

Chemie

Elektronische structuur van moleculen

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

Vereenvoudigde bindingsmodellen

Lewis theorie – achtergrond

- Vereenvoudigde methode op basis van 2 centrale ideeën:
 - Chemische binding ~ gedeeld elektronenpaar
 - Elementen delen elektronenparen tot octetstructuur bereikt wordt

Limitaties Lewis theorie (op basis van lessen elektronische structuur moleculen)

- Niet elke chemische binding is een 2-elektronbinding
- Octetstructuur meest relevant voor elementen met enkel s en p orbitalen in valentieschil
- Niet alle moleculen hebben een even aantal elektronen
- Lewis structuren niet altijd éénduidig

Vereenvoudigde bindingsmodellen

Lewis theorie – werkwijze

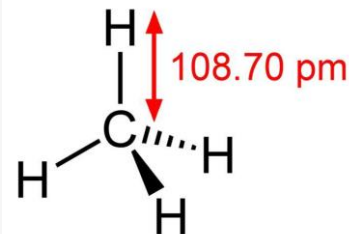
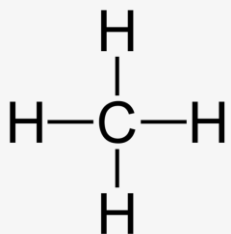
1. Bepaal het aantal beschikbare valentie-elektronen in de molecule (BE)
2. Bepaal het aantal vereiste valentie-elektronen in de molecule (VE)
3. Bepaal het totaal aantal elektronenparen ($TP = BE/2$)
4. Bepaal het aantal nodige 2-elektron bindingen ($BP = (VE - BE)/2$)
5. Bepaal het aantal vrije elektronparen ($VP = TP - BP = BE - VE/2$)
6. Bouw moleculaire structuur – plaats typisch minst elektronegatieve element central
7. Vorm één (σ) binding per atoompaar
8. Voeg extra (π) bindingen toe
9. Plaats de overblijvende vrije paren zodat elk atoom octetconfiguratie krijgt

Vereenvoudigde bindingsmodellen

Lewis theorie – voorbeelden



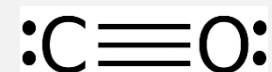
- BE=8; VE=16
- BP=4; VP=0



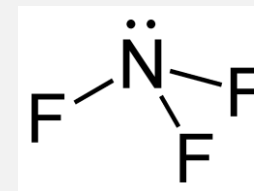
- BE=10; VE=16
- BP=3; VP=2



of



- BE=26; VE=32
- BP=3; VP=10

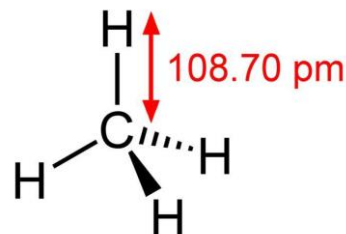
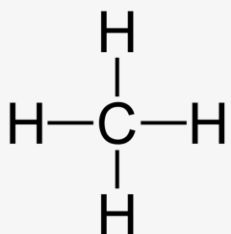


Vereenvoudigde bindingsmodellen

Lewis theorie – formele lading



- BE=8; VE=16
- BP=4; VP=0

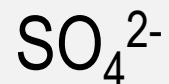


Hoeveel elektronen toekenen aan elk atoom?

- Verdeel bindingselektronen gelijk over bindende atomen
- Tel per atoom toegekende elektronen op
- Bepaal formele lading uit vergelijking met elektronenconfiguratie
 - Voor CH_4 – alle formele lading = 0
 - Voor CO – lading C (-1); lading O (+1)

Vereenvoudigde bindingsmodellen

Lewis theorie – uitbreiden octetstructuur



- BE=32; VE=40
- BP=4; VP=12

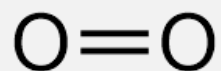
- Formele lading S (+2), formele lading O (-1)
- Verlaag formele lading door binding via *d* orbitalen van S
- Afwijking van octetstructuur als valentieschil $n > 2$ heeft

Vereenvoudigde bindingsmodellen

Lewis theorie – radicalen



- BE=12; VE=16
- BP=2; VP=4



of



Opgelet O_2 is geen radicaal



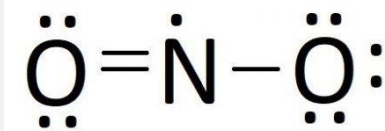
- BE=11; VE=16
- BP=2.5; VP=3

of

Maar E_{bond} 630 kJ/mol



- BE=17; VE=24
- BP=3.5; VP=5



Maar E_{bond} 502 kJ/mol

Vereenvoudigde bindingsmodellen

Lewis theorie – geen éénduidige structuren

of

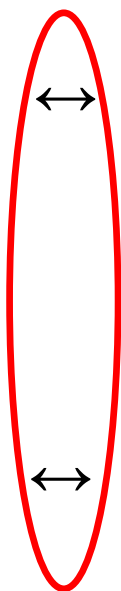
of

Resonantie

- Moleculen komen terzelfdertijd in equivalente structuren voor
- Deze mogelijkheid zorgt voor extra stabilisatie van de molecule
- Vergelijk met elektron-in-een-doos – grotere ruimtelijke uitbreiding verlaagt energie

Vereenvoudigde bindingsmodellen

Lewis theorie – geen éénduidige structuren



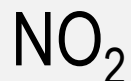
aanduiding van resonantie
met dubbele pijl

Resonantie

- Moleculen komen terzelfdertijd in equivalente structuren voor
- Deze mogelijkheid zorgt voor extra stabilisatie van de molecule
- Vergelijk met elektron-in-een-doos – grotere ruimtelijke uitbreiding verlaagt energie

Vereenvoudigde bindingsmodellen

Geconjugeerde systemen – elektronische structuur



- σ binding op basis van N sp^2 hybride orbitalen

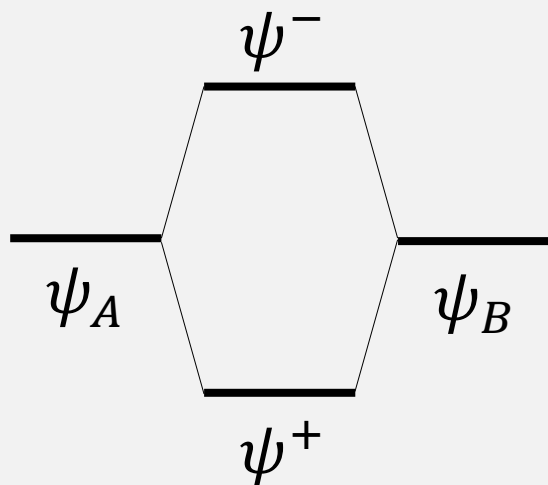
Conjugeerd systeem

- Laterale π koppeling tussen naburig p_z orbitalen
- Weerkerend element in resonantiestructuren
- Zorgt voor extra stabiele binding

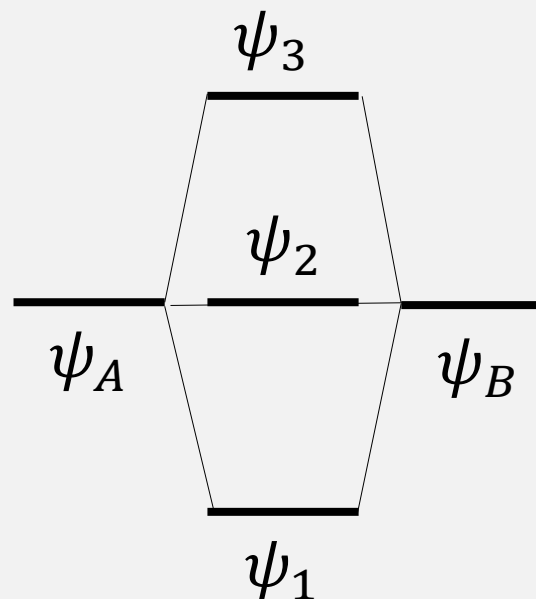
Vereenvoudigde bindingsmodellen

Geconjugeerde systemen – elektronische structuur

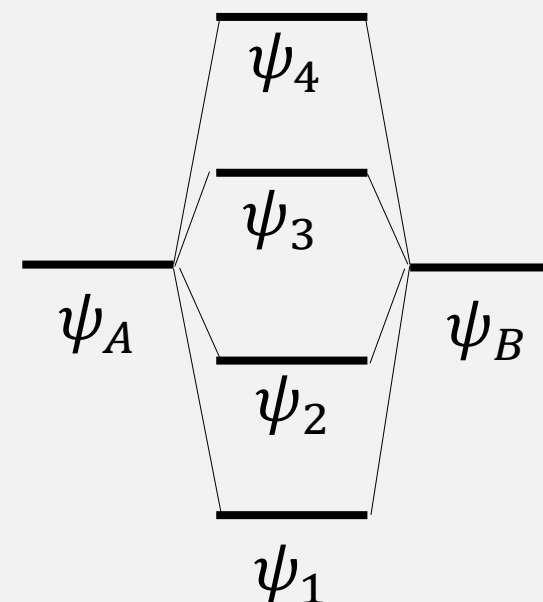
2 gekoppelde orbitalen



3 gekoppelde orbitalen



4 gekoppelde orbitalen



Behoud aantal orbitalen + extra energiewinst uit seriele koppeling

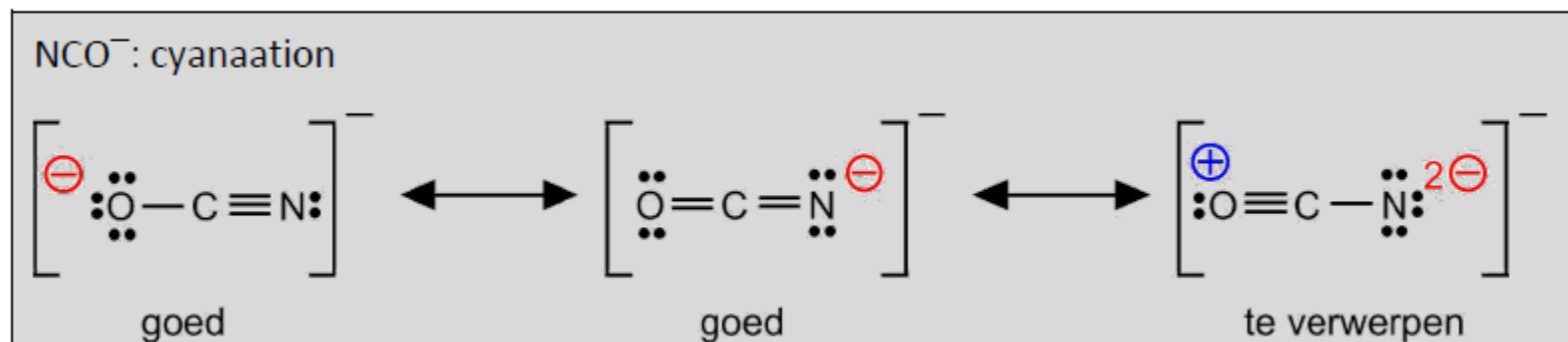
Vereenvoudigde bindingsmodellen

Geconjugeerde systemen – voorbeelden

- Ozon (O_3)
- Carboxylaat-ion (RCO_2^-)
- Nitraat-ion (NO_3^-)
- BF_3 versus BF_4^-
- Butadieen
- Benzeen

Vereenvoudigde bindingsmodellen

Lewis theorie – niet-equivalent resonantiestructuren



Koppelingsprincipes

- Enkel koppeling tussen structuren met vergelijkbare energie
- Laagst energetische structuur domineert

