

Chemie

Elektronische structuur van moleculen

prof. Zeger Hens | zeger.hens@ugent.be | www.nano.ugent.be

Chemische binding

Karakteristieken van poly-atomaire moleculen

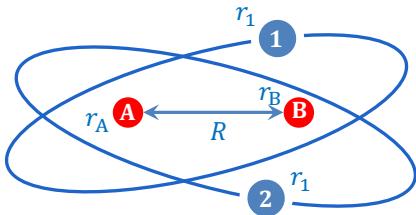
Groep 2 hydriden				
Stofsoort	Voorkomen	Vorm	E(M-H) (kJ/mol)	d(M-H) (nm)
LiH	vast	lineair	237	0.160
BeH ₂	vast	lineair	317	0.133
BH ₃	gas	vlak	377	0.119
CH ₄	gas	tetraeder	415	0.109
NH ₃	gas	pyramide	391	0.101
H ₂ O	vloeistof	V-vorm	463	0.096
HF	vloeistof	linear	571	0.092

- Poly-atomaire moleculen
- Ruimtelijke structuur – hoe zijn atomen gepositioneerd in de ruimte?
 - Bindingssterkte – hoe sterk zijn atomen aan elkaar gebonden?

Kunnen we dit begrijpen op basis van de golfmechanica van atomen?

Golfmechanica voor moleculen

De Valentiebindingstheorie



Directe focus op 2-elektrontoestand

- e1 bij kern A / e2 bij kern B
- of omgekeerd
- Inclusief spin

Heitler-London golffunctie

$$c (\psi_{1s_A}(1)\psi_{1s_B}(2) + \psi_{1s_B}(1)\psi_{1s_A}(2))(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2))$$

- Eerste kwantummechanische theorie van chemische binding
- Equivalent met MO maar ander startpunt voor benadering
- Focus op sets van 2 atomaire orbitalen en 2 elektronen

Golfmechanica voor moleculen

Hybride orbitalen

- Aantal gebonden H atomen verschilt van ongepaarde elektronen
- In H-atoom - ns en np orbitalen ontaardt
- ns en np lijken ook equivalent in groep 2 hydriden

Hybridisatie

Gebruik van lineaire combinaties van atomaire orbitalen om HL 2-elektron bindingen te realiseren

Groep 2 hydriden		
Stofsoort	Elektron configuratie	Ongepaarde elektronen
LiH	[He]2s	1
BeH ₂	[He]2s ²	0
BH ₃	[He]2s ² p	1
CH ₄	[He]2s ² p ²	2
NH ₃	[He]2s ² p ³	3
H ₂ O	[He]2s ² p ⁴	2
HF	[He]2s ² p ⁵	1

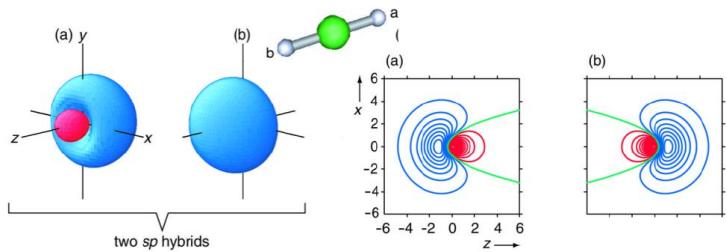
Golfmechanica voor moleculen

Hybride orbitalen

sp hybride orbitaal

$$\begin{aligned}\psi_{sp,1} &\propto \psi_{2s} + \psi_{2p_z} \\ \psi_{sp,2} &\propto \psi_{2s} - \psi_{2p_z}\end{aligned}$$

2 gericht orbitalen langs $+z$ of $-z$



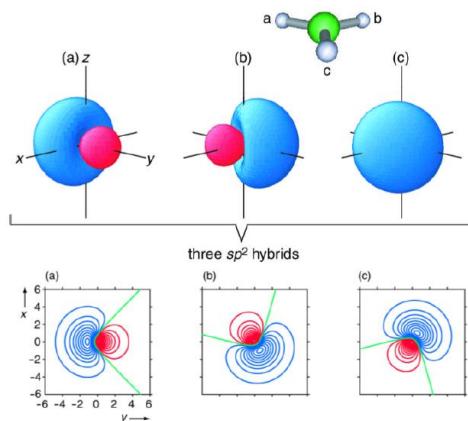
Golfmechanica voor moleculen

Hybride orbitalen

sp^2 hybride orbitaal

$$\begin{aligned}\psi_{sp^2,1} &\propto \psi_{2s} + \sqrt{2}\psi_{2p_x} \\ \psi_{sp^2,2} &\propto \psi_{2s} - \sqrt{\frac{1}{2}}\psi_{2p_x} + \sqrt{\frac{3}{2}}\psi_{2p_y} \\ \psi_{sp^2,3} &\propto \psi_{2s} - \sqrt{\frac{1}{2}}\psi_{2p_x} - \sqrt{\frac{3}{2}}\psi_{2p_y}\end{aligned}$$

3 gerichte orbitalen volgens
gelijkzijdige driehoek



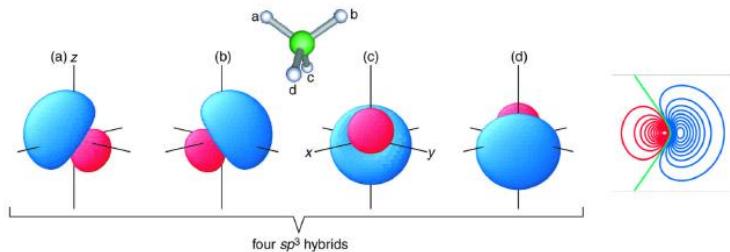
Golfmechanica voor moleculen

Hybride orbitalen

sp^3 hybride orbitaal

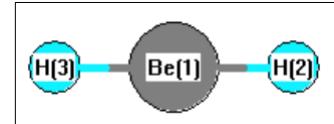
$$\begin{aligned}\psi_{sp^3,1} &\propto \psi_{2s} + \psi_{2p_x} + \psi_{2p_y} + \psi_{2p_z} \\ \psi_{sp^3,2} &\propto \psi_{2s} + \psi_{2p_x} - \psi_{2p_y} - \psi_{2p_z} \\ \psi_{sp^3,3} &\propto \psi_{2s} - \psi_{2p_x} + \psi_{2p_y} - \psi_{2p_z} \\ \psi_{sp^3,4} &\propto \psi_{2s} - \psi_{2p_x} - \psi_{2p_y} + \psi_{2p_z}\end{aligned}$$

4 gerichte orbitalen volgens regelmatige tetraeder



Binding in groep 2 hydriden

Beryllium hydride (BeH_2)



Zonder hybridisatie



- Gesloten $2s$ subschil
- Geen elektronen voor binding
- Geen stabiele molecule

Met sp hybridisatie

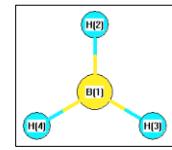


- Twee elektronen in sp hybride orbitalen
- Twee ongepaarde elektronen voor binding
- Tempaat voor binding met 2 H atomen in lineaire configuratie

Merk op – vorming van chemische binding compenseert hybridisatie-energie
 → Geen vorming van niet-gevulde hybride orbitalen

Binding in groep 2 hydriden

Boorhydride (BH_3)



Zonder hybridisatie

$[\text{He}]2s^22p$

- Gesloten 2s subschil
- Eén p elektron beschikbaar voor binding
- Vorming van BH_3 ?

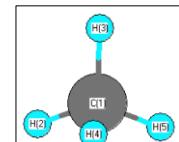
Met sp^2 hybridisatie

$[\text{He}](sp^2)^3$

- Drie elektronen in sp^2 hybride orbitalen
- Drie ongepaarde elektronen voor binding
- Templaat voor binding met 3 H atomen in driehoekig planaire configuratie

Binding in groep 2 hydriden

Methaan (CH_4)



Zonder hybridisatie

$[\text{He}]s^2p^2$

- Gesloten 2s subschil
- Twee p elektronen beschikbaar voor binding
- Vorming van CH_2 ?

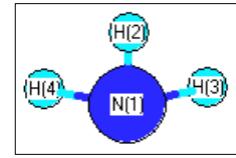
Met sp^3 hybridisatie

$[\text{He}](sp^3)^4$

- Vier elektronen in sp^3 hybride orbitalen
- Vier ongepaarde elektronen voor binding
- Templaat voor binding met 4 H atomen in tetraëdrische configuratie

Binding in groep 2 hydriden

Ammoniak (NH_3)



Zonder hybridisatie

$[\text{He}]s^2p^3$

- Gesloten 2s subschil
- Drie p elektronen beschikbaar voor binding
- Vorming van NH_3 ?

Met sp^3 hybridisatie

$[\text{He}](sp^3)^5$

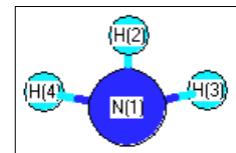
- Vijf elektronen in sp^3 hybride orbitalen
- Drie ongepaarde elektronen voor binding
- Templaat voor binding met 3 H atomen in piramidele configuratie?

Beide benaderingen verklaren stoichiometrie van ammoniak

→ Maar – voorspellen een verschillende structuur

Binding in groep 2 hydriden

Ammoniak (NH_3)



Zonder hybridisatie

- Vorming van NH_3 ?
- p orbitalen loodrecht op elkaar
- N-H bindingen onder 90°

Met sp^3 hybridisatie

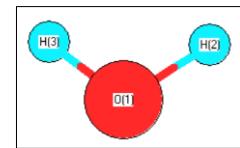
- Vorming van NH_3 ?
- sp^3 orbitalen spannen tetraeder op
- N-H bindingen onder 109.3°

Bindingshoek in NH_3 – 106.7°

→ Basis voor VSEPR theorie – zie cursus

Binding in groep 2 hydriden

Water (H_2O)



Zonder hybridisatie

$[He]s^2p^4$

- Gesloten 2s subschil
- Twee p elektronen beschikbaar voor binding
- Vorming van H_2O ?

Met sp^3 hybridisatie

$[He](sp^3)^4$

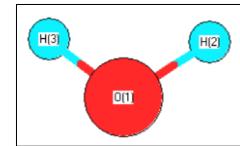
- Zes elektronen in sp^3 hybride orbitalen
- Twee ongepaarde elektronen voor binding
- Tempaat voor binding met 2 H atomen in piramidele configuratie?

Beide benaderingen verklaren stoichiometrie van water

→ Maar – voorspellen een verschillende structuur

Binding in groep 2 hydriden

Water (H_2O)



Zonder hybridisatie

- Vorming van H_2O ?
- p orbitalen loodrecht op elkaar
- O-H bindingen onder 90°

Met sp^3 hybridisatie

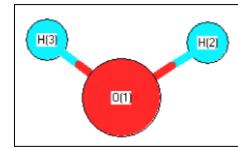
- Vorming van H_3O ?
- sp^3 orbitalen spannen tetraeder op
- O-H bindingen onder 109.3°

Bindingshoek in H_2O – 104.5°

→ Gewogen combinatie – basis voor VSEPR theorie – zie cursus

Binding in groep 2 hydriden

Waterstof fluoride (HF)



Zonder hybridisatie

[He]s²p⁵

- Gesloten 2s subschil
- Eén p elektron beschikbaar voor binding
- Vorming van HF?

Met sp³ hybridisatie

[He](sp³)⁵

- Zeven elektronen in sp³ hybride orbitalen
- Eén ongepaarde elektron voor binding
- Templaat voor binding met 1 H atomen in lineaire structuur?

Beide benaderingen verklaren stoichiometrie en structuur van HF

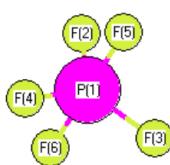
→ Winst uit hybridisatie beperkt

Binding in groep 3 hydriden

Twee opvallende moleculen – PF₅ en SF₆

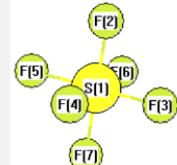
Met sp³ hybridisatie – PF₅

- Molecule bestaat, P-F bidingshoek 100°



Met sp³ hybridisatie – SF₆

- Molecule bestaat, P-F bidingshoek 98°



Met sp³d hybridisatie

- 5 ongepaarde elektronen voor binding
- Templaat voor binding in trigonaal bipiramidale structuur

Met sp³d² hybridisatie

- 6 ongepaarde elektronen voor binding
- Templaat voor binding in octaedrische structuur

Waarom bestaan NH₅ of H₆O niet als groep 2 hydriden?