF COVALENTE BINDING.....	20
3.	MOLECULAIRE GEOMETRIE	20
3.1	LEWIS GECOMBINEERD MET DE VSEPR – THEORIE	20
3.2	VALENTIE-BINDINGSTHEORIE (VB)	22
	1. sp hybridisatie – $BeCl_2$	23
	2. sp^2 hybridisatie – BF_3	23
	3. sp^3 hybridisatie – CH_4	23
	4. sp^3d hybridisatie – PCl_5	24

5. sp^3d^2 hybridisatie – SF_6	24
3.3 MO-THEORIE.....	25
1. Homonucleaire moleculen: MO met enkel s-AO	27
2. Homonucleaire moleculen: MO met s-AO en p-AO.....	29
a. Voor de elementen F en O – geen s,p mix.....	30
b. Voor de elementen van Li tot N.....	31
3. De MO in diatomische heteronucleaire moleculen	33
a. Inleiding.....	33
b. HF molecule.....	33

METALLISCHE BINDING

1. ONTSTAAN: “ELECTRON-SEA”	35
1.1 HOE VERKLAART DIT MODEL DE EIGENSCHAPPEN VAN EEN METALLISCHE VERBINDING	35
2. MO-BAND THEORIE	36

<u>OEFENINGEN</u>	38
--------------------------------	----

HOOFDSTUK 5: THERMODYNAMICA

1. TERMINOLOGIE.....	2
1.1 SPONTANEÏTEIT	2
1.2 ENERGIE.....	2
1.3 WARMTE EN TEMPERATUUR	4
1.4 ARBEID	6
1.5 UNIVERSUM, SYSTEEM, OMGEVING EN PROCES	6
1.6 THERMODYNAMISCHE TOESTAND.....	7
1.7 THERMODYNAMISCHE STANDAARDTOESTAND.....	8
2. INWENDIGE ENERGIE U VAN EEN SYSTEEM	9
2.1 INDELING KINETISCHE EN POTENTIËLE ENERGIE	9
2.2 INDELING NULPUNTSENERGIE EN THERMISCHE ENERGIE	10
3. EERSTE HOOFDWET VAN DE THERMODYNAMICA.....	13
4. ENTHALPIE H.....	15

4.1	DEFINITIE EN BETEKENIS	15
4.2	OORSPRONG ENTHALPIE.....	16
4.3	BEPALING VAN DE ENTHALPIE VAN EEN CHEMISCHE REACTIE	18
	1. <i>Wet van Hess</i>	18
	2. <i>De standaardvormingsenthalpie ΔH_f°</i>	21
	3. <i>De dissociatie-energie of -enthalpie</i>	23
5.	ENTROPIE S	26
6.	VRIJE GIBBS-ENERGIE G	27
6.1	DEFINITIE	27
6.2	STANDAARD VRIJE GIBBS-ENERGIE ΔG°	27
6.3	NIET-STANDAARDTOESTAND VRIJE GIBBS-ENERGIE ΔG : CHEMISCHE REACTIES.....	28
7.	THERMODYNAMICA IN BIOLOGISCHE SYSTEMEN	31
8.	OEFENINGEN	32

HOOFDSTUK 6: KINETICA

1.	BEGRIPPEN	1
1.1	REACTIESNELHEID	1
1.2	SNELHEIDSVERGELIJKING	3
1.3	REACTIEORDE.....	3
1.4	ELEMENTAIRE EN COMPLEXE REACTIES, MOLECULARITEIT EN REACTIEMECHANISME	4
2.	EXPERIMENTELE BEPALING SNELHEIDSVERGELIJKING: CONCENTRATIEAFHANKELIJKHEID	5
2.1	INLEIDING.....	5
2.2	DIFFERENTIËLE METHODES.....	6
	1. <i>Bepaling van de orde bij het begin van de reactie</i>	6
	2. <i>Bepaling van de orde tijdens het verloop van de reactie</i>	7
2.3	METHODES STEUNEND OP HET UITTESTEN VAN GEÏNTEGREERDE SNELHEIDSVERGELIJKINGEN	8
	1. <i>Aflopende reacties van de eerste orde in één reagens</i>	9
	2. <i>Aflopende reactie van de nulde orde</i>	10
	3. <i>Aflopende reacties van de tweede orde in één reagens</i>	10
	4. <i>Aflopende reacties met gemengde 2^{de} orde</i>	11
	5. <i>Aflopende reacties met meer dan twee orden</i>	12
2.4	SNELHEID VAN REACTIES DICHT BIJ EVENWICHT	13
3.	TEMPERATUURSAFHANKELIJKHEID VAN DE REACTIESNELHEID	14

3.1	INLEIDING.....	14
3.2	ARRHENIUSVERGELIJKING	14
3.3	FYSISCHE BETEKENIS	15
4.	REACTIEMECHANISME	16
4.1	INLEIDING.....	16
4.2	“EENVOUDIGE” COMPLEXE REACTIE	16
	1. <i>Inleiding</i>	16
	2. <i>Reactie met pre-evenwicht</i>	20
	3. <i>Voorbeeld</i>	20
4.3	COMPLEXE REACTIE: THERMISCHE RADICAALREACTIE	21
5.	KATALYSE.....	23
5.1	OORSPRONG.....	23
5.2	SOORTEN	25
6.	OEFENINGEN.....	28
6.1	BASIS	28
6.2	GEVORDERD	30

HOOFDSTUK CHEMISCHE BINDING

CHEMISCHE BINDING

IONAIRE BINDING

1. TERMINOLOGIE	2
1.1 IONEN EN HUN ELEKTRONENCONFIGURATIE	2
1.2 IONISATIE-ENERGIE IE	2
1.3 ELEKTRONENAFFINITEIT EA	4
2. IONAIRE BINDING	5
3. IONAIR KRISTAL	6
3.1 INLEIDING.....	6
3.2 ROOSTERENERGIE	6
3.3 SOORTEN IONEN	7

COVALENTE BINDING

1. AARD VAN DE COVALENTE BINDING	9
1.1 ONTSTAAN	9
1.2 DEFINITIES.....	10
1. Enkelvoudige en meervoudige covalente bindingen	10
2. Formele lading	10
3. Lewisnotatie	10
4. Resonantie	13
5. Bindingsorde	14
6. Sigma en Pi-bindingen.....	14
7. Bindingslengte r_0	14
8. Bindingsenergie.....	15
1.3 EIGENSCHAPPEN	15
2. TYPES	17
2.1 ZUIVER COVALENTE BINDING – IDENTIEKE ATOMEN.....	17
2.2 POLAIRE COVALENTE BINDING – NIET-IDENTIEKE ATOMEN	17
1. Elektronegativiteit (EN).....	17
2. Polarisatie – dipoolmoment	19
2.3 COÖRDINATIEF COVALENTE BINDING.....	20
3. MOLECULAIRE GEOMETRIE	20

3.1	LEWIS GECOMBINEERD MET DE VSEPR – THEORIE	20
3.2	VALENTIE-BINDINGSTHEORIE (VB)	22
	1. <i>sp</i> hybridisatie – BeCl_2	23
	2. <i>sp</i> ² hybridisatie – BF_3	23
	3. <i>sp</i> ³ hybridisatie – CH_4	23
	4. <i>sp</i> ³ <i>d</i> hybridisatie – PCl_5	24
	5. <i>sp</i> ³ <i>d</i> ² hybridisatie – SF_6	24
3.3	MO-THEORIE.....	25
	1. <i>Homonucleaire moleculen: MO met enkel s-AO</i>	27
	2. <i>Homonucleaire moleculen: MO met s-AO en p-AO</i>	29
	a. <i>Voor de elementen F en O – geen s,p mix</i>	30
	b. <i>Voor de elementen van Li tot N</i>	31
	3. <i>De MO in diatomische heteronucleaire moleculen</i>	33
	a. <i>Inleiding</i>	33
	b. <i>HF molecule</i>	33

METALLISCHE BINDING

1.	ONTSTAAN: “ELECTRON-SEA”	35
1.1	HOE VERKLAART DIT MODEL DE EIGENSCHAPPEN VAN EEN METALLISCHE VERBINDING	35
2.	MO-BAND THEORIE	36

<u>OEFENINGEN</u>	38
--------------------------------	-----------

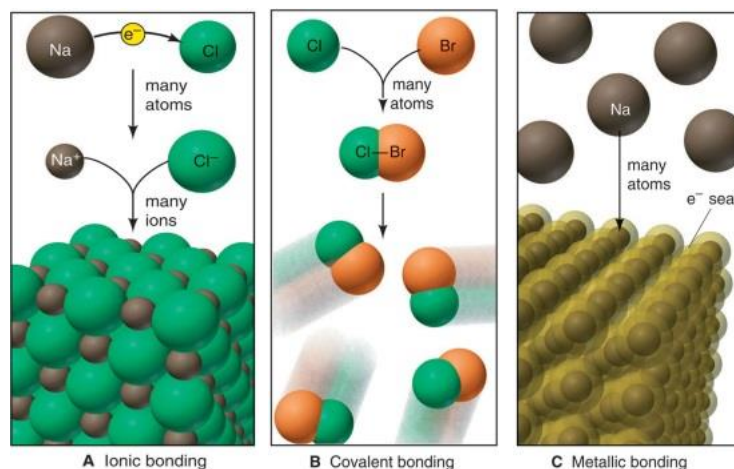
CHEMISCHE BINDING

In dit hoofdstuk willen we o.m. een antwoord bieden op de vraag waarom atomen (met uitzondering van de edelgasen) de neiging vertonen om bindingen aan te gaan. Naar analogie met het hoofdstuk atoombouw, streeft een systeem steeds naar minimale energie.

Bindingen zullen de energie van het beschouwde systeem verlagen waardoor het systeem stabiel wordt. Dit is inderdaad best mogelijk als we bedenken dat bij het samenbrengen van atomen nieuwe krachten ontstaan tussen kernen en elektronen. Net zoals dat de eigenschappen van atomen bepaald werden door de elektronenconfiguratie en de aantrekkingskracht tussen kern en elektronen, zullen hier het type en de sterkte van de chemische binding de eigenschappen van een molecule bepalen.

Globaal genomen bestaan er drie types bindingen. De oorsprong van deze types ligt bij de atomen die gecombineerd worden. In het hoofdstuk atoombouw werd m.b.v. het periodiek systeem een onderscheid gemaakt tussen metalen en niet-metalen. De drie types bindingen die er zijn, zijn onderlinge combinaties tussen atomen die men als metaal of als niet-metaal klasseert:

- Metaal in combinatie met een niet-metaal: De *ionaire binding*.
- Niet-metaal in combinatie met een niet-metaal: De *covalente binding*. Binnen dit type binding bestaan er drie subtypes: (i) de zuivere covalente binding, (ii) de covalente binding met partieel ionair karakter en (iii) de coördinatief covalente binding.
- Metaal in combinatie met een metaal: De *metaalbinding*.



We zullen deze drie soorten bindingen in dit hoofdstuk nader toelichten.

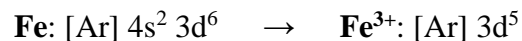
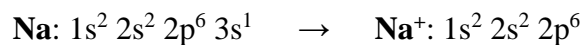
IONAIRE BINDING

Bij ionaire bindingen zal er een **elektrontransfer** plaatsvinden van het metaal naar het niet-metaal waardoor tegengestelde ionen (attractie) gevormd worden die zich in een geometrisch patroon rangschikken. Kenmerkend is dat ionaire bestanddelen worden gevormd tussen kationen en anionen die over een stabiele of pseudostabiele elektronenconfiguratie beschikken. Voor een volledig begrip rond ionaire bindingen worden in eerste instantie een aantal kernbegrippen besproken.

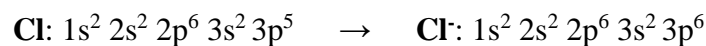
1. Terminologie

1.1 Ionen en hun elektronenconfiguratie

Het opstellen van de elektronenconfiguratie van ionen in grondtoestand vertrekt vanuit de elektronenconfiguratie van atomen in de grondtoestand. Bij de vorming van kationen, positief geladen ionen, worden vervolgens elektronen verwijderd uit de orbitalen met het hoogste hoofdkwantumgetal tot de gewenste lading verkregen wordt.

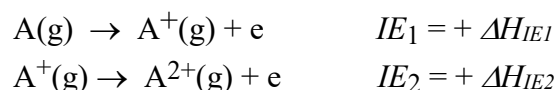


Bij de vorming van anionen, negatief geladen ionen, worden de nodige elektronen toegevoegd in de betrokken orbitalen conform het aufbau-principe.



1.2 Ionisatie-energie IE

De **ionisatie-energie** (IE) is de energie die nodig is om in de gasfase één elektron te verwijderen uit een atoom in de grondtoestand (endotherm proces). Wanneer een eerste elektron wordt verwijderd spreekt men van de eerste ionisatie-energie IE_1 . Bij verwijdering van een tweede elektron spreekt men van de tweede ionisatie-energie IE_2 , enz.



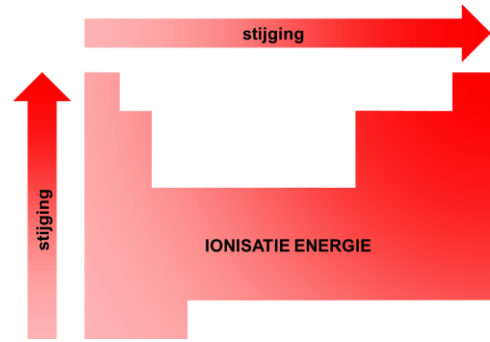
De ionisatie-energie kan bepaald worden uit atoomspectra:

$$IE = E_\infty - E_n$$

$IE = R_h \cdot h \cdot c \cdot \frac{Z^2}{n^2}$
↷
 $E_\infty = 0$ en voor H_2 : $E_n = -R_h \cdot h \cdot c \cdot \frac{Z^2}{n^2}$; Andere $E_n \approx \frac{Z^{*2}}{n^2}$

Wanneer de IE wordt bepaald voor alle atomen in het periodiek systeem, verkrijgt men volgende trend:

- In een periode stijgt de IE. De verklaring is dat in een periode de effectieve kernlading (Z^*) stijgt terwijl n constant blijft, m.a.w. aangezien het te verwijderen elektron steeds dichterbij de kern zit, dus meer aangetrokken wordt, kost het meer energie om het te verwijderen.
- In een groep daalt de IE. Hier stijgt n doch stijgt Z^* veel minder snel, m.a.w. het te verwijderen elektron zit steeds verder en verder van de kern, wordt minder aangetrokken, dus kost het minder energie om het te verwijderen.



Opmerkingen:

- De edelgassen hebben de **hoogste IE** in elke periode. De reden hiervan is de stabiele **elektronenconfiguratie s^2p^6** .
- Be, Mg, Zn, Cd vertonen een **hogere IE** dan het daaropvolgend element. De reden daarvan is de relatief stabiele **s^2 configuratie**.
- N, P, As vertonen een **hogere IE** dan het daaropvolgend element. De reden hiervan is de stabiliteit van een half gevuld p niveau, of de relatief stabiele **s^2p^3 configuratie**.

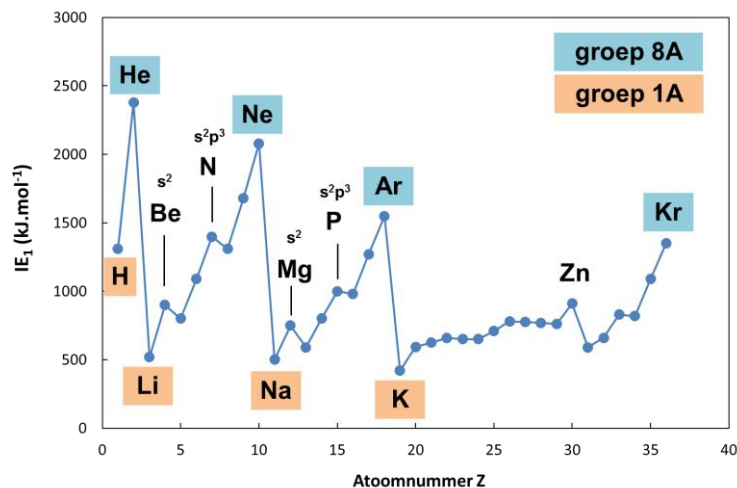


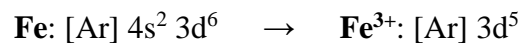
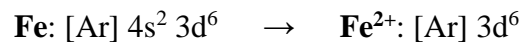
Fig. Periodiek verband tussen de eerste ionisatie-energie en het atoomgetal

- De IE_2 en volgende vallen uiteraard hoger uit dan de IE_1 omwille van de relatief sterkere aantrekking. In onderstaande tabel zijn enkele IE-waarden aangegeven. Daaruit valt af te leiden dat telkens een grote sprong in IE vast te stellen is indien de ionisatie gebeurt vanuit een volledig gevulde s^2p^6 configuratie.

Tabel: Ionisatie-energieën van Na, Mg, Al

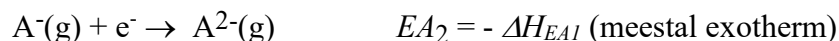
Element	Groep	Ionisatie-energieën in kJ.mol ⁻¹			
		IE ₁	IE ₂	IE ₃	IE ₄
Na	1A	496	4563	6913	9541
Mg	2A	738	1450	7731	10545
Al	3A	577	1816	2744	11575

Het bereiken van de stabiele edelgasconfiguratie is bijgevolg de reden waarom atomen uit groep 1A slechts één elektronen verliezen, terwijl atomen uit groep 2A twee elektronen afstaan. De reden waarom atomen uit groep 3A steeds 3 elektronen afstaan is het bereiken van ofwel de stabiele edelgasconfiguratie (Al³⁺, [Ne]) ofwel het bereiken van een pseudo-stabiele elektronenconfiguratie (In³⁺, [Kr]4d¹⁰). Voor alle transitimetalen is het niet eenduidig hoeveel elektronen er afgestaan worden en zijn zelfs verschillende elektronenconfiguraties mogelijk.



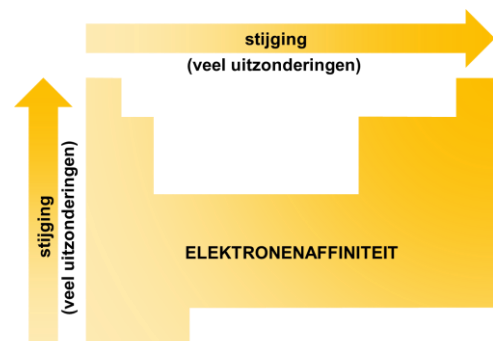
1.3 Elektronenaffiniteit EA

De **elektronenaffiniteit** (EA) is de energie vrijgesteld bij opname van een elektron door een gasvormig atoom (meestal een exotherm proces). Wanneer een eerste elektron wordt opgenomen spreekt men van de eerste elektronenaffiniteit EA₁. Bij opname van een tweede elektron spreekt men van de tweede elektronenaffiniteit EA₂, enz.



In het periodiek systeem kunnen onderstaande algemene trends waargenomen worden:

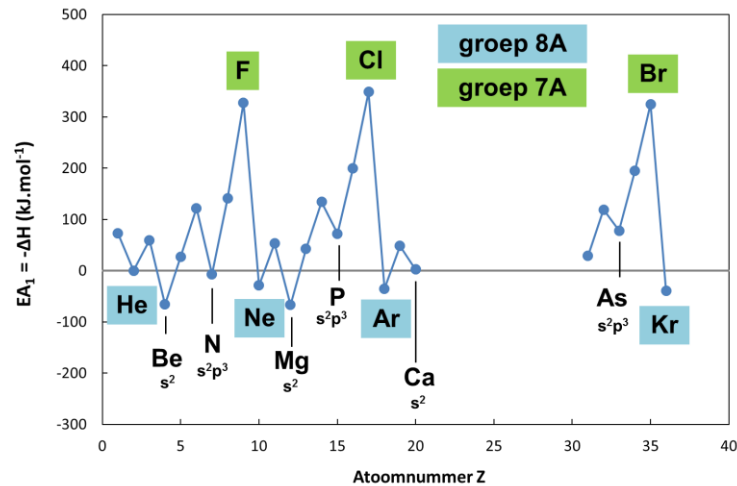
- In een periode stijgt de EA (meer exotherm). Gezien de effectieve kernlading (Z^*) stijgt en r daalt, wordt de aantrekking groter
- In een groep daalt de EA. Hier stijgt r en is Z^* quasi constant, m.a.w. de aantrekking wordt kleiner.



Opmerkingen:

- Groep 2A : EA is endotherm omwille van de stabiele s² configuratie waardoor het element weinig neiging heeft om een elektron op te nemen.

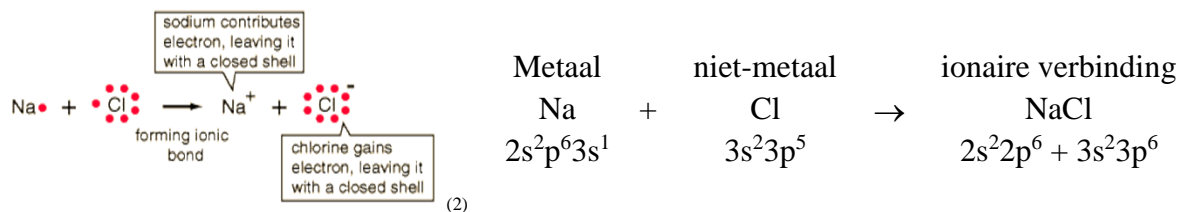
- Groep 5 : EA is relatief weinig exotherm : relatief stabiele s^2p^3 configuratie.
- Groep 8 : edelgasen : extra stabiele s^2p^6 configuratie.
- F: de EA is relatief laag in de groep – F is een klein element zodat de reeds aanwezige elektronen een sterkere repulsie uitoefenen op het toe te voegen elektron dan de grotere elementen uit dezelfde groep.



- Het bereiken van de stabiele edelgasconfiguratie ligt tevens aan de oorzaak dat atomen uit groep 7A slechts één elektron zullen opnemen terwijl atomen uit groep 6A er twee zullen opnemen.

2. Ionaire binding

Wat zou het effect zijn wanneer men atomen met een lage IE (kost weinig energie om elektronen af te staan) samenbrengt met atomen met een hoge EA (stellen energie vrij bij opname van een elektron)? Het atoom met een lage IE kan dan elektronen transfereren naar het atoom met een hoge EA met als doel het realiseren van een kation en een anion, elk met een stabiele of pseudo-stabiele elektronenconfiguratie. Nemen we als voorbeeld Na en Cl:

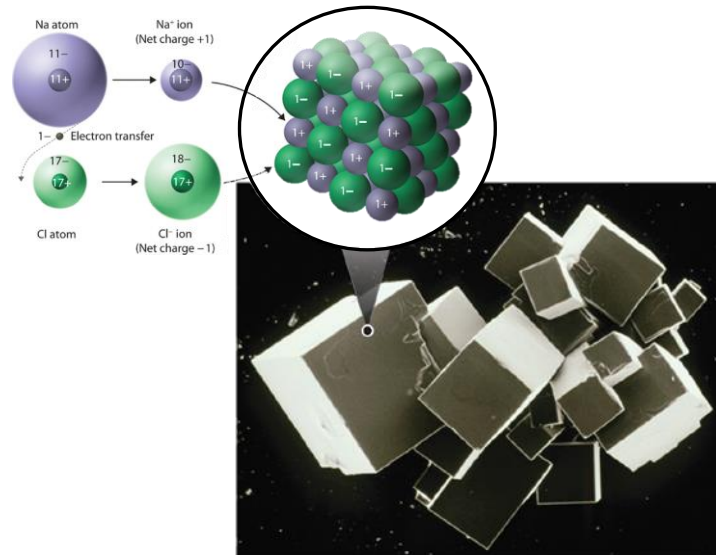


Door de elektrontransfer van Na naar Cl ontstaat het Na^+ -kation en het Cl^- -anion. *De ontstane tegengestelde lading zorgt vervolgens voor een electrostatische aantrekkingskracht. Deze onderlinge attractie wordt omschreven als een **ionaire binding**.* De drijvende kracht voor het tot stand komen van ionaire verbindingen kan in eerste instantie gedacht worden als zijnde het streven van elk element naar een stabiele elektronen-configuratie.

3. Ionair kristal

3.1 Inleiding

Een macroscopisch NaCl-kristal bestaat echter niet uit individuele Na^+ en Cl^- ionen. Het bestaat uit een 3-dimensionaal netwerk waarbij ieder Na^+ ion omgeven wordt door 6 Cl^- ionen en elk Cl^- ion door 6 Na^+ ionen. Elke binding tussen een Na^+ ion en een Cl^- ion is hierbij een ionaire binding.

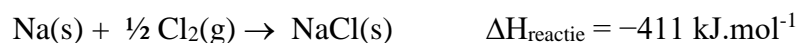


(3)

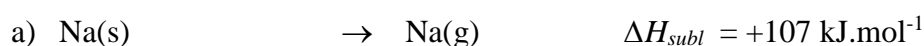
Algemeen zijn **vaste ionaire bestanddelen** (ionic solids) samengesteld uit kationen en anionen die volgens een welbepaald patroon geometrisch gerangschikt zijn in een kristal. Het kristal houdt samen door de attractie tussen deze positieve en negatieve ionen. De formule van een ionair bestanddeel geeft alleen de eenvoudigste verhouding tussen kation en anion weer, de zogenaamde minimale formule.

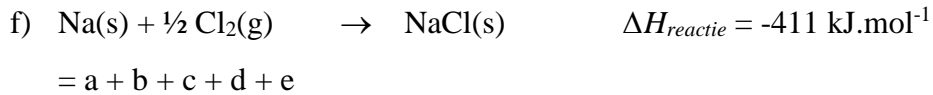
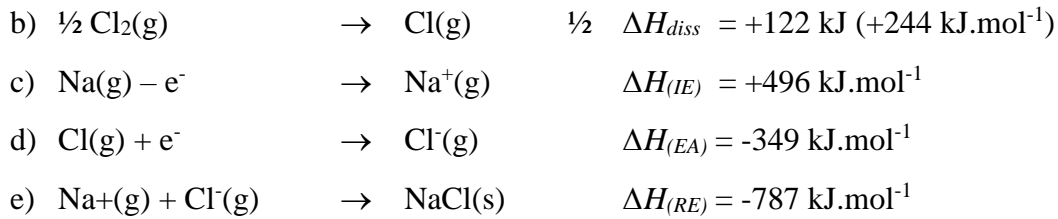
3.2 Roosterenergie

De realisatie van stabiele bindingen gaat gepaard met een verlaging in energie van het systeem. De vorming van NaCl uitgaande van vast natrium en chloorgas levert een ΔH van $-411 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.



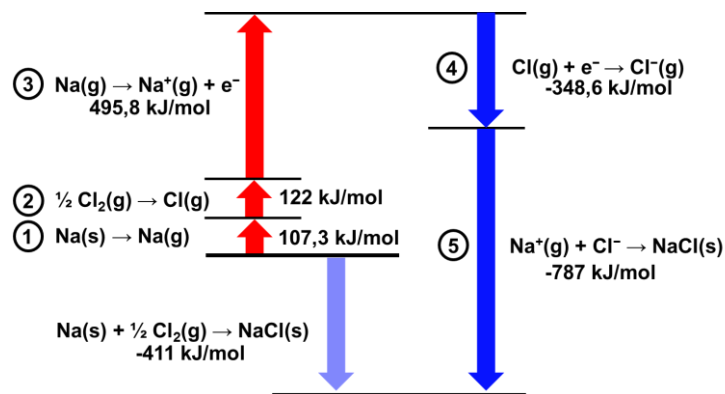
Om de energiehouding van het systeem nader te bekijken, kan het systeem opgesplitst worden in deelprocessen. Dit wordt ook wel een Haber-Born cyclus genoemd. De vormingsenthalpie van NaCl kan gedacht worden als zijnde opgebouwd uit de enthalpieveranderingen van:





$$\Delta H_{\text{reactie}} = \Delta H_{\text{subl}} + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{diss}} + \Delta H_{(\text{IE})} + \Delta H_{(\text{EA})} + \Delta H_{(\text{RE})} = -411 \text{ kJ}$$

Zoals af te leiden uit onderstaand figuur (visuele Haber-Born cyclus) is de vrijgekomen warmte bij de vorming van vast NaCl uit de enkelvoudige stoffen hoofdzakelijk te wijten aan stap e. Deze stap weerspiegelt de elektrostatische aantrekkingskracht tussen kationen en anionen. De elektrostatische aantrekkingskracht tussen ionen is de drijvende kracht voor ionaire reacties. Voor ionaire kristallen wordt de energieverandering geassocieerd met de condensatie van gasvormige positieve en negatieve ionen in een kristalrooster ook de **roosterenergie** (RE) genoemd.



3.3 Soorten ionen

De roosterenergie, die een maat is voor die elektrostatische attractie, wordt bijgevolg grotendeels bepaald door de lading van de ionen en de afmeting (zie onderstaande tabel).

Kristal	Ionen	Type	Ionaire radii (pm)	RE (kJ.mol ⁻¹)
NaCl	Na ⁺ , Cl ⁻	1 ⁺ ,1 ⁻	95 + 181 = 276	-787
CsCl	Cs ⁺ , Cl ⁻		169 + 181 = 350	-669
Na ₂ O	2 Na ⁺ , O ²⁻	1 ⁺ ,2 ⁻	95 + 140 = 236	-2570
Cs ₂ O	2 Cs ⁺ , O ²⁻	1 ⁺ ,2 ⁻	169 + 140 = 309	-2090
MgCl ₂	Mg ²⁺ , 2 Cl ⁻	2 ⁺ ,1 ⁻	65 + 181 = 246	-2525
MgO	Mg ²⁺ , O ²⁻	2 ⁺ ,2 ⁻	65 + 140 = 205	-3890

Volgende conclusies kunnen gemaakt worden:

- Hoe groter de lading, hoe groter de onderlinge attractie, hoe groter de absolute waarde van de roosterenergie.
- Hoe kleiner de afmeting van de ionen, hoe dichter ze mekaar kunnen naderen, hoe sterker de attractie, hoe groter de roosterenergie.

De belangrijkste factor blijkt de lading te zijn.

Bijgevolg is de roosterenergie een belangrijke factor die bepaalt wat de lading zal zijn van een ion in een ionaire verbinding. Waarom zal NaCl wel gevormd worden en NaCl₂ bijvoorbeeld niet?

Passen we de Haber-Born cyclus toe op beide bestanddelen, dan geldt:

- Voor NaCl: $\Delta H_f^0 = \Delta H_{\text{subl}} + 1/2 \Delta H_{\text{diss}} + \Delta H_{\text{IE}} + \Delta H_{\text{EA}} + \Delta H_{\text{RE}}$

$$\Delta H_f^0 = 107 + 122 + 496 + (-349) + (-787) = -411 \text{ kJ}$$

- Voor NaCl₂ moeten we rekening houden én met de IE₁ én met de IE₂ van Na: $496 + 4563 = 5059 \text{ kJ.mol}^{-1}$. De Roosterenergie van NaCl₂ zal nagenoeg vergelijkbaar zijn met deze van MgCl₂: $-2525 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

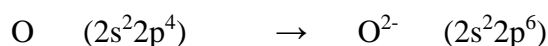
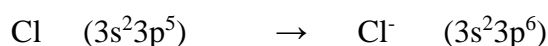
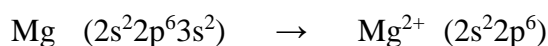
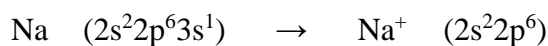
$$\Delta H_f^0 = \Delta H_{\text{subl}} + \Delta H_{\text{diss}} + \Delta H_{\text{IE}} + \Delta H_{\text{EA}} + \Delta H_{\text{RE}}$$

$$\Delta H_f^0 = 107 + (2) \cdot 122 + 5059 + 2 \cdot (-349) + (-2525) = +2177 \text{ kJ}$$

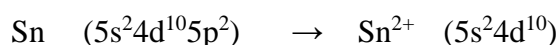
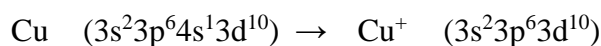
Dit laatste is een endotherm proces, hoofdzakelijk te wijten aan de hoge IE₂ van Na tot Na²⁺. De roosterenergie compenseert hier onvoldoende de hoge IE₂ van Na. Gezien de zeer hoge energie-input en destabilisatie wordt de vorming van NaCl₂ onwaarschijnlijk.

De vorming van ionaire bestanddelen is dus blijkbaar het gevolg van het streven van elementen naar stabiele elektronenconfiguraties door opname of afgifte van elektronen:

- De edelgasconfiguratie: s² of ns²np⁶



- Of andere relatief stabiele configuraties:

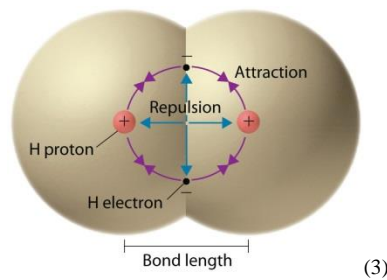


COVALENTE BINDING

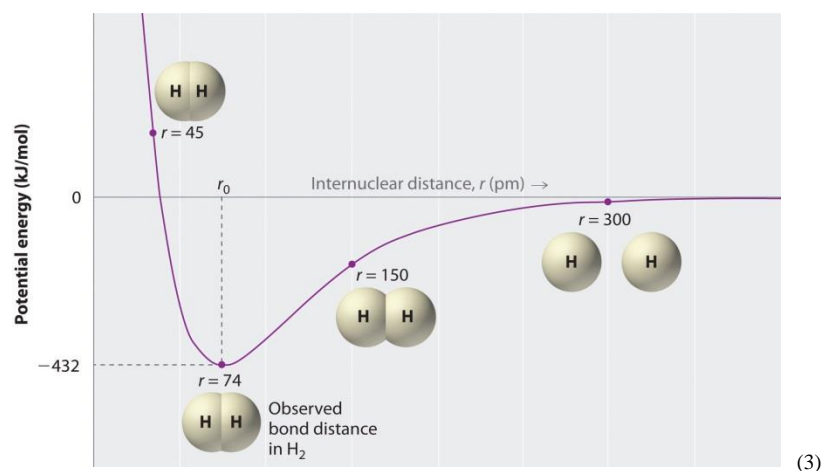
1. Aard van de covalente binding

1.1 Ontstaan

Wanneer niet-metalen met elkaar interageren ter vorming van een molecule (of ion) gebeurt geen elektronenoverdracht zoals bij de ionaire binding (niet-metalen hebben onderling een min of meer vergelijkbare elektronenaffiniteit), maar worden elektronen **gemeenschappelijk gedeeld**.



Het principe wordt het best geïllustreerd a.d.h.v. bovenstaande figuur. Nemen we als voorbeeld de H₂-binding: deze binding is eigenlijk het netto resultaat van attractieve en repulsieve elektrostatische krachten. Wanneer de attractie tussen kern en elektronen groter is dan de som van de repulsies tussen beide kernen en beide elektronen, wordt een covalente binding gevormd tussen de twee atomen waarbij de betrokken “gemeenschappelijke” elektronen zich in de ruimte tussen de twee kernen zullen bevinden.



Zoals zichtbaar in bovenstaande figuur, hangt de grootte van de resulterende attractie (repulsie) af van de internucleaire afstand. Wanneer de H-atomen te ver van elkaar verwijderd zijn, is de netto attractieve resulterende elektrostatische kracht te klein met als gevolg dat er géén covalente binding gevormd wordt. Wanneer de H-atomen elkaar te dicht genaderd zijn, zal de repulsie tussen beide kernen de bovenhand nemen, waardoor de atomen van elkaar weg geduwd worden. Bijgevolg is er een afstand, de zogenaamde bindingsafstand r_0 , waar de netto attractieve elektrostatische kracht optimaal is (74 pm voor H_2). De energiedaling van het systeem is de reden voor het bestaan van covalente bindingen.

1.2 Definities

1. Enkelvoudige en meervoudige covalente bindingen

Een *enkelvoudige* covalente binding bestaat aldus uit een gemeenschappelijk gedeeld elektronenpaar (bv. Cl_2). Een *meervoudige* (dubbele, driedubbele) covalente binding bestaat uit meerdere (2 of 3) gemeenschappelijk gedeelde elektronenparen (bv. N_2). De weergave van de bindingstoestand in dergelijke covalente verbindingen via de symbolen van de elementen, omringd door de valentie-elektronen, worden *Lewisstructuren* genoemd.

2. Formele lading

De formele lading (FL) van een atoom in een molecule is de resterende lading in vergelijking met het geïsoleerd (vrij) atoom in de grondtoestand bekomen na het *gelijkmatig verdelen* van de elektronen uit elke binding over de atomen in de molecule die de binding aangaan. Hierbij houdt men geen rekening met de elektronegativiteit EN. In formulevorm is dit:

$$FL = V - N - \frac{B}{2}$$

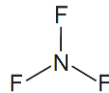
Hierbij zijn V het aantal valentie-elektronen voor van een geïsoleerd atoom in de grondtoestand, N en B respectievelijk het aantal niet-bindende en bindende valentie-elektronen van het atoom in een molecule. De bepaling van het aantal niet-bindende en het aantal bindende valentie-elektronen, alsook het bepalen van de FL van een atoom wordt uitgewerkt in volgend item.

3. Lewisnotatie

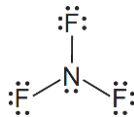
De vorming van covalente bindingen wordt door Lewis verklaard door het streven van elk atoom naar de edelgasconfiguratie via het gemeenschappelijk delen van elektronenparen. Men spreekt van een bindend elektronenpaar (bonding pair) wanneer het elektronenpaar gedeeld

- Stap 4: Plaats de atomen in de juiste configuratie en teken het nodige aantal bindingen. Plaats het atoom met de *laagste* elektronegativiteit centraal en positioneer de andere atomen er rond. De reden waarom het atoom met de laagste EN centraal geplaatst wordt is omdat deze het meeste aantal elektronen nodig heeft om de octetstructuur te bereiken. De EN van N is 3.0, die van F is 4.0. Stikstof staat dus centraal. Wanneer meerdere atomen centraal staan is bijkomende kennis nodig.

GROEP	VALENTIE- e^-	BINDINGEN	NIET -BINDENDE e^- -paren	VOORBEELD
4A	4	4	0	CH ₄
5A	5	3	1	NH ₃
6A	6	2	2	H ₂ O
7A	7	1	3	HF
8A	8	0	4	Ne



- Stap 5: Plaats het aantal niet-bindende elektronen (20), rekening houdend met de octetregel.



- Stap 6: Indien er meerdere structuren mogelijk zijn afgaande op bovenstaand stappenplan, dient men te bepalen welke structuur de correcte is. Hiervoor maakt men gebruik van formele ladingen. ‘Elimineer’ deze structuur waar twee naburige atomen hetzelfde teken van formele lading dragen. Gelijkaardige ladingen stoten elkaar immers af.

Voorbeeld: Bepaal de FL van het atoom N in de molecule NF₃.

$$FL(N) = 5 - 2 - 6/2 = 0$$

Aantal valentie-elektronen in een geïsoleerd atoom N = 5 ([He]2s²,2p³)

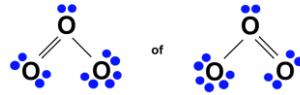
Aantal niet-bindende valentie-elektronen van het atoom N in de molecule NF₃ = 2

Aantal bindende valentie-elektronen van het atoom N in de molecule NF₃ = 6

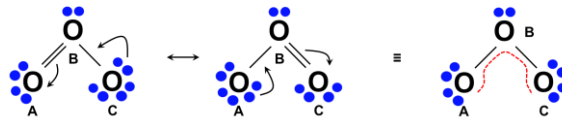
Aangezien de Lewisnotatie een kwalitatieve notatie is, valt het te verklaren dat er uitzonderingen bestaan op deze regel. In deze cursus wordt er niet verwacht de Lewisnotatie van uitzonderingen te kunnen opstellen.

4. Resonantie

Soms wordt de eigenschap van een bestanddeel niet adequaat weergegeven door 1 lewisstructuur. Voor ozon zouden we verwachten, afgaande op de structuur, dat het ene O atoom dichter gebonden is dan het andere.



Experimenteel stelt men echter vast dat beide O atomen op dezelfde afstand verwijderd zijn van het centrale O-atoom en dat de bindingssterkte ergens ligt tussen een enkelvoudige en dubbele binding. In dit geval zegt men dat de eigenlijke O₃ molecule een "resonantiehybride" (mengvorm) is tussen de twee mogelijke resonantievormen:



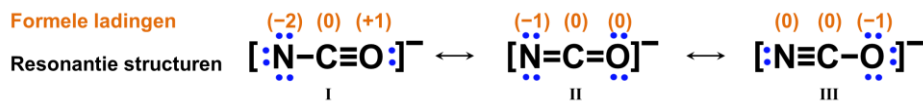
Daarin zijn dus beide O-O bindingen gelijk of even sterk en heeft elk eindstandig O atoom in feite een FL van $-\frac{1}{2}$ (en het centrale O-atoom een FL = +1).

In sommige resonantiehybriden zijn niet alle vormen equivalent. Sommige resonantievormen zijn stabiel(er) (hebben een lagere energie-inhoud) dan andere, en hebben dus een groter aandeel in de uiteindelijke hybride vorm. Voor de evaluatie van de mogelijke resonantievormen nemen we de volgende regels in acht:

- Resonantievormen verschillen van elkaar alleen in plaatsing van de elektronen, niet in plaatsing van de atomen!
- Twee naburige atomen mogen nooit hetzelfde teken in FL hebben.
- De belangrijkste resonantievormen zijn deze met:
 - het kleinste aantal FL
 - de laagste waarde van de FL.
- Meestal zijn deze vormen belangrijkst met het grootste aantal gedeelde elektronenparen.
- In de belangrijkste resonantievormen is de verdeling van de formele ladingen in overeenstemming met de elektronegativiteit.

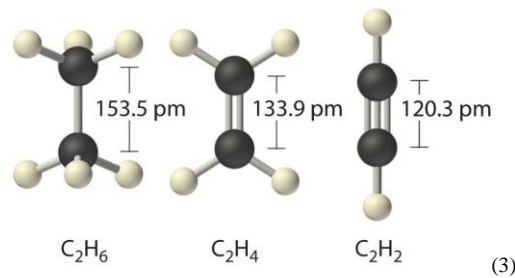
In het geval van NCO, kunnen drie resonantiestructuren bekomen worden. De selectie van de belangrijkste resonantiestructuur kan op basis van de formele ladingen. Structuur I wordt geëlimineerd doordat de grote FL en de aanwezigheid van een positieve FL op de O.

Structuur II en III hebben dezelfde FL, maar aangezien structuur III een negatieve lading heeft op de O is dit de belangrijkste resonantiestructuur.



5. Bindingsorde

De bindingsorde is het aantal elektronenparen dat gedeeld wordt door twee gebonden atomen. De bindingsorde voor bijvoorbeeld H₂ is bijgevolg één, voor N₂ drie, enz.



6. Sigma en Pi-bindingen

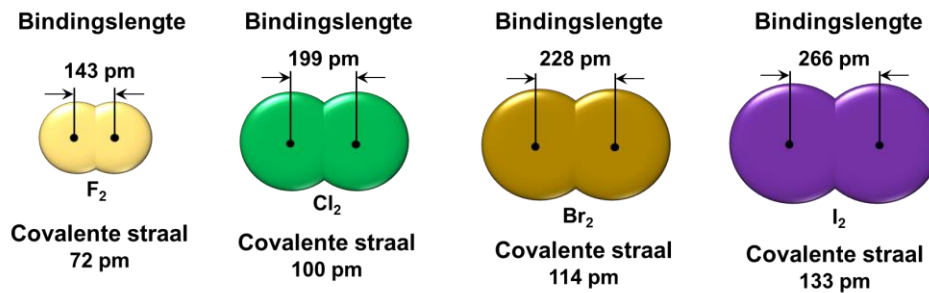
Sigma-bindingen (σ) zijn covalente bindingen waarbij atoomorbitalen gelegen volgens de bindingsas elkaar overlappen. Pi-bindingen (π) zijn covalente bindingen waarbij atoomorbitalen gelegen loodrecht op de bindingsas elkaar overlappen.

7. Bindingslengte r_0

De bindingsafstand r_0 is de afstand tussen de kernen van twee gebonden atomen waar de netto attractieve kracht maximaal is. In onderstaande tabel wordt de bindingsafstand voor verschillende covalente bindingen weergegeven.

Bond	Energy	Length	Bond	Energy	Length	Bond	Energy	Length	Bond	Energy	Length
Single Bonds											
H—H	432	74	N—H	391	101	Si—H	323	148	S—H	347	134
H—F	565	92	N—N	160	146	Si—Si	226	234	S—S	266	204
H—Cl	427	127	N—P	209	177	Si—O	368	161	S—F	327	158
H—Br	363	141	N—O	201	144	Si—S	226	210	S—Cl	271	201
H—I	295	161	N—F	272	139	Si—F	565	156	S—Br	218	225
			N—Cl	200	191	Si—Cl	381	204	S—I	~170	234
C—H	413	109	N—Br	243	214	Si—Br	310	216			
C—C	347	154	N—I	159	222	Si—I	234	240	F—F	159	143
C—Si	301	186							F—Cl	193	166
C—N	305	147	O—H	467	96	P—H	320	142	F—Br	212	178
C—O	358	143	O—P	351	160	P—Si	213	227	F—I	263	187
C—P	264	187	O—O	204	148	P—P	200	221	Cl—Cl	243	199
C—S	259	181	O—S	265	151	P—F	490	156	Cl—Br	215	214
C—F	453	133	O—F	190	142	P—Cl	331	204	Cl—I	208	243
C—Cl	339	177	O—Cl	203	164	P—Br	272	222	Br—Br	193	228
C—Br	276	194	O—Br	234	172	P—I	184	246	Br—I	175	248
C—I	216	213	O—I	234	194				I—I	151	266
Multiple Bonds											
C=C	614	134	N=N	418	122	C≡C	839	121	N≡N	945	110
C=N	615	127	N=O	607	120	C≡N	891	115	N=O	631	106
C=O	745	123	O ₂	498	121	C=O	1070	113			
			(799 in CO ₂)								

Bemerk dat de bindingslengte van een gelijkaardige serie covalente bindingen (bv. groep 7A) evenredig is met de grootte van de atomen.

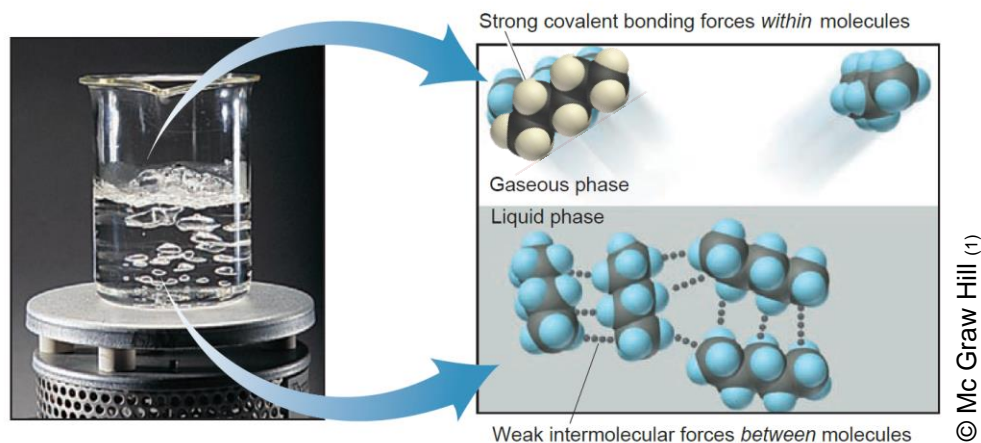


8. Bindingsenergie

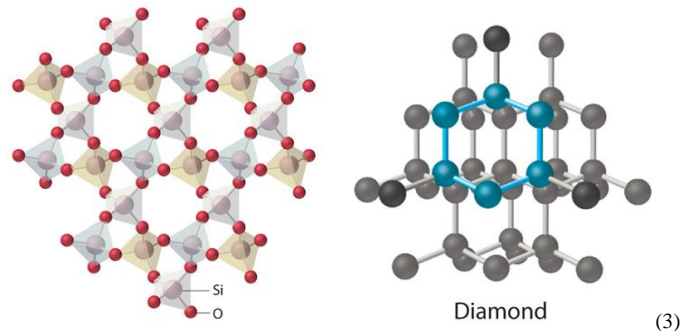
De bindingsenergie is de energie nodig (exotherm proces) om de binding tussen twee atomen te doorbreken en om te zetten tot afzonderlijke atomen. Meestal zal volgende redenering opgaan: hoe kleiner de bindingsafstand, hoe groter de bindingsenergie.

1.3 Eigenschappen

Op basis van de bindingsenergieën ($\sim 200\text{--}500 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) verwachten we dat covalente bindingen behoorlijk sterk zijn. Toch moeten we vaststellen dat een aantal fysische eigenschappen dit op het eerste zicht tegenspreken. Veel moleculen zijn gassen (H_2 , N_2 , O_2 , Cl_2 , CH_4 , NH_3), vloeistoffen (H_2O , benzeen) of laag smeltende vaste stoffen (zwavel). Waarom smelten en koken deze covalente moleculen dan zo snel? Voor het antwoord op voorgaande vraag moeten we een onderscheid maken tussen de *sterke covalente bindingen* enerzijds en *zwakke intermoleculaire krachten* tussen de moleculen. Het zijn immers deze laatste zwakke krachten die aan de oorzaak liggen van de fysische eigenschappen van covalente bindingen.



Neem als voorbeeld pentaan met een kookpunt van 36°C . De zwakke intermoleculaire krachten, in dit geval enkel London-interacties, aanwezig in de vloeistoffase worden relatief snel verbroken terwijl de covalente bindingen behouden blijven in gasfase. Wanneer geen individuele moleculen gevormd worden maar een 3D-netwerk van covalente bindingen zoals in kwarts (SiO_2) of diamant (C_n), verkrijgt men veel hogere smelt- en kookpunten. Het smeltpunt van kwarts ligt bijvoorbeeld op 1550°C en dat van diamant op 3550°C .



Tevens zijn covalente verbindingen slechte geleiders (zelfs in gesmolten of opgeloste toestand) gezien geen geladen ionen noch gelocaliseerde elektronen aangetroffen worden. Dit in tegenstelling met ionaire en metallische verbindingen.

Opmerking: Spectroscopische Techniek die van deze sterke bindingen gebruik maakt: IR-spectroscopie (zie cursus Instrumentele analyse indien van toepassing).

2. Types

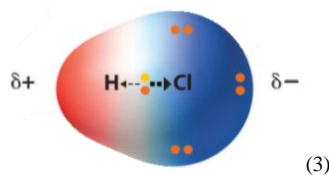
2.1 Zuiver covalente binding – identieke atomen

Wanneer twee identieke niet-metalen met elkaar reageren worden de gemeenschappelijke elektronen netjes *evenredig* verdeeld. Enkele voorbeelden zijn H₂, Cl₂, Br₂.



2.2 Polaire covalente binding – niet-identieke atomen

Wanneer twee niet-identieke niet-metalen met elkaar reageren vindt er een delokalisatie van de gemeenschappelijke elektronen plaats. Dit geeft bijgevolg aanleiding tot *polarisatie* en dus een polaire covalente binding. De oorzaak van de delokalisatie ligt aan een verschil in *elektronegativiteit*.

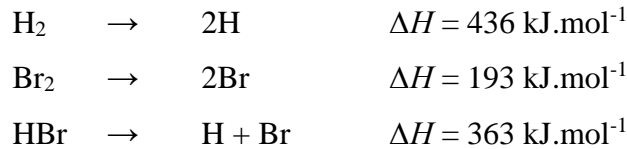


1. Elektronegativiteit (EN)

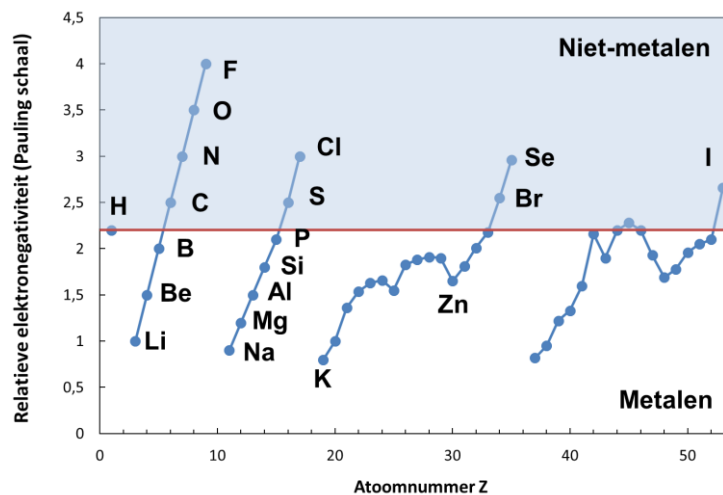
De **elektronegativiteit** (EN) is een maat voor de mogelijkheid van een atoom om in een molecule een elektron naar zich toe te trekken. Dus hoe elektronegatiever het atoom, hoe sterker het atoom aan de gemeenschappelijke elektronen trekt. Het begrip elektronegativiteit is bruikbaar, maar de waarde is onmogelijk exact te bepalen. Bovendien kan de elektronegativiteit wijzigen o.i.v. andere atomen die aan het bewuste atoom gebonden zijn. Verschillende (arbitraire) methoden werden voorgesteld om elektronegativiteitsschalen op te stellen. Twee ervan zijn:

- De methode van Mulliken: $EN = (IE+EA)/2$
- De methode van Pauling (gebaseerd op de bindingsenergieën)

De methode van Pauling is gebaseerd op het feit dat een polaire covalente binding sterker is dan verwacht op basis van een evenredige deling van het gemeenschappelijk elektronenpaar. Dit verschil in verwachte en experimentele bindingsenergie is dan een maat voor het verschil in elektronegativiteit. Nemen we als voorbeeld HBr.



In het geval van een zuivere covalente binding wordt voor HBr een bindingsenergie verwacht die het gemiddelde is tussen deze van H₂ en Br₂: $\Delta H = (436 + 193)/2 = 314,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. De extra stabiliteit ($363 - 314 = 49 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) is te wijten aan het partieel ionair karakter dat een gevolg is van het verschil in *EN* tussen H en Br. Dit verschil stelt dus de energie voor die nodig is om de partiële ladingen δ^+ en δ^- uit mekaar te halen. Op basis van dergelijke berekeningen komt men tot een arbitraire elektronegativiteitsschaal zoals voorgesteld in onderstaande Figuur. Het verschil tussen metalen en niet-metalen ligt op de fictieve grens van 2,2.



Trends in EN (te vergelijken met deze in EA)

- EN stijgt in periode van links naar rechts
- EN daalt in een groep van boven naar onder

Het **verschil in EN** bepaalt het type binding: Naarmate het verschil in EN toeneemt stijgt het ionair karakter en daalt het covalent karakter. Wanneer $\Delta EN > 1,6$ spreekt men per definitie van een ionaire binding. Wanneer $\Delta EN < 1,6$ (en $\neq 0$) heeft men te maken met een polaire covalente binding (hoe groter ΔEN , hoe meer polarisatie de covalente binding heeft).

HX	Bindingsenergie $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	EN(X)	EN(H)	Dipoolmoment (D)
HF	563	4,0	2,2	1,91
HCl	432	3,0	2,2	1,03
HBr	363	2,8	2,2	0,78
HI	295	2,5	2,2	0,38

2. Polarisatie – dipoolmoment

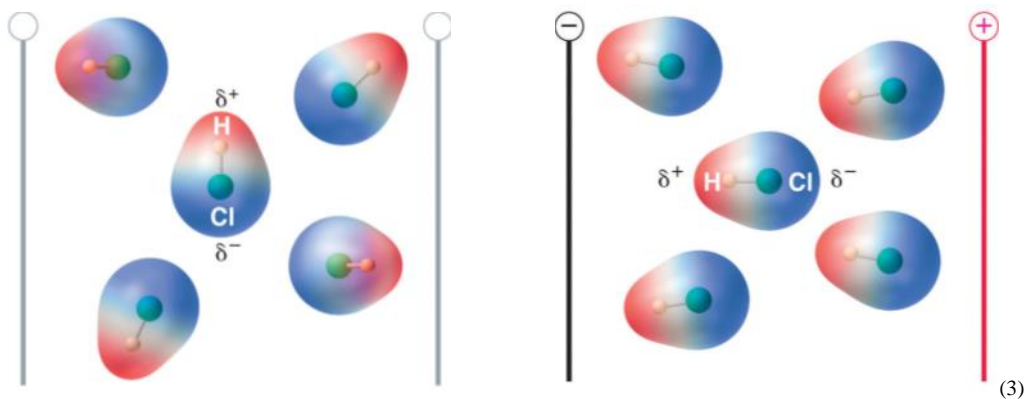
Door het verschil in EN tussen de twee atomen wordt een delocalisatie van het gemeenschappelijk elektronenpaar richting het atoom met de hoogste EN verkregen. Deze niet symmetrische elektronendichtheid tussen de twee kernen geeft de binding een polair karakter. Hoe groter het verschil in de neiging om elektronen aan te trekken, des te meer polair de binding is. Polarisatie wordt steeds weergegeven aan de hand van een δ^+ en δ^- aanduiding voor het atoom met de laagste EN respectievelijk hoogste EN. Voor HCl geeft dit:



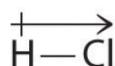
De polariteit wordt gekwantiseerd aan de hand van een dipoolmoment, voorgesteld door de griekse letter μ . Het dipoolmoment wordt gedefinieerd als het product van de partiële lading Q op de gebonden atomen met de afstand tussen de partiële ladingen:

$$\mu = Q * r$$

waarbij Q wordt uitgedrukt in Coulomb en r in meter. De eenheid voor dipoolmomenten is de Debye: $1D = 3,34 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$. Het dipoolmoment van een polaire diatomische molecule (bv. HCl) kan bepaald worden door middel van een experiment. Polaire moleculen richten zich in een elektrostatisch veld met hun negatieve kant naar de positieve plaat toe en omgekeerd. Bijgevolg zal de hoeveelheid lading, die de platen van een condensator houden, beïnvloed worden. Uit dergelijke metingen kan men bijgevolg het dipoolmoment gaan afleiden.

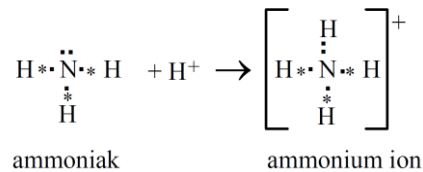


Naast de grootte van het dipoolmoment, kan tevens de richting van bepaald worden. Per conventie wordt een dipoolmoment van de positieve naar de negatieve lading getekend. In het voorbeeld van HCl geeft dit:



2.3 Coördinatief covalente binding

In sommige covalente bindingen is het gemeenschappelijk elektronenpaar afkomstig van één en hetzelfde element.



In het ammonium ion is één van de gemeenschappelijk gedeelde elektronenparen afkomstig van N alleen. Een dergelijke covalente binding wordt soms een coördinatief (of datief) covalente binding genoemd, maar is in wezen niet te onderscheiden van een gewone covalente binding.


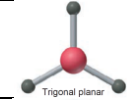
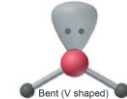
3. Moleculaire geometrie

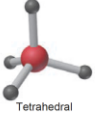


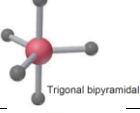
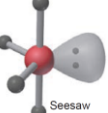
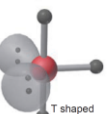

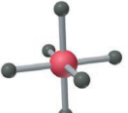
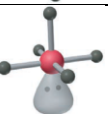
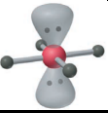
3.1 Lewis gecombineerd met de VSEPR – theorie

Met behulp van de Lewisnotatie en de *valentie-schaal-elektronen-paar-repulsie* theorie (VSEPR) kan de geometrie van een molecule bepaald worden. De moleculaire geometrie rond een centraal atoom **A** wordt bepaald door zowel de bindende elektronenparen **B** als de niet-bindende elektronenparen **E**. Beide types elektronenparen nemen in de ruimte immers een plaats in. Aangezien elektronenparen liefst zo ver mogelijk uit elkaar staan (repulsie), zullen deze de moleculaire geometrie bepalen. Het komt er dus op aan het aantal bindende en niet-bindende elektronenparen van het centraal element A te bepalen, resulterend in een AB_mE_n geometrie.

Toepassen van onderstaand stappenplan resulteert in de geometrie van de beschouwde molecule. Beschouwen een centraal atoom (**A**) omringd door andere atomen.

- Stap 1: Bepaal de lewisnotatie.
- Stap 2: Bepaal de geometrie AB_mE_n .
- Stap 3: Selecteer de geometrie uit onderstaande tabel

# e ⁻ -paren	AB_mE_n	Geometrie	3D	Hoek	Voorbeeld
2	AB_2	Lineair		180°	BeCl_2 , CO_2
3	AB_3	Trigonaal planair		120°	BF_3 *
	AB_2E_1	Gebogen		B-A-B <120°	SnCl_2

4	AB ₄	Tetraëder	 Tetrahedral	109.5°	CH ₄
	AB ₃ E ₁	Trigonaal piramidaal	 Trigonal pyramidal	B-A-B <109.5°	NH ₃
	AB ₂ E ₂	Gebogen	 Bent	B-A-B <109.5°	H ₂ O
5	AB ₅	Trigonaal bipiramidaal	 Trigonal bipyramidal	90° en 120°	PCl ₅
	AB ₄ E ₁	Onregelmatige tetraëder	 Seesaw	B-A-B <90° en <120°	SF ₄
	AB ₃ E ₂	T-vorm	 T shaped	B-A-B <90° en <120°	BrF ₃
	AB ₂ E ₃	Lineair	 Linear	B-A-B 180°	XeF ₂
6	AB ₆	Octaëder		90°	SF ₆
	AB ₅ E ₁	Vierkant piramidaal		<90°	BrF ₅
	AB ₄ E ₂	Vierkant planair		90°	IF ₄

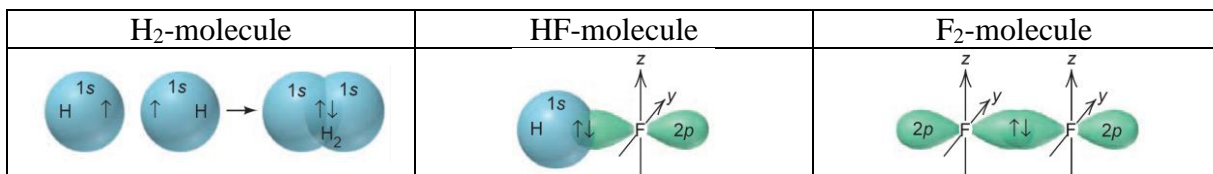
Opmerkingen:

- Moleculen gemarkeerd met een * vormen een uitzondering op de standaard Lewisnotatie.
- Dit concept kan uitgebreid worden tot moleculen of ionen met *dubbele (meervoudige)* bindingen. Daartoe wordt de meervoudige binding als een eenheid beschouwd. Bv. H-C≡N en O=C=O zijn lineair.
- *Effect van niet-bindende elektronenparen (E) op de moleculaire geometrie.* In het geval één of meerdere elektronenparen op het centraal atoom A staan ingepland stelt de VSEPR-theorie dat een niet bindend paar (E) meer ruimte inneemt dan een bindend paar (B) zodat de repulsie tussen de elektronenparen toeneemt in de-volgorde: BB<BE<EE. Dit heeft voor gevolg dat de hoeken tussen bindende atomen lichtjes wijzigen.

3.2 Valentie-bindingstheorie (VB)

Volgens het basisprincipe van de VB-theorie wordt een covalente binding opgevat als de overlap van atoomorbitalen (AO) waarbij elk atoom een elektron gemeenschappelijk stelt. Hierbij worden onderstaande basisregels vooropgesteld:

- Ieder van de bindende atomen **behoud** zijn **eigen AO** (al dan niet gehybridiseerd). Het gemeenschappelijk elektronenpaar in de overlappende AO wordt gedeeld.
- **Tegengestelde spin** van het gemeenschappelijk elektronenpaar.
- **Maximale overlap** van de betrokken orbitalen. Bij H_2 is de overlap van $1s^1$ -AO in alle richtingen mogelijk. Bij HF en F_2 is er slechts één richting toepasselijk voor een maximale overlap van de AO, resulterend in de sterkste binding. Bemerkt dat het hier telkens om σ -bindingen gaat, gezien de participerende AO volgens de bindingsas liggen.

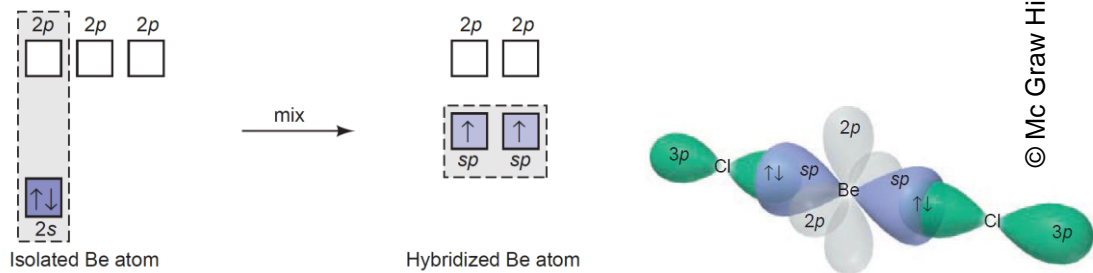


- **Hybridisatie van AO** van het centrale atoom. Nemen we als voorbeeld CH_4 . De $1s$ orbitalen van de 4 H atomen dienen te overlappen met 4 orbitalen van het centrale C atoom. Een probleem hierbij is echter dat de bindingen rond C in CH_4 tetraëdrisch gericht zijn (zie VSEPR), terwijl de in aanmerking komende orbitalen van C in de grondtoestand ($2s$: bolsymmetrisch, $2p$: drie orbitalen loodrecht op mekaar) daar niet aan beantwoorden. Een oplossing daarvoor kan gevonden worden door de bestaande AO horende bij het *ATOOM* (bv. één s en drie p van C) te mixen tot nieuwe AO, zogenaamde **gehybridiseerde AO** (bv. vier sp^3 orbitalen van C). Dit zijn nieuwe gelijkwaardige (in vorm én energie) *ATOOM*-orbitalen bekomen door combinatie van oorspronkelijk verschillende *ATOOM*-orbitalen (in vorm én energie). Afhankelijk van de vorm van de moleculen (VSEPR) kan een bepaalde hybridisatie noodzakelijk zijn. Een compleet overzicht van alle mogelijke hybridisaties wordt hieronder besproken.

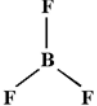
Samenstellende atoomorbitalen	Hybride orbitalen	geometrie	Voorbeelden
s, p_x	sp	Lineair	$BeCl_2$
s, p_x, p_y	sp^2	Trigonaal planair	BF_3
s, p_x, p_y, p_z	sp^3	Tetraëdrisch	CH_4
$d_{z^2}, s, p_x, p_y, p_z$	dsp^3 of sp^3d	Trigonaal bipiramidaal	PF_5
$d_{z^2}, d_{x^2-y^2}, s, p_x, p_y, p_z$	d^2sp^3 of sp^3d^2	Octaëdrisch	SF_6

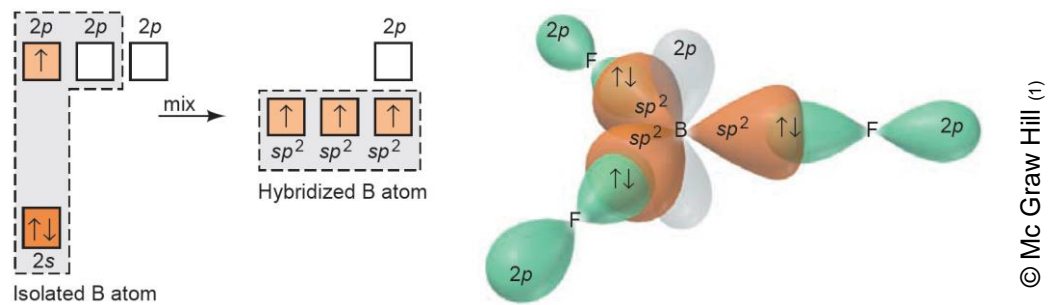
1. sp hybridisatie – BeCl_2

Lewis : $\text{Cl}-\text{Be}-\text{Cl}$ VSEPR : AB_2 – lineair (180°)



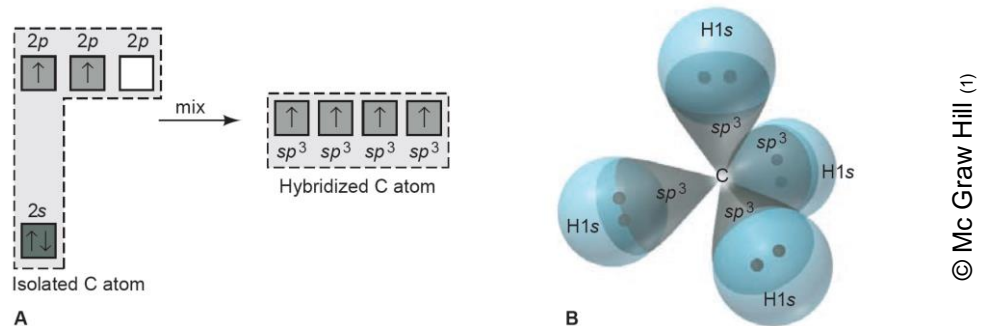
2. sp^2 hybridisatie – BF_3

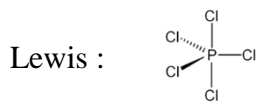
Lewis :  VSEPR : AB_3 – trigonaal planair (120°)



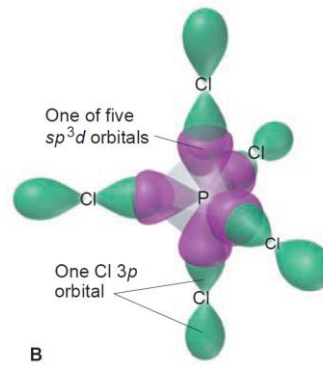
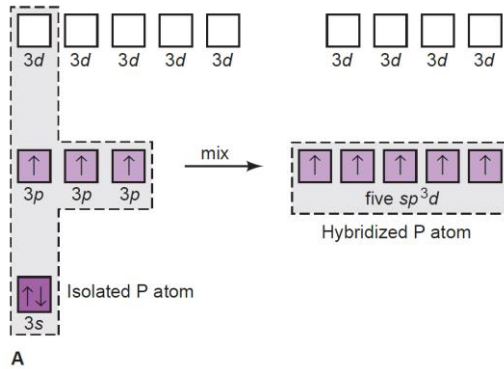
3. sp^3 hybridisatie – CH_4

Lewis :  VSEPR : AB_4 – tetraëder (109.5°)

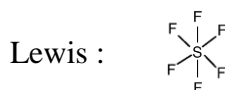


4. sp^3d hybridisatie – PCl_5 

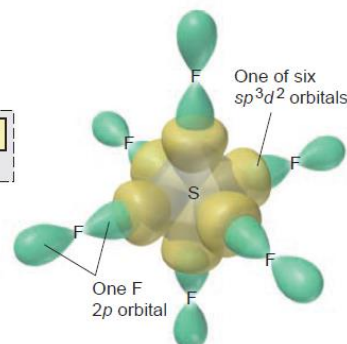
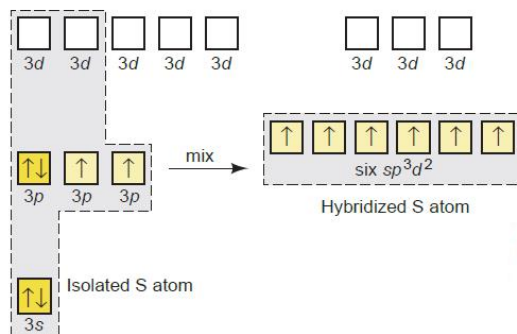
VSEPR : AB_5 – trigonaal bipiramidaal (120° en 90°)



© Mc Graw Hill (1)

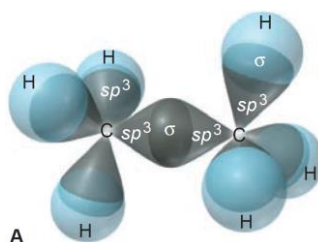
5. sp^3d^2 hybridisatie – SF_6 

VSEPR : AB_6 – octaëdrisch (90°)



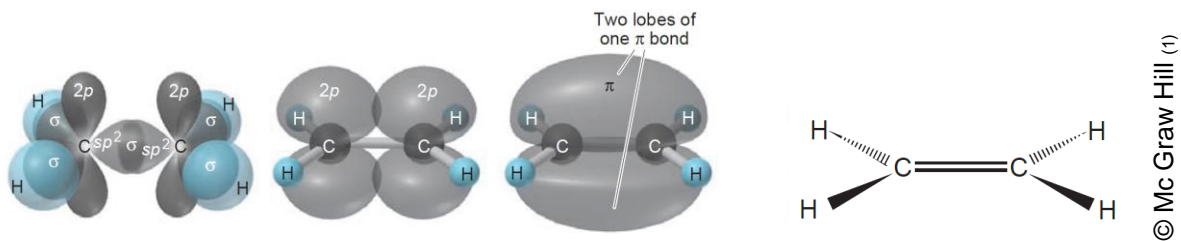
© Mc Graw Hill (1)

Wanneer meerdere centrale atomen aanwezig zijn, dient voor elk centraal atoom de geometrie en indien nodig hybridisatie uitgevoerd te worden. Ethaan (C_2H_6) bevat bijvoorbeeld twee C-atomen omgeven door andere atomen. Ieder C-atoom heeft vier bindingspartners rond zich. Hierdoor zal per C-atoom een sp^3 -hybridisatie nodig zijn. De covalente bindingen tussen C en H zijn een gevolg van de overlap tussen een $1s$ -AO van H en een gehybridiseerd sp^3 -AO van C. De covalente binding tussen de twee C'en is een overlap tussen een twee sp^3 gehybridiseerde AO, van elk C-atoom één. Bemerkt dat het hier telkens over σ -bindingen gaat.



© Mc Graw Hill (1)

Etheen (C_2H_4) bevat niet alleen twee C-atomen, maar heeft bovendien een dubbele binding. Uitgaande van de Lewisnotatie en de VSEPR-theorie, heeft ieder C-atoom een trigonaal planaire geometrie. Om drie gelijkwaardige bindingen te realiseren is bijgevolg een sp^2 -hybridisatie noodzakelijk van beide C-atomen. De covalente bindingen tussen C en H zijn een gevolg van de overlap tussen een $1s$ -AO van H en een gehybridiseerd sp^2 -AO van C. De σ -binding tussen de twee C'en is een overlap tussen een twee sp^2 gehybridiseerde AO, van elk C-atoom één. De π -binding is het gevolg van de overlap tussen twee p-AO (dus niet gehybridiseerd), van elk C-atoom één.



3.3 MO-theorie

M.b.v. de valentiebindingstheorie (en VSEPR) is het mogelijk om zeer makkelijk de moleculaire vorm van moleculen te gaan visualiseren. Desondanks is het op het gebied van achterliggende betekenis weinig verrijkend. Er is o.a. geen verklaring voor de magnetische en spectrale eigenschappen van moleculen. Om deze reden werd een derde, meer complexe theorie bedacht: de molecuulorbitaaltheorie (MO-theorie).

Merk ook op dat tot hertoe enkel en alleen gesproken werd over AO, karakteristiek aan een atoom! In de VB-theorie konden meerdere AO binnenin een atoom combineren tot zogenaamde hybride-AO. Een covalente binding was bij de VB-theorie het gevolg van de overlap van AO van 2 verschillende atomen. M.a.w. zowel de orbitalen als elektronen waren gelokaliseerd (horend bij 1 welbepaald atoom)!

De MO-theorie stapt af van dit gegeven. Bij de MO-theorie wordt verondersteld dat elektronen in moleculen **orbitalen** bezetten **die zich over de gehele molecule uitstrekken**: de zogenaamde molecuulorbitalen. De MO-theorie is een kwantummechanische theorie die sterke gelijkenissen vertoont met de AO-theorie. Deze theorie levert als resultaat verschillende MO's elk met een specifieke energie. De **elektronische grondtoestand van een molecule** wordt bekomen door de beschikbare valentie-elektronen toe te kennen aan de MO met de laagste energie, met de beperking dat aan het Pauli-verbod dient voldaan te zijn. Het

grote verschil is dat MO elektronen bevatten die niet gebonden zijn aan één atoom, maar zich over de molecule kunnen verspreiden.

Een exacte kwantummechanische oplossing voor de bepaling van de MO is onmogelijk. Alleen via benaderingsmethoden kan men tot een oplossing komen. Men neemt aan dat een goede benadering voor de MO in de ganse ruimte bekomen wordt door een **lineaire combinatie van AO (LCAO)** te nemen samenhangend met *ieder atoom in de molecule*.

$$\psi = c_1\varphi_1 \pm c_2\varphi_2 \pm c_3\varphi_3 \pm c_4\varphi_4 \pm \dots \pm c_n\varphi_n \quad \text{met } \psi = \text{MO en } \varphi = \text{AO}$$

Ieder n^{de} AO heeft een aandeel c_n in het geconstrueerde MO

Het gaat hier weliswaar enkel over de golffunctie in de valentieschaal van atomen!

Bij het **opstellen van MO** als LCAO wordt handig gebruikt gemaakt van onderstaande regels:

- Het aantal MO = het aantal gecombineerde AO.
- Sommige AO kunnen, omwille van symmetrieredenen, onderling niet gecombineerd worden.
- Alleen AO van \pm vergelijkbare energie geven aanleiding tot effectieve overlap.
- Bij combinatie van n AO bekomen we n MO, elk met een verschillende energie. Bij combinatie van bv. twee AO bekomen we aldus één met lagere energie (het bindend MO) en één met hogere energie (het anti-bindend MO).
- In de elektronische grondtoestand bezetten de elektronen de MO met de laagste energie.
- In elk MO kunnen 2 elektronen geplaatst worden met antiparallelle spin (Pauli-verbod).
- Voor MO met gelijke energie geldt de regel van Hund: eerst een elektron met parallelle spin in elk van de orbitalen vooraleer tot paring over te gaan.

Men maakt in deze theorie een onderscheidt tussen:

- **Bindende MO** = LCAO waarbij de elektronendensiteit tussen de 2 kernen stijgt
- **Anti-bindende MO** = LCAO waarbij de elektronendensiteit tussen de 2 kernen daalt
- **Niet bindende MO** = AO, is geen combinatie van AO!

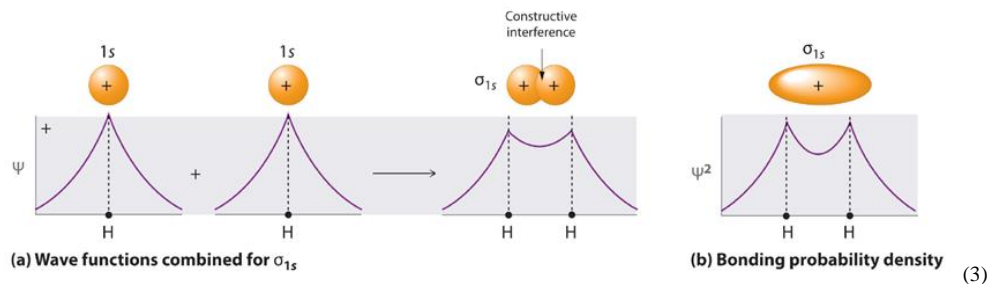
1. Homonucleaire moleculen: MO met enkel s-AO

Een H_2 -molecule, bestaande uit twee H-atomen (veronderstel H_A en H_B) met elk 1 valentie-AO, zal 2 MO genereren. De golf functie van elk MO kan geschreven worden als een LCAO, zijnde de valentie-AO van alle aanwezige atomen. Dit levert:

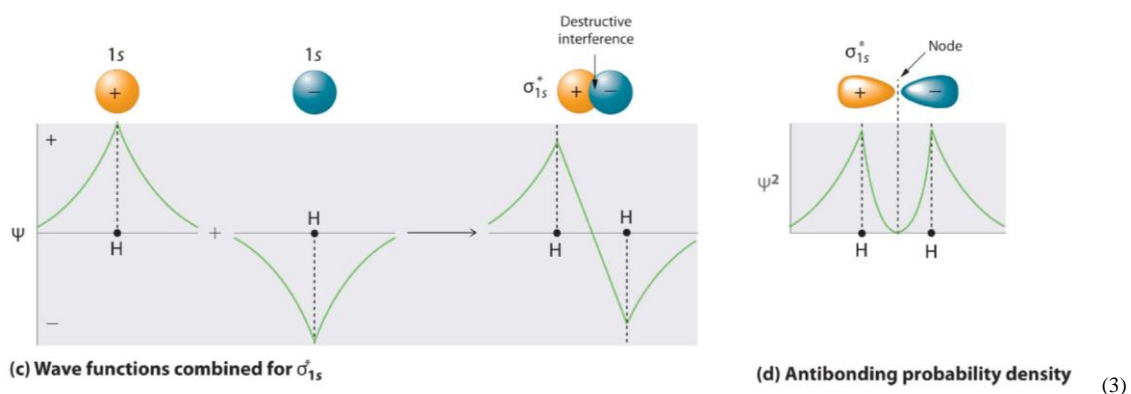
$$\psi_1 = c_1 \psi_{1s_A} + c_2 \psi_{1s_B} \quad \text{in fase, constructief}$$

$$\psi_2 = c_1' \psi_{1s_A} - c_2' \psi_{1s_B} \quad \text{uit fase, destructief}$$

De *visualisatie* van de nieuwe orbitalen gebeurt op analoge wijze als de visualisatie van AO. De golf functie van het MO wordt gekwadrateerd, waarna de probabilmiteit om de elektronen aan te treffen ingesteld wordt op 90%. Voor het MO ψ_1 wordt (i) een verhoging van de elektronendensiteit tussen de twee kernen waargenomen en (ii) gaat het over een de combinatie van AO gelegen volgens de bindingsas resulterend in een **bindend σ_{1s} -MO**.



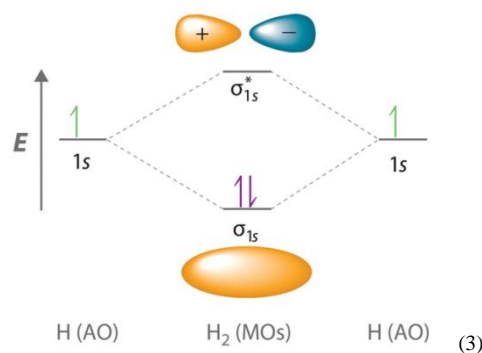
Voor het MO ψ_2 wordt (i) een verlaging van de elektronendensiteit tussen de twee kernen waargenomen en (ii) gaat het over een de combinatie van AO gelegen volgens de bindingsas resulterend in een **anti-bindend σ_{1s}^* -MO**.



In het algemeen en uitgaande van deze LCAO benaderingsmethode, leveren kwantummechanische berekeningen aan moleculen (met bv. aanvankelijk vooropgestelde geometrie en afstand tussen atomen als input) als belangrijke resultaten (i) het aandeel c_i van elk atoomorbitaal in het MO en (ii) de energietoestand van elk MO. Eens dit gekend kan een

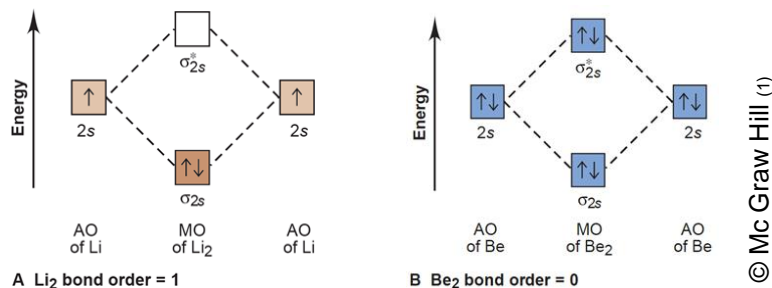
zogenaamd **MO-schema** opgesteld worden. Bemerkt dat intuïtief de energetische ligging t.o.v. elkaar voor vele MO ingeschat kan worden.

Het MO-schema van een H_2 -molecule wordt weergegeven in onderstaande figuur. Het σ_{1s} -MO vertoont een lagere energieligging dan de energie van de twee H-atomen, gezien de elektronen in dit orbitaal simultaan interageren met beide kernen. Het σ_{1s} -MO wordt dus *gestabiliseerd*. Dit in tegenstelling tot het σ_{1s}^* -MO waar beide elektronen slechts met één kern interageren. Hierdoor ligt het σ_{1s}^* -MO hoger in energie dan de energie van de afzonderlijke H-atomen. Het σ_{1s}^* -MO wordt bijgevolg gedestabiliseerd.



De **elektronische grondtoestand van een H_2 -molecule** wordt bekomen door de twee beschikbare valentie-elektronen toe te kennen aan σ_{1s} , het MO met de laagste energie waarbij het Pauli-verbod in acht wordt genomen. De **bindingsorde BO** kan bepaald worden met behulp van de formule $BO = \frac{1}{2} [\# e^- \text{ in bindende MO} - \# e^- \text{ in anti-bindende MO}]$. Voor H_2 is de $BO = \frac{1}{2} [2-0] = 1$.

Het MO-schema voor Li_2 en Be_2 toont aan dat Be_2 ($BO = 0$) nooit gedetecteerd werd.

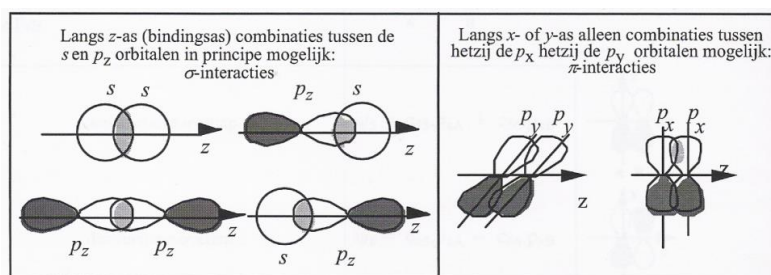


2. Homonucleaire moleculen: MO met s-AO en p-AO

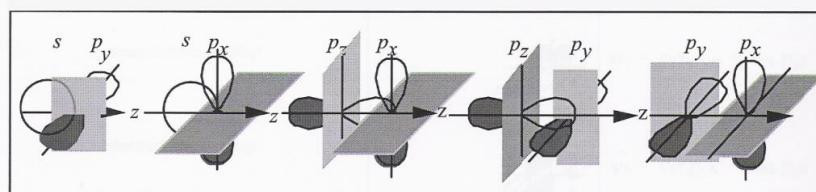
Beide elementen die de binding aangaan beschikken in de valentieschaal over elk 4 orbitalen: $2s$, $2p_z$, $2p_x$ en $2p_y$. Deze 8 AO (2×4) kunnen gecombineerd worden tot in totaal 8 MO. Elk MO zou dan, in eerste instantie, kunnen gedacht worden als een lineaire combinatie van die 8 AO, waarbij het aandeel (c_{ij}) en de aard van de combinatie (additief of subtractief) van elk AO in de verschillende MO verschillend kan zijn, bv.:

$\Psi_1 =$	$c_{11} \cdot \Psi_{2s_A} \pm c_{12} \cdot \Psi_{2s_B}$	$\pm c_{13} \cdot \Psi_{2p_{zA}} \pm c_{14} \cdot \Psi_{2p_{zB}}$	$\pm c_{15} \cdot \Psi_{2p_{xA}} \pm c_{16} \cdot \Psi_{2p_{xB}}$	$\pm c_{17} \cdot \Psi_{2p_{yA}} \pm c_{18} \cdot \Psi_{2p_{yB}}$
$\Psi_2 =$	$c_{21} \cdot \Psi_{2s_A} \pm c_{22} \cdot \Psi_{2s_B}$	$\pm c_{23} \cdot \Psi_{2p_{zA}} \pm c_{24} \cdot \Psi_{2p_{zB}}$	$\pm c_{25} \cdot \Psi_{2p_{xA}} \pm c_{26} \cdot \Psi_{2p_{xB}}$	$\pm c_{27} \cdot \Psi_{2p_{yA}} \pm c_{28} \cdot \Psi_{2p_{yB}}$
$\Psi_3 =$	$c_{31} \cdot \Psi_{2s_A} \pm c_{32} \cdot \Psi_{2s_B}$	$\pm c_{33} \cdot \Psi_{2p_{zA}} \pm c_{34} \cdot \Psi_{2p_{zB}}$	$\pm c_{35} \cdot \Psi_{2p_{xA}} \pm c_{36} \cdot \Psi_{2p_{xB}}$	$\pm c_{37} \cdot \Psi_{2p_{yA}} \pm c_{38} \cdot \Psi_{2p_{yB}}$
$\Psi_4 =$	$c_{41} \cdot \Psi_{2s_A} \pm c_{42} \cdot \Psi_{2s_B}$	$\pm c_{43} \cdot \Psi_{2p_{zA}} \pm c_{44} \cdot \Psi_{2p_{zB}}$	$\pm c_{45} \cdot \Psi_{2p_{xA}} \pm c_{46} \cdot \Psi_{2p_{xB}}$	$\pm c_{47} \cdot \Psi_{2p_{yA}} \pm c_{48} \cdot \Psi_{2p_{yB}}$
$\Psi_5 =$	$c_{51} \cdot \Psi_{2s_A} \pm c_{52} \cdot \Psi_{2s_B}$	$\pm c_{53} \cdot \Psi_{2p_{zA}} \pm c_{54} \cdot \Psi_{2p_{zB}}$	$\pm c_{55} \cdot \Psi_{2p_{xA}} \pm c_{56} \cdot \Psi_{2p_{xB}}$	$\pm c_{57} \cdot \Psi_{2p_{yA}} \pm c_{58} \cdot \Psi_{2p_{yB}}$
$\Psi_6 =$	$c_{61} \cdot \Psi_{2s_A} \pm c_{62} \cdot \Psi_{2s_B}$	$\pm c_{63} \cdot \Psi_{2p_{zA}} \pm c_{64} \cdot \Psi_{2p_{zB}}$	$\pm c_{65} \cdot \Psi_{2p_{xA}} \pm c_{66} \cdot \Psi_{2p_{xB}}$	$\pm c_{67} \cdot \Psi_{2p_{yA}} \pm c_{68} \cdot \Psi_{2p_{yB}}$
$\Psi_7 =$	$c_{71} \cdot \Psi_{2s_A} \pm c_{72} \cdot \Psi_{2s_B}$	$\pm c_{73} \cdot \Psi_{2p_{zA}} \pm c_{74} \cdot \Psi_{2p_{zB}}$	$\pm c_{75} \cdot \Psi_{2p_{xA}} \pm c_{76} \cdot \Psi_{2p_{xB}}$	$\pm c_{77} \cdot \Psi_{2p_{yA}} \pm c_{78} \cdot \Psi_{2p_{yB}}$
$\Psi_8 =$	$c_{81} \cdot \Psi_{2s_A} \pm c_{82} \cdot \Psi_{2s_B}$	$\pm c_{83} \cdot \Psi_{2p_{zA}} \pm c_{84} \cdot \Psi_{2p_{zB}}$	$\pm c_{85} \cdot \Psi_{2p_{xA}} \pm c_{86} \cdot \Psi_{2p_{xB}}$	$\pm c_{87} \cdot \Psi_{2p_{yA}} \pm c_{88} \cdot \Psi_{2p_{yB}}$

Dit is echter niet helemaal correct. Sommige combinaties van AO zijn omwille van symmetrieredenen (zie nodale vlakken of indien van toepassing cursus kwantummechanica) niet toegelaten. Een nodaal vlak is een vlak waar de golffunctie door nul gaat of waar het teken van de golffunctie aan de ene zijde van het vlak tegengesteld is aan dat aan de andere zijde. Indien bijgevolg het nodaal vlak van het ene AO de ruimte, waar het orbitaal van het andere atoom een éénduidig teken heeft, midden doorsnijdt, kunnen beide AO niet met elkaar gecombineerd worden. Stel dat de bindingsas samenvalt met de z-as, dan zijn de mogelijke en onmogelijke combinaties van AO van atoom A en B onderling weergegeven in onderstaande figuur.





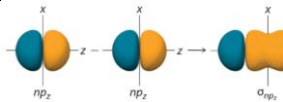
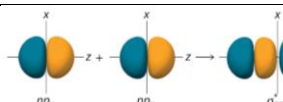
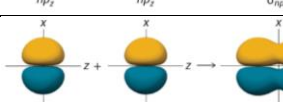
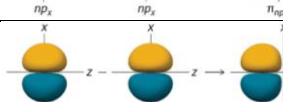
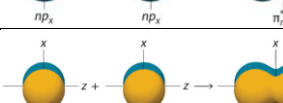
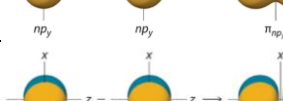
Mogelijke combinaties van AO's tot MO's bij diatomische moleculen



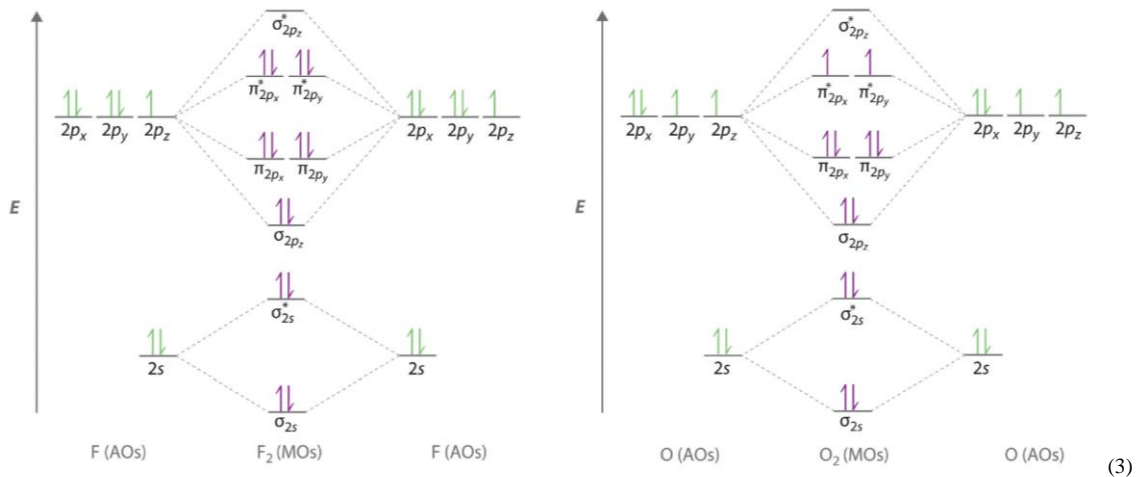
Dit heeft voor gevolg dat de s en p_z orbitalen van atomen A en B onderling kunnen combineren (alle gericht volgens de bindingsas), maar niet met de p_x orbitalen noch met de p_y orbitalen (gericht loodrecht op de bindingsas). De p_x orbitalen kunnen, net als de p_y orbitalen onderling combineren.

a. Voor de elementen F en O – geen s,p mix

Voor deze twee elementen is het energieverval tussen 2s en 2p orbitalen vrij groot. Dit aangezien F en O atomen een relatief kleine radius vertonen en p-AO meer dan half gevuld zijn. Hierdoor stijgt de repulsie waardoor de energie gecorreleerd aan de p-AO stijgt, resulterend in een groot energieverval tussen s en p-AO. Alhoewel de combinatie van het 2s orbitaal van atoom A met het $2p_z$ orbitaal van atoom B qua symmetrie toegestaan is, heeft dit te groot verschil in energie voor gevolg dat deze overlap nagenoeg niet meer effectief is. Dit heeft voor gevolg dat bij F_2 en O_2 elk MO langs de z-as bij benadering kan beschouwd worden als een combinatie van slechts 2 AO, hetzij een combinatie van de s-orbitalen, hetzij van de p_z -orbitalen.

$\Psi_1 = c_{11} \cdot \Psi_{2s_A} + c_{12} \cdot \Psi_{2s_B} = \sigma_s$		Constructief
$\Psi_2 = c_{21} \cdot \Psi_{2s_A} - c_{22} \cdot \Psi_{2s_B} = \sigma_s^*$		Destructief
$\Psi_3 = c_{33} \cdot \Psi_{2p_{zA}} - c_{34} \cdot \Psi_{2p_{zB}} = \sigma_p$		Constructief
$\Psi_4 = c_{43} \cdot \Psi_{2p_{zA}} + c_{44} \cdot \Psi_{2p_{zB}} = \sigma_p^*$		Destructief
$\Psi_5 = c_{55} \cdot \Psi_{2p_{xA}} + c_{56} \cdot \Psi_{2p_{xB}} = \pi_{p_x}$		Constructief
$\Psi_6 = c_{65} \cdot \Psi_{2p_{xA}} - c_{66} \cdot \Psi_{2p_{xB}} = \pi_{p_x}^*$		Destructief
$\Psi_7 = c_{77} \cdot \Psi_{2p_{yA}} + c_{78} \cdot \Psi_{2p_{yB}} = \pi_{p_y}$		Constructief
$\Psi_8 = c_{87} \cdot \Psi_{2p_{yA}} - c_{88} \cdot \Psi_{2p_{yB}} = \pi_{p_y}^*$		Destructief

Voor zuurstof ziet het MO-schema er als volgt uit. Bovendien verklaart het ook magnetisch karakter van O₂. Wanneer men immers vloeibaar gemaakte zuurstof tussen de twee polen van een magneet giet, zal vloeibare O₂ achterblijven tussen de twee polen.



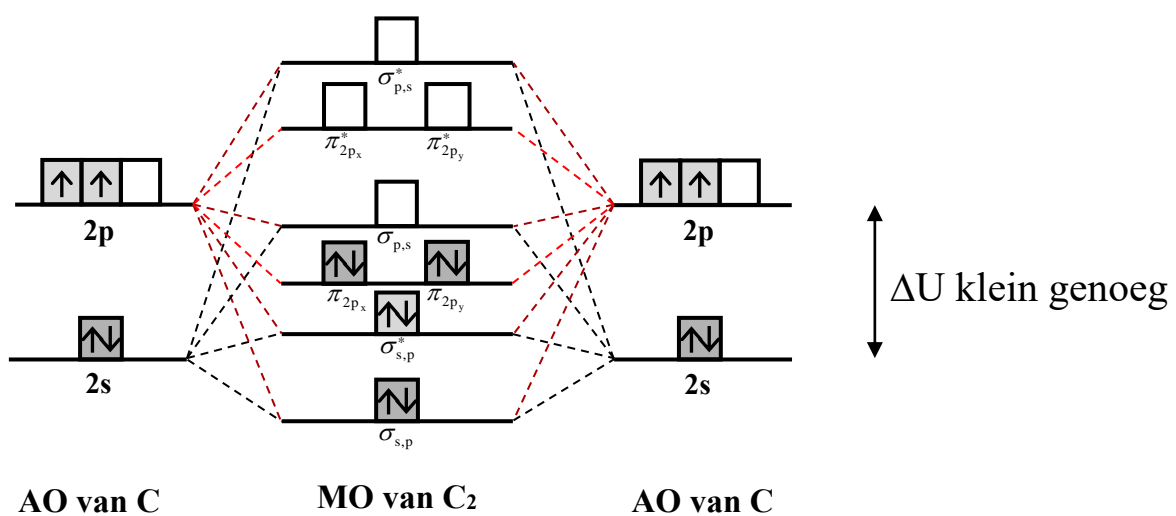
b. Voor de elementen van Li tot N

Voor deze elementen is het energieverval tussen de 2s en 2p orbitalen niet zo groot (zie figuur hoofdstuk atombouw) zodat de overlap tussen het 2s orbitaal van atoom A met het 2p_z orbitaal van atoom B (en vice versa) niet alleen qua symmetrie is toegestaan, maar ook effectief is. Dit heeft voor gevolg dat elk MO langs de z-as (bindingsas) een combinatie is van 4 AO, nl. één van de s én van de p_z orbitalen van beide atomen. De LCAO voor de MO van deze diatomische homonucleaire moleculen herleiden zich dan in werkelijkheid tot (meer uitleg kan je hierover vinden in de cursus kwantummechanica, waar men deze MO opstelt rekening houdende met symmetrievorwaarden!):

$\Psi_1 = c_{11} \cdot \Psi_{2s_A} + c_{12} \cdot \Psi_{2s_B} + c_{13} \cdot \Psi_{2pz_A} - c_{14} \cdot \Psi_{2pz_B}$		Volledig constructief
$\Psi_2 = c_{21} \cdot \Psi_{2s_A} - c_{22} \cdot \Psi_{2s_B} + c_{23} \cdot \Psi_{2pz_A} - c_{24} \cdot \Psi_{2pz_B}$		Deels destructief
$\Psi_3 = c_{31} \cdot \Psi_{2s_A} + c_{32} \cdot \Psi_{2s_B} + c_{33} \cdot \Psi_{2pz_A} + c_{34} \cdot \Psi_{2pz_B}$		Deels destructief
$\Psi_4 = c_{41} \cdot \Psi_{2s_A} - c_{42} \cdot \Psi_{2s_B} + c_{43} \cdot \Psi_{2pz_A} + c_{44} \cdot \Psi_{2pz_B}$		Volledig destructief

$\Psi_5 = c_{55} \cdot \Psi_{2p_{x_A}} + c_{56} \cdot \Psi_{2p_{x_B}}$		Constructief
$\Psi_6 = c_{65} \cdot \Psi_{2p_{x_A}} - c_{66} \cdot \Psi_{2p_{x_B}}$		Destructief
$\Psi_7 = c_{77} \cdot \Psi_{2p_{y_A}} + c_{78} \cdot \Psi_{2p_{y_B}}$		Constructief
$\Psi_8 = c_{87} \cdot \Psi_{2p_{y_A}} - c_{88} \cdot \Psi_{2p_{y_B}}$		Destructief

Het MO ψ_4 bestaat uit een volledig destructieve combinatie van de 4 samenstellende AO, waarbij het aandeel in deze destructieve overlap van het p_z AO groter is dan dit van de s AO, waardoor het bijgevolg gekenmerkt wordt door de hoogste energie. Het wordt genoteerd als $\sigma_{p,s}^*$. In de orbitalen ψ_2 en ψ_3 is er telkens één samenstellend orbitaal dat destructief werkt, zodat deze een tussenliggende energie hebben en naargelang het aandeel van elk AO kunnen genoteerd worden als $\sigma_{s,p}^*$ en $\sigma_{p,s}$. De orbitalen ψ_5 en ψ_7 zijn constructief samengesteld uit AO loodrecht op de bindingsas, die enkel verschillen in bindingsrichting zodat ze bijgevolg dezelfde energie hebben. Ze worden genoteerd als π_{p_x} en π_{p_y} . Uit kwantummechanische berekeningen (zie cursus kwantummechanica) blijkt dat deze energie lager ligt dan deze van het $\sigma_{p,s}$ orbitaal. De orbitalen ψ_6 en ψ_8 zijn destructief samengesteld uit AO loodrecht op de bindingsas, die ook enkel in bindingsrichting verschillen, kunnen genoteerd worden als $\pi_{p_x}^*$ en $\pi_{p_y}^*$. Qua energie liggen ze hoger dan $\sigma_{p,s}$.



3. De MO in diatomische heteronucleaire moleculen

a. Inleiding

Bij heteronucleaire moleculen zoals CO, HF, enz. is de energie van de vergelijkbare orbitalen van het ene element niet gelijk aan deze van het andere element, zodat ook het aandeel van elk vergelijkbaar AO (bv. $2s(\text{C})$ en $2s(\text{O})$) in een MO verschillend is. De voorwaarde voor effectieve overlap tussen gecombineerde AO blijft hier gelden: ze moeten energetisch voldoende dicht bij elkaar liggen.

Gezien de asymmetrie in de energie van de corresponderende AO (Indien overlap mogelijk is), zullen de bindende MO meer het karakter (een groter aandeel) hebben van het meest elektronegatieve element, en de antibindende MO een groter aandeel kennen van het minst elektronegatieve element.

b. HF molecule

H: één valentie-orbitaal: $1s$

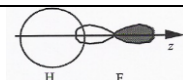
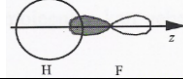
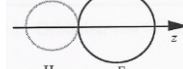
F: 4 valentie-orbitalen: $2s, 2p_z, 2p_y, 2p_x$

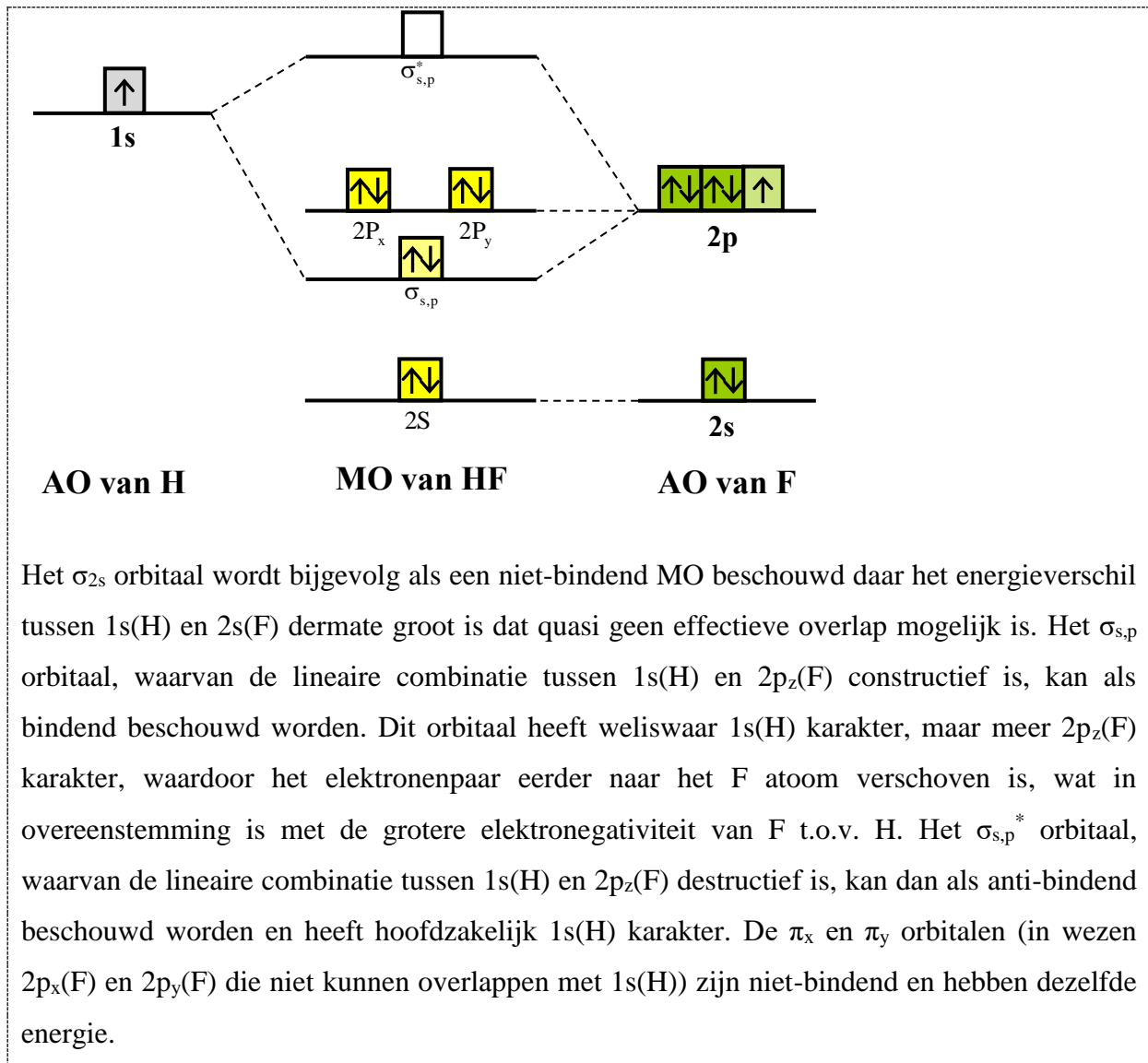
In totaal dus 5 AO en dus 5 MO te verwachten

$$\begin{aligned}\psi_1 &= c_{11} \cdot \psi_{1s_H} \pm c_{12} \cdot \psi_{2s_F} \pm c_{13} \cdot \psi_{2p_{zF}} \pm c_{14} \cdot \psi_{2p_{xF}} \pm c_{15} \cdot \psi_{2p_{yF}} \\ \psi_2 &= c_{21} \cdot \psi_{1s_H} \pm c_{22} \cdot \psi_{2s_F} \pm c_{23} \cdot \psi_{2p_{zF}} \pm c_{24} \cdot \psi_{2p_{xF}} \pm c_{25} \cdot \psi_{2p_{yF}} \\ \psi_3 &= c_{31} \cdot \psi_{1s_H} \pm c_{32} \cdot \psi_{2s_F} \pm c_{33} \cdot \psi_{2p_{zF}} \pm c_{34} \cdot \psi_{2p_{xF}} \pm c_{35} \cdot \psi_{2p_{yF}} \\ \psi_4 &= c_{41} \cdot \psi_{1s_H} \pm c_{42} \cdot \psi_{2s_F} \pm c_{43} \cdot \psi_{2p_{zF}} \pm c_{44} \cdot \psi_{2p_{xF}} \pm c_{45} \cdot \psi_{2p_{yF}} \\ \psi_5 &= c_{51} \cdot \psi_{1s_H} \pm c_{52} \cdot \psi_{2s_F} \pm c_{53} \cdot \psi_{2p_{zF}} \pm c_{54} \cdot \psi_{2p_{xF}} \pm c_{55} \cdot \psi_{2p_{yF}}\end{aligned}$$

Loodrecht op de bindingsas kunnen de $2p_x$ en $2p_y$ orbitalen van F om symmetrieredenen niet overlappen met het $1s$ orbitaal van H. Ze blijven onveranderd waardoor we de 2 daaruit resulterende MO $\psi_4=2P_x=AO(\text{F})$ en $\psi_5=2P_y=AO(\text{F})$ als niet bindend kunnen beschouwen.

Langs de bindingsas (z-as) zijn symmetrie-toegestane combinaties te verwachten tussen $1s(\text{H})$ enerzijds en $2s(\text{F})$ en $2p_z(\text{F})$ anderzijds. Aangezien het energieverval tussen $1s(\text{H})$ en $2s(\text{F})$ te groot is voor overlap kunnen de overige MO afgeleid worden.

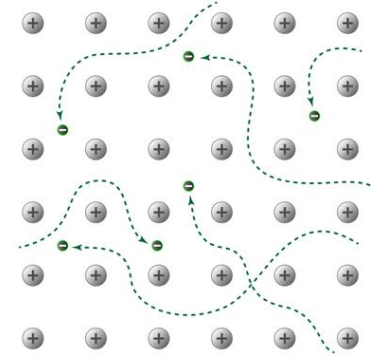
$\psi_1 \approx c_{11} \cdot \psi_{1s_H} - c_{13} \cdot \psi_{2p_{zF}} = \sigma_{s,p}$	$c_{13} > c_{11} \gg c_{12} \approx 0$	
$\psi_2 \approx c_{21} \cdot \psi_{1s_H} + c_{23} \cdot \psi_{2p_{zF}} = \sigma_{s,p}^*$	$c_{21} > c_{23} \gg c_{32} \approx 0$	
$\psi_3 \approx c_{32} \cdot \psi_{2s_F} = 2S$	$c_{32} \approx 1 \gg c_{31} \text{ en } c_{33}$	



METALLISCHE BINDING

1. Ontstaan: “Electron-sea”

Een metallische binding ontstaat wanneer een metaal interageert met een metaal. Dit kunnen een groot aantal gelijke atomen (b.v. Fe_n , Li_n) of een mengsel van atomen (b.v. $(\text{Fe-Cr})_n$) zijn. In het laatste geval spreekt men van legeringen. De binding moet hier bekeken worden als een driedimensionale schakeling van metaalkationen waartussen zich een “zee” van gedelocaliseerde valentie-elektronen (die vrij kunnen bewegen) bevindt. Deze elektronen gedragen zich vervolgens als een soort elektrostatische lijm die de metaalkationen samenhoudt.



(4)

1.1 Hoe verklaart dit model de eigenschappen van een metallische verbinding

Dergelijke simplistische voorstelling liet een kwalitatieve verklaring toe voor de elektrische en thermische conductiviteit van metalen. T.g.v. de beweeglijkheid van de elektronen in de elektronenzee, kunnen elektronen bij aanleggen van een potentiaal van de negatieve naar de positieve elektrode bewegen. Geleiding van warmte moet gezien worden onder de vorm van verplaatsen van kinetische energie door de beweeglijke elektronen.

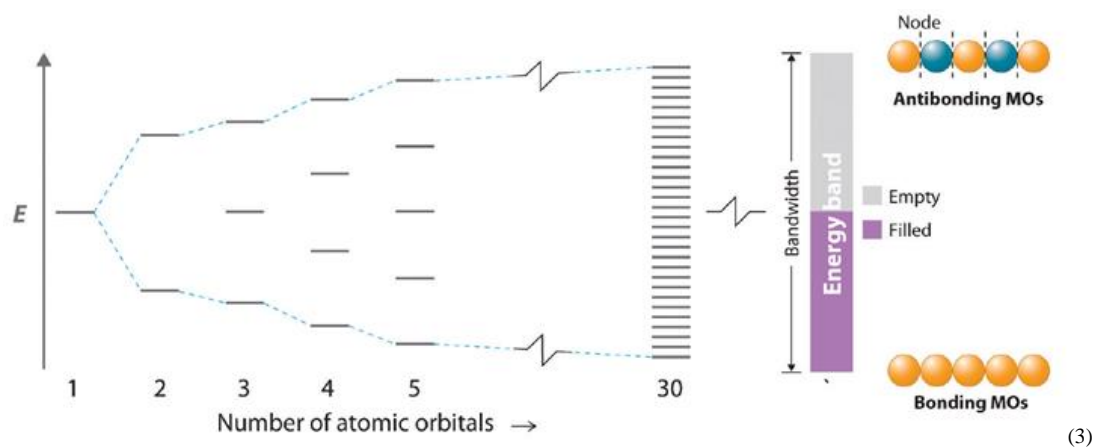
Bovendien zijn ze vervormbaar. Dit kan verklaard worden doordat bij vervorming geen gelocaliseerde verbindingen kunnen gebroken worden, simpelweg omdat er geen zijn (i.t.t. covalente bindingen). De elektronenzee zal zich gewoon aanpassen aan de nieuwe oriëntatie van de metaalkationen. Merk hierbij op dat hoe groter het aantal valentie-elektronen is, hoe meer energie het kost om een kristal te vervormen. Dit omdat de lijm dan als denser kan beschouwd worden.

Ook de hoge smelt- en kooktemperatuur van metalen, welke gecorreleerd kan worden aan de energie van de metallische binding, kan verklaard worden. Voor het smelten van een metaal moeten de aantrekkingskrachten tussen beweegbare kationen en elektronen verbroken worden. Wanneer men een metaal echter wil laten koken moet elk kation, samen met zijn elektron(en), loskomen van de rest. Dit verklaart waarom de kooktemperaturen zo hoog liggen. Bovendien kan men ook een periodieke trend waarnemen: hoe hoger de lading van het

kation, hoe meer valentie-elektronen, hoe groter de attractie tussen kationen en elektronen, hoe sterker de metallische binding, hoe hoger de smeltemperatuur. Kan je de klasse-trend verklaren?

2. MO-band theorie

Een algemene theorie voor metalen kan gebruikt worden voor een meer kwantitatieve verklaring van een aantal eigenschappen van metallische verbindingen. Deze theorie baseert zich op de Molecuul-orbitaal (MO) theorie, waarbij het model een logische uitbreiding is van de MO-theorie voor kleine moleculen. Om de binding en eigenschappen van een reeks metaal-atomen in een kristal te begrijpen, kijken we vooraf naar de situatie waarin een beperkt aantal metaal-atomen interageren.



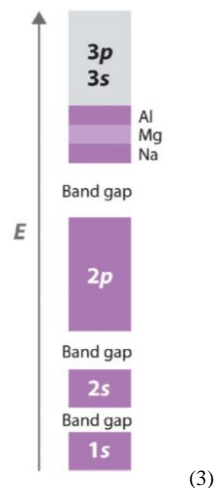
Stel voor de eenvoud dat twee Na atomen, elk met een valentie-elektronenconfiguratie $3s^1$, met elkaar interageren. Op oneindige afstand van elkaar is er uiteraard geen interactie en bestaat dit systeem uit twee afzonderlijke Na atomen met elk een $3s$ golf functie en bijhorende energie. Dit systeem kan beschouwd worden als een ontaarde toestand. Bij kleiner wordende afstand tussen de twee Na atomen wordt deze ontaarde toestand opgeheven en gaan beide golf functies interageren, waarbij (in het kader van de MO-theorie) twee MO kunnen gedefinieerd worden: één met lagere energie (het σ_{3s} bindend energie-niveau) en één met hogere energie (het σ_{3s}^* anti-bindend energieniveau).

Op analoge manier bekommen we voor een Na_3 , Na_4 , Na_5 molecule respectievelijk 3, 4, 5 MO ($\#MO = \#AO$ dat men combineert), waarvan de onderlinge energiever schillen niet zo groot zijn als bij de Na_2 molecule. Bij de interactie van bv. een mol ($N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$) Na atomen in een waarneembaar Na kristal vormen die mol atoomorbitalen $6,022 \cdot 10^{23}$ molecuulorbitalen.

T.g.v. het groot aantal MO zullen we een band MO waarnemen waarbinnen het onderling energieverschil uiterst klein is, en die maximaal $2N_A$ elektronen kan bevatten.

Aangezien elk Na atoom slechts over één 3s valentie-elektron beschikt, zal die valentieband slechts voor de helft gevuld zijn. Bij het absolute nulpunt kan de situatie voorgesteld worden alsof al deze (N_A) elektronen zich in de onderste helft van die band bevinden. Bij reële temperaturen zijn die elektronen over de verschillende energieniveau's verdeeld volgens een Boltzmannverdeling. Gezien het energieverschil tussen die individuele molecuulorbitalen klein is, kunnen de elektronen gemakkelijk naar vacante orbitalen geëxciteerd worden of terugvallen, zodat men de situatie kan voorstellen alsof de elektronen in die band over het ganse metaalkristal gedelocaliseerd zijn. De geleidende eigenschappen dankt een (Na) metaalkristal dus aan het feit dat deze band niet volledig gevuld is.

Ook alle andere AO van Na vormen in b.v. een Na_{N_A} kristal dergelijke banden. De 3p band, ook conductieband genoemd, overlapt bovendien nog eens met de 3s band, zodat de N_A elektronen uit het valentieniveau in feite over 4 N_A orbitalen beschikken, m.a.w. de totale "band" is slechts voor 1/8 bezet.



Een dergelijke 3s-3p band overlap is ook bij Mg ($3s^2$) het geval. De valentieband (de 3s band) is echter volledig bezet. Moest de 3p band van Mg niet overlappen met de 3s band dan zou Mg niet geleidend zijn. Omwille van de overlap van de ledige 3p band met deze volledig gevulde 3s band, beschikken de $2N_A$ elektronen uit het valentieniveau over $4N_A$ orbitalen binnenin deze totaalband, of is deze band slechts voor 1/4 gevuld. Dankzij de overlap van de 3p band met de 3s band heeft Mg geleidende eigenschappen. Deze ledige 3p band noemt men daarom de conductieband.

OEFENINGEN

1. Beschrijf het bindingstype bij de volgende stoffen: SiO_2 , NaI , SrS , PF_3 en Br_2 .
2. Rangschik de bindingen (C-O , P-H , S-Cl) in volgorde van toenemende polariteit.
3. Rangschik de bindingen (In-F , In-O , In-Se en In-C) in volgorde van dalend ionair karakter.
4. Geef aan of de bindingen in de volgende stoffen hoofdzakelijk ionair, polair covalent of apolair covalent zijn: KF , Cl_2 , BaO en HI .
5. Rangschik (In , C , Al , Si , Rb en O) de volgende atomen in volgorde van stijgende ionisatie-energie.
6. Hoe verhoudt de eerste elektronenaffiniteit van Cl zich ten opzichte van de eerste elektronenaffiniteit van Br ? Verklaar en formuleer tevens het begrip EA_1 .
7. Hoe verhoudt de tweede ionisatie-energie van K zich ten opzichte van de tweede ionisatie-energie van Ca ? Verklaar en formuleer tevens het begrip IE_2 .
8. Bereken de 1^{ste} IE van het natriumatoom ($\text{IE}_1(\text{Na}) = 1,18 \cdot 10^{-18} \text{ J}$)
9. De ionisatie-energie voor het H -atoom in de grondtoestand bedraagt $2,179 \cdot 10^{-18} \text{ J}$. Hoeveel bedraagt de IE van het elektron in H in aangeslagen toestand bv. op het tweede hoofdniveau? ($0,5447 \times 10^{-18} \text{ J}$)
10. Rangschik (Na , Na^+ en Cl) volgens stijgende elektronenaffiniteit EA en verklaar.
11. Rangschik (LiCl , KCl , KBr en MgCl_2) volgens dalende roosterenergie en verklaar.
12. Bepaal (i) de Lewisstructuur en (ii) de formele lading van het centrale atoom van onderstaande moleculen:
 - a. HClO_4 (FL = +3)
 - b. HClO_3 (FL = +2)
 - c. HClO_2 (FL = +1)
 - d. HClO (FL = 0)
 - e. Ureum, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (FL = 0)
 - f. Distikstofoxide (FL = +1)
 - g. Waterstofcyanide (FL = 0)

13. Geef voor de molecule (i) waterstofcarbonaat, (ii) koolstofdissulfide en (iii) chloroform (CHCl_3) en verklaar voor ieder deel van de vraag je antwoord
- De Lewisstructuur
 - De formele lading van het centrale atoom (0, 0, 0)
 - De ruimtelijke structuur (driehoekig planair, lineair, tetraëder)
 - De hybridisatietoestand rond centrale atoom (sp^2 , sp, sp^3)
14. Geef voor O_2NF
- De Lewisstructuur
 - Alle mogelijke resonantievormen
 - De formele lading (FL = +1)
 - De ruimtelijke structuur (driehoekig planair)
15. Welke hoek verwacht je in onderstaande verbindingen en verklaar
- de F–S–F hoek in SF_2 (ongeveer 109°)
 - de H–N–N hoek in N_2H_2 (ongeveer 120°)
16. Welke hybridisatie verwacht je voor de atomen, aangeduid in vet in de volgende verbindingen
- NO_3^-** (Antw.: sp^2)
 - BH_4^-** (Antw.: sp^3)
 - SO_3** (Antw.: sp^2)
17. Het dipoolmoment van PF_3 is 1,02 D. Het dipoolmoment van BF_3 is 0 D. Verklaar!
18. Beschrijf de elektronenconfiguratie van onderstaande ionen met de verkorte exponentenmethode.
- Co^{2+}
 - Co^{3+}
 - Pb^{2+}
 - Tl^+
 - Sn^{2+}
 - Cl^-
 - Br^-
 - O^{2-}
19. Geef de elektronenconfiguratie en het opvullingsdiagramma van Fe; Ni^{2+} ; Ni^{4+} ; Co^{3+} .

Literatuurlijst

1. Silberberg, Martin S. (Martin Stuart), Chemistry: the molecular nature of matter and change / Martin S. Silberberg. — 5th ed. p. cm. Includes index. - ISBN 978-0-07-304859-8 — ISBN 0-07-304859-3 (hard copy : alk. paper)
2. <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/chemical/lewis.html>
3. Principles of General Chemistry (v1.0)(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/>)
4. <http://ch301.cm.utexas.edu/section2.php?target=imfs/solids/metallic-solids.htm>

Deze cursus is enkel voor persoonlijk gebruik en mag op geen enkele manier verdeeld worden.