

# Chemie

## Elektronische structuur van moleculen

prof. Zeger Hens | [zegeer.hens@ugent.be](mailto:zegeer.hens@ugent.be) | [www.nano.ugent.be](http://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 <sub>2</sub>	vast	lineair	317	0.133
BH <sub>3</sub>	gas	vlak	377	0.119
CH <sub>4</sub>	gas	tetraeder	415	0.109
NH <sub>3</sub>	gas	pyramide	391	0.101
H <sub>2</sub> O	vloeistof	V-vorm	463	0.096
HF	vloeistof	linear	571	0.092

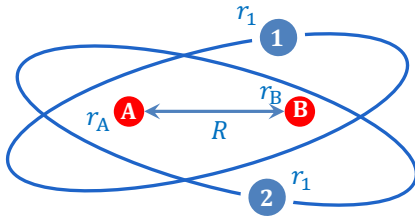
#### Poly-atomaire moleculen

- 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

$$C \left( \psi_{1s_A}(1)\psi_{1s_B}(2) + \psi_{1s_B}(1)\psi_{1s_A}(2) \right) (\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2))$$

- 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 <sub>2</sub>	[He]2s <sup>2</sup>	0
BH <sub>3</sub>	[He]2s <sup>2</sup> p	1
CH <sub>4</sub>	[He]2s <sup>2</sup> p <sup>2</sup>	2
NH <sub>3</sub>	[He]2s <sup>2</sup> p <sup>3</sup>	3
H <sub>2</sub> O	[He]2s <sup>2</sup> p <sup>4</sup>	2
HF	[He]2s <sup>2</sup> p <sup>5</sup>	1

# Golfmechanica voor moleculen

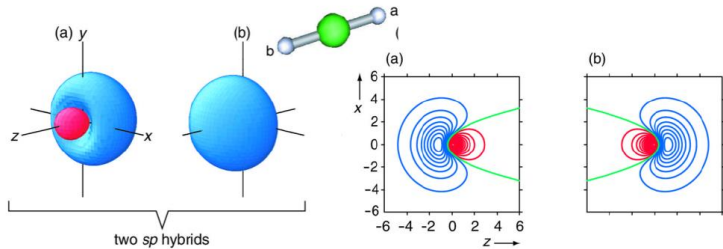
## Hybride orbitalen

$sp$  hybride orbitaal

$$\psi_{sp,1} \propto \psi_{2s} + \psi_{2p_z}$$

$$\psi_{sp,2} \propto \psi_{2s} - \psi_{2p_z}$$

2 gericht orbitalen langs +z of -z



# Golfmechanica voor moleculen

## Hybride orbitalen

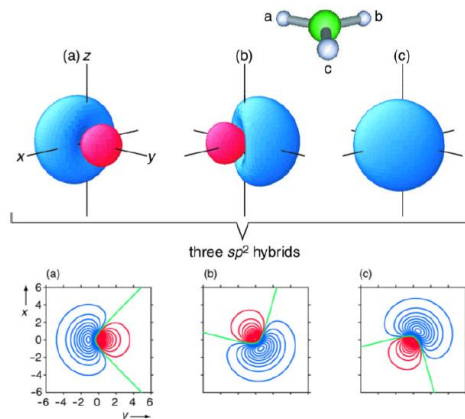
$sp^2$  hybride orbitaal

$$\psi_{sp^2,1} \propto \psi_{2s} + \sqrt{2}\psi_{2p_x}$$

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

$$\psi_{sp^2,3} \propto \psi_{2s} - \sqrt{\frac{1}{2}}\psi_{2p_x} - \sqrt{\frac{3}{2}}\psi_{2p_y}$$

3 gerichte orbitalen volgens  
gelijkzijdige driehoek



# Golfmechanica voor moleculen

## Hybride orbitalen

### $sp^3$ hybride orbitaal

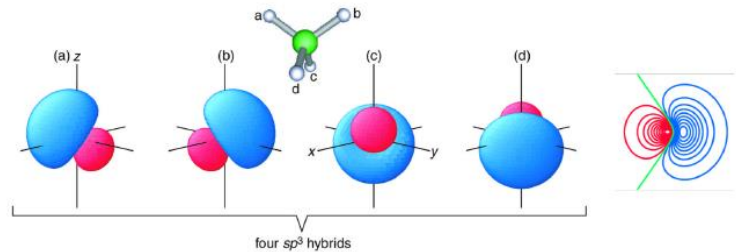
$$\psi_{sp^3,1} \propto \psi_{2s} + \psi_{2p_x} + \psi_{2p_y} + \psi_{2p_z}$$

$$\psi_{sp^3,2} \propto \psi_{2s} + \psi_{2p_x} - \psi_{2p_y} - \psi_{2p_z}$$

$$\psi_{sp^3,3} \propto \psi_{2s} - \psi_{2p_x} + \psi_{2p_y} - \psi_{2p_z}$$

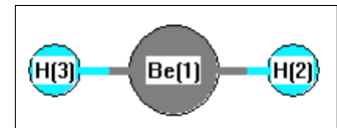
$$\psi_{sp^3,4} \propto \psi_{2s} - \psi_{2p_x} - \psi_{2p_y} + \psi_{2p_z}$$

4 gerichte orbitalen volgens  
regelmatige tetraeder



## Binding in groep 2 hydriden

### Beryllium hydride ( $\text{BeH}_2$ )



#### Zonder hybridisatie



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

#### Met $sp$ hybridisatie

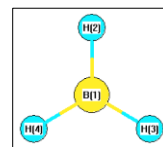


- Twee elektronen in  $sp$  hybride orbitalen
- Twee ongepaarde elektronen voor binding
- Templaat voor binding met 2 H atomen in lineaire configuratie

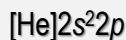
Merk op – vorming van chemische binding compenseert hybridisatie-energie  
→ Geen vorming van niet-gevulde hybride orbitalen

## Binding in groep 2 hydriden

### Boorhydride ( $\text{BH}_3$ )



#### Zonder hybridisatie



- Gesloten 2s subschil
- Eén  $p$  elektron beschikbaar voor binding
- Vorming van  $\text{BH}$ ?

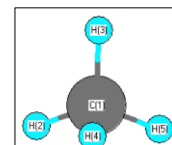
#### Met $sp^2$ hybridisatie



- 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 ( $\text{CH}_4$ )



#### Zonder hybridisatie



- Gesloten 2s subschil
- Twee  $p$  elektronen beschikbaar voor binding
- Vorming van  $\text{CH}_2$ ?

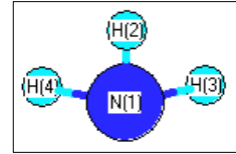
#### Met $sp^3$ hybridisatie



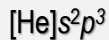
- Vier elektronen in  $sp^3$  hybride orbitalen
- Vier ongepaarde elektronen voor binding
- Templaat voor binding met 4 H atomen in tetraëdrische configuratie

## Binding in groep 2 hydriden

### Ammoniak (NH<sub>3</sub>)



#### Zonder hybridisatie



- Gesloten 2s subschil
- Drie *p* elektronen beschikbaar voor binding
- Vorming van NH<sub>3</sub>?

#### Met *sp*<sup>3</sup> hybridisatie

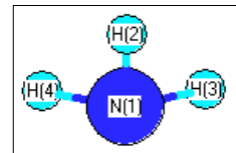


- Vijf elektronen in *sp*<sup>3</sup> hybride orbitalen
- Drie ongepaarde elektronen voor binding
- Templaat voor binding met 3 H atomen in piramidale configuratie?

Beide benaderingen verklaren stoichiometrie van ammoniak  
→ Maar – voorspellen een verschillende structuur

## Binding in groep 2 hydriden

### Ammoniak (NH<sub>3</sub>)



#### Zonder hybridisatie

- Vorming van NH<sub>3</sub>?
- *p* orbitalen loodrecht op elkaar
- N-H bindingen onder 90°

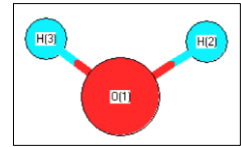
#### Met *sp*<sup>3</sup> hybridisatie

- Vorming van NH<sub>3</sub>?
- *sp*<sup>3</sup> orbitalen spannen tetraeder op
- N-H bindingen onder 109.3°

Bindingshoek in NH<sub>3</sub> – 106.7°  
→ Basis voor VSEPR theorie – zie cursus

## Binding in groep 2 hydriden

### Water (H<sub>2</sub>O)



#### Zonder hybridisatie



- Gesloten 2s subschil
- Twee *p* elektronen beschikbaar voor binding
- Vorming van H<sub>2</sub>O?

#### Met *sp*<sup>3</sup> hybridisatie

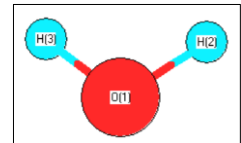


- Zes elektronen in *sp*<sup>3</sup> hybride orbitalen
- Twee ongepaarde elektronen voor binding
- Templaat voor binding met 2 H atomen in piramidale configuratie?

Beide benaderingen verklaren stoichiometrie van water  
→ Maar – voorspellen een verschillende structuur

## Binding in groep 2 hydriden

### Water (H<sub>2</sub>O)



#### Zonder hybridisatie

- Vorming van H<sub>2</sub>O?
- *p* orbitalen loodrecht op elkaar
- O-H bindingen onder 90°

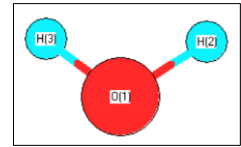
#### Met *sp*<sup>3</sup> hybridisatie

- Vorming van H<sub>3</sub>O?
- *sp*<sup>3</sup> orbitalen spannen tetraeder op
- O-H bindingen onder 109.3°

Bindingshoek in H<sub>2</sub>O – 104.5°  
→ Gewogen combinatie – basis voor VSEPR theorie – zie cursus

## Binding in groep 2 hydriden

### Waterstof fluoride (HF)



#### Zonder hybridisatie



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

#### Met $sp^3$ hybridisatie



- Zeven elektronen in  $sp^3$  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 – $\text{PF}_5$ en $\text{SF}_6$

#### Met $sp^3$ hybridisatie – $\text{PF}_3$

- Molecule bestaat, P-F bindingshoek  $100^\circ$



#### Met $sp^3$ hybridisatie – $\text{SF}_2$

- Molecule bestaat, P-F bindingshoek  $98^\circ$



#### Met $sp^3d$ hybridisatie

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

#### Met $sp^3d^2$ hybridisatie

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

Waarom bestaan  $\text{NH}_5$  of  $\text{H}_6\text{O}$  niet als groep 2 hydriden?