

Hoofdstuk 2: De Chemische binding.....	2
1. Inleiding: de covalente binding.....	2
2. Lewisvoorstellingen.....	3
3. Valentiebindingstheorie.	8
4. Mesomerie.....	6
5. Ruimtelijke bouw en hybridisatie van moleculen.....	8
6. Polaire covalente bindingen	11

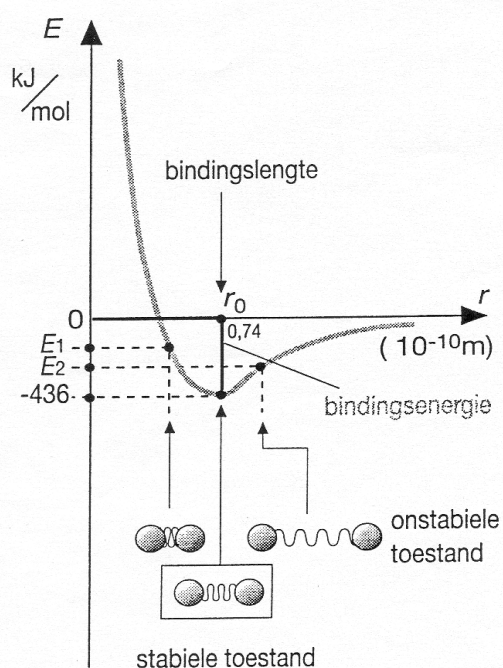
LEERPLAN AN 2014008	LEERPLANDOELSTELLINGEN De leerlingen kunnen	LEERINHOUDEN
C1	5 een covalente binding beschrijven als een interactie tussen atoomorbitalen.	Atoom orbitaal en molecule-orbitaal Sigma- en pi-binding Polariteit als verhoogde aantrekkingskrachten van elektronen in de omgeving van één atoom in een binding
W1	6 de structuur van moleculen met de lewisformule voorstellen.	Lewisformule Mesomerie Formele ladingen
C1	7 uit de ruimtelijke structuur en het verschil in elektronegatieve waarden afleiden of de molecule polair of apolair is.	Polariteit van een molecule Interactie tussen moleculen

Hoofdstuk 2: De Chemische binding

1. Inleiding: de covalente binding

Tijdens de voorbije lessenreeks werden eigenschappen en bouw van atomen bestudeerd. In de natuur zijn mono-atomische stoffen zeldzaam, enkel de edelgassen komen onder deze vorm voor. De meeste stoffen zijn verbindingen van 2 meerdere atomen, al of niet behorende tot verschillende elementen. In dit hoofdstuk wordt dieper ingegaan op de manier waarop de atomen aan elkaar gebonden zijn (de binding).

Een universele wet in de chemie is dat elk systeem streeft naar een zo laag mogelijke energie-inhoud. Atomen zullen spontaan met elkaar binden als de energie van de verbinding lager is dan de som van de afzonderlijke energie-inhoud. Ook de afstand tussen beide kernen wordt door de energie-inhoud bepaald.



Bij grote onderlinge afstand tussen de kernen is er geen wisselwerking en de atomen bestaan onafhankelijk van elkaar met een bepaalde energie-inhoud. Deze energie stellen we arbitrair gelijk aan nul. Als ze naderen ontstaan aantrekkende krachten tussen de elektronen van het ene atoom en de kern van het andere en vice-versa. Er ontstaan ook afstotende krachten tussen de kernen en elektronen onderling, maar zolang de energie van het systeem daalt is de aantrekking belangrijker dan de afstoting en wordt het geheel stabiel. Worden de atomen dichterbij elkaar gebracht, dan worden de

afstotingskrachten snel groter om zeer groot te worden als de afstand tot nul (kernfissie) nadert.

Grofweg kunnen 3 soorten bindingen ontstaan:

- de ionbinding
- de metaalbinding
- de covalente binding

De aard van de binding hangt vooral af van de aard van de bindingspartners. Het verschil in elektronegatieve waarde van beide partners is een indicatie voor het type binding dat zal ontstaan.

$\Delta EN \geq 1.7$: ionbinding

$\Delta EN < 1.7$: covalente binding

Een ionbinding ontstaat wanneer atomen ionen vormen die elkaar elektrostatisch aantrekken.

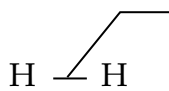
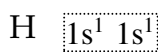
Een metaalbinding ontstaat wanneer atomen positieve ionen en elektronen vormen.

Wanneer twee niet-metalen met elkaar in contact komen, moeten er zoveel elektronen worden afgestaan of opgenomen (wat gepaard gaat met opname/afgifte van energie) om de edelgasconfiguratie te bereiken, dat dit alles energetisch niet meer haalbaar is. Wanneer atomen van hetzelfde element met elkaar gaan binden, is het moeilijk aan te nemen dat het ene atoom elektronen zou afstaan aan het ander, mits ze evenveel van elektronen houden. Het gemeenschappelijk stellen van valentie-elektronen zou wel een uitkomst bieden.

De drie types bindingen zijn idealistische voorstellingen: geen enkele beantwoordt 100% aan de realiteit, want geen enkele stof gedraagt zich als een modelstof.

Voorbeeld van covalente binding

$H(1s^1) + H(1s^1)$



- Bindend paar
- Bindend doublet
- Gemeenschappelijk

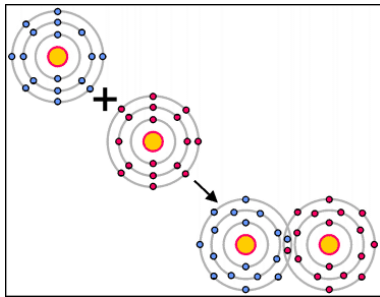
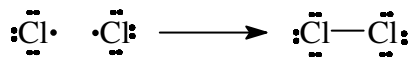
Beide waterstofatomen beschikken, na het ontstaan van het gemeenschappelijk elektronenpaar, over twee elektronen (heliumconfiguratie). De gezamenlijke energie-inhoud is lager dan beide waterstofatomen onderling. De onderlinge afstand tussen de kernen is 74 pm, de energieinhoud is dan minimaal en de aantrekkende krachten tussen de kernen maximaal (zie ook figuur). Bij de vorming van deze stabiele waterstofmolecule is er 436kJ/mol vrijgekomen. Deze energie moeten we ook toevoegen bij 1 mol om de bindingen tussen de waterstofatomen te verbreken: dit noemen we de bindingsenergie.

2. Lewisvoorstellingen

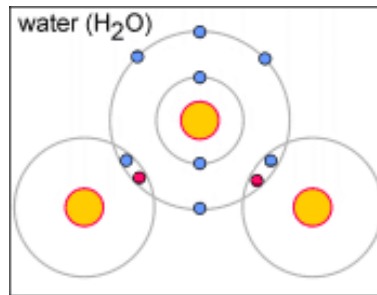
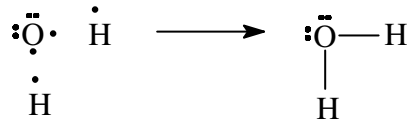
De voorstellingen van Lewis worden gebruikt om snel moleculen te kunnen voorstellen. Belangrijk is dat de Lewisvoorstellingen ons niets leren over de juiste ruimtelijke oriëntatie van atomen in moleculen !

De Lewisvoorstelling/structuurformule (gebaseerd op elektronenstippenvoorstelling) geeft de elektronenverdeling op de buitenste schillen weer, samen met gemeenschappelijke/bindende elektronenparen. We onderscheiden enkele, dubbele en drievoudige bindingen naar het aantal valentie-elektronen dat door beide partners gemeenschappelijk wordt gesteld. Naar de herkomst van het gemeenschappelijke paar onderscheiden we een normale (gemeenschappelijk elektronenpaar bestaande uit elektron afkomstig van elk van de bindingspartners) en dative covalente (gemeenschappelijk elektronenpaar afkomstig van slechts een van de bindingspartners – de donor; de andere partner die geen bijdrage levert wordt de acceptor genoemd) binding. In dit laatste geval spreekt men ook van een donor-acceptor binding.

Cl₂

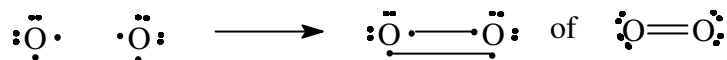


H₂O

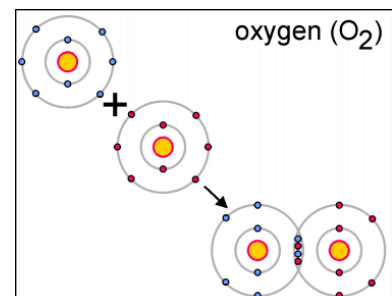
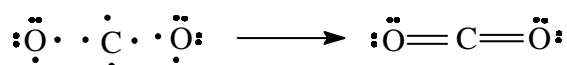


Dubbele covalente bindingen

O₂

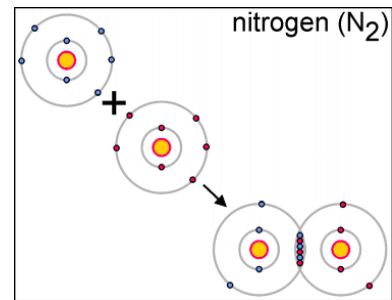
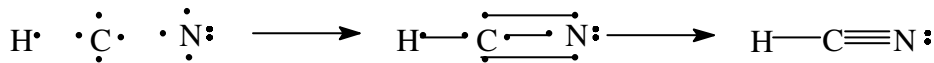
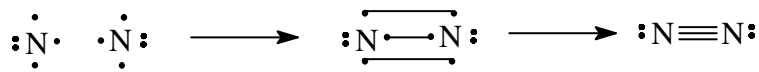


CO₂



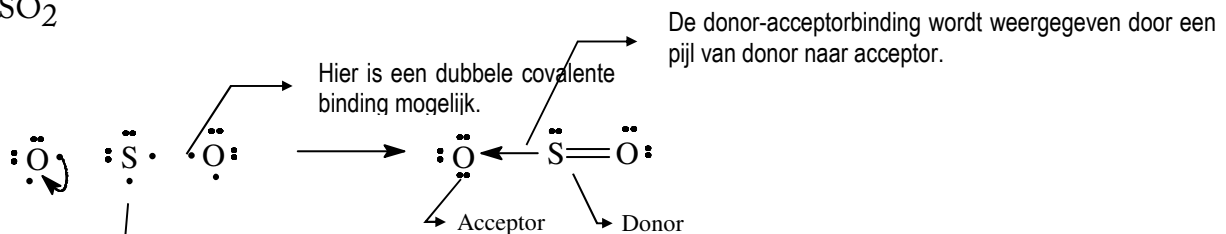
Drievoudige covalente bindingen

N_2 , HCN



Datieve covalente binding of donor-acceptorbinding

SO_2

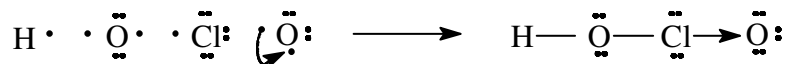


Het zwavel atoom kan geen normale covalente binding meer aangaan. Bij het zuurstofatoom kunnen de beide ongepaarde elektronen in één orbitaal plaatsnemen, zodat er een lege orbitaal ontstaat die kan overlappen met de volledig gevulde van zwavel.

Opmerking

Het is mogelijk via drie enkelvoudige bindingen een driehoekige molecuule te construeren. Dit is echter niet haalbaar wegens de grote spanningen die in de molecuule zouden ontstaan door hoekverwringingen. (Zie later)

$HClO_2$



Opstellen van Lewisstructuren

Voor het opstellen van Lewisstructuren kunnen we bepaalde regels hanteren, die gebaseerd zijn op het streven naar de edelgasconfiguratie en het voorkomen van elektronen in paren:

- neem de som van alle valentie-elektronen in de molecuule
- dit getal gedeeld door twee levert het aantal elektronenparen, voorgesteld door een streepje

- de atomen worden met elkaar verbonden, en rond elk atoom (behalve H) worden 4 streepjes geplaatst. Er worden geen ringstructuren gemaakt, zelfde elementen (behalve in koolstofketens en enkelvoudige stoffen) worden niet met elkaar verbonden en waterstoffen staan steeds eindstandig.
- formele ladingen worden aangebracht. Wanneer een atoom in zijn onmiddellijke omgeving meer of minder valentie-elektronen heeft dan in ongebonden toestand, dan draagt het atoom een negatieve of positieve formele lading. Niet bindende elektronenparen worden gerekend tot het atoom waarbij ze staan, van bindende elektronenparen krijgt iedere bindingspartner één elektron toegewezen. De formele lading is zeer belangrijk bij heel wat begrippen als zuursterkte, reactiemechanismen, enz...

Soms kunnen meerdere structuurformules worden opgetekend. Die structuren met het kleinste aantal formele ladingen dragen de grootste bijdrage tot de realiteit. Structuren met positieve formele ladingen op sterk elektronegatieve elementen (zoals O) en structuren met gelijknamige ladingen op naburige atomen dragen in geringe mate bij tot de realiteit.

Opmerking:

- als het aantal omringende atomen groter is dan 4, dan kan het centraal atoom meer dan 4 streepjes bevatten. Voorbeeld PCl_5 .
- als het centraal atoom een element van de 1^{ste}, 2^{de} of 3^{de} hoofdgroep is, dan is het aantal streepjes van dit element gelijk aan het groepsnummer.
- wanneer het centraal atoom een overgangselement is, tellen de elektronen in het d-subniveau ook mee (vb. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)

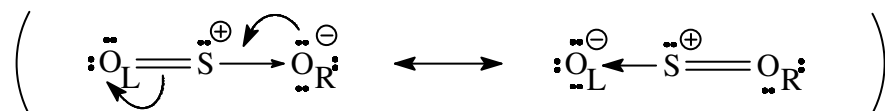
3. Mesomerie

Volgens de Lewisstructuren zijn in moleculen als SO_2 en SO_3 2 verschillende types S-O bindingen aanwezig (dubbel gewoon covalent en datief enkelvoudig covalent).



Nochtans wijzen metingen uit dat beide S-O bindingen eenzelfde bindingslengte en –energie hebben. Daaruit volgt dat er iets schort aan de voorstelling, mits volkomen identieke bindingen op een verschillende manier worden voorgesteld.

De oplossing voor dit probleem is het mesomerie-model. In dit model tekent men meerdere lewisstructuren (**kanoniek**). In deze kanoniek bevinden de atoomkernen zich op dezelfde plaats, maar is de elektronenomringing verschillend. Men neemt aan dat geen enkele van deze kanoniek de realiteit voorstelt, maar dat de reële toestand, de **hybride**, het best benaderd wordt door een kruising van deze kanoniek.

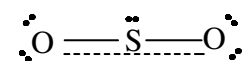


Volgende regels zijn in dit opzicht belangrijk:

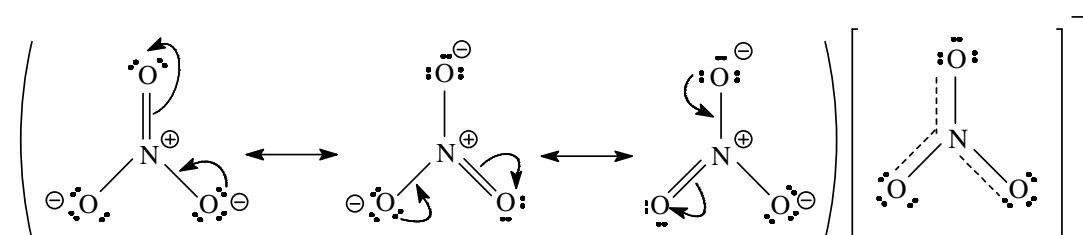
- structuren met het kleinste aantal formele ladingen leveren de grootste bijdrage tot de hybride,
- structuren met gelijknamige ladingen op naburige atomen dragen in geringe mate bij tot de hybride,
- structuren met positieve formele ladingen op sterk elektronegatieve atomen zoals zuurstof dragen weinig bij tot de realiteit.

We kunnen slechts spreken van mesomerie vanaf het ogenblik dat een aantal elektronen over minstens drie atoomkernen verdeeld zijn. De elektronen noemt men **gedelocaliseerde elektronen**. In het geval SO₂ zijn er vier elektronen over drie kernen verdeeld.

Soms gebruikt men één structuur om de reële toestand of de hybride weer te geven. Daarbij worden de gedelocaliseerde elektronen met stippellijnen weergegeven en worden er geen formele ladingen geschreven. In deze voorstelling voldoen niet alle atomen aan de twee- of achtoomringing.



NO₃⁻

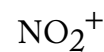
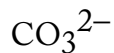


Er zijn zes gedelocaliseerde elektronen.

Mesomerie treed op als 2 of meerdere π -bindingen gescheiden zijn door enkele bindingen (geconjugeerde dubbele bindingen) of een π -binding en een vrij elektronenpaar gescheiden door een enkelvoudige binding. Mesomerie heeft een sterk stabiliserende invloed op de molecule.

Oefening

Geef de structuur van:



4. Ruimtelijke bouw en hybridisatie van moleculen

Een atoombinding wordt gevormd doordat elektronen ‘gemeenschappelijk’ worden gesteld. Wanneer twee atomen in elkaars buurt komen, wordt de meest waarschijnlijke ruimte om een elektron aan te treffen, gewijzigd. Atoomorbitalen worden dus gewijzigd in **molecuulorbitalen**.

Lewisstructuren leveren ons geen informatie omtrent de werkelijke bouw van moleculen (ze zijn immers een tweedimensionele weergave, en dienen enkel om de atoombindingen aanschouwelijk voor te stellen).

De VSEPR-theorie (Valence Shell Electron Pair Repulsion) daarentegen levert informatie omtrent de geometrie. Zij steunt op de afstoting tussen elektronenpaargroepen rond het centrale atoom: bindende elektronenparen en vrij of niet-bindende elektronenparen. Daarbij worden dubbele en drievoudige bindingen als één elektronenpaargroep beschouwd (omdat ze zich internucleair bevinden).

Volgens deze theorie gaan atoomorbitalen (s, p, d en f) van een atoom zich versmelten tot hybride orbitalen, die elkaar zoveel mogelijk afstoten, alvorens te overlappen met orbitalen van een ander atoom. Deze hybridisatie zal uiteindelijk ook de geometrie bepalen.

(In deze cursus beschouwen we enkel hybridisatie tussen s en p orbitalen.)

Welke orbitalen **hybridiseren** voor de binding, hangt af van het aantal bindingspartners en vrije elektronen van het atoom:

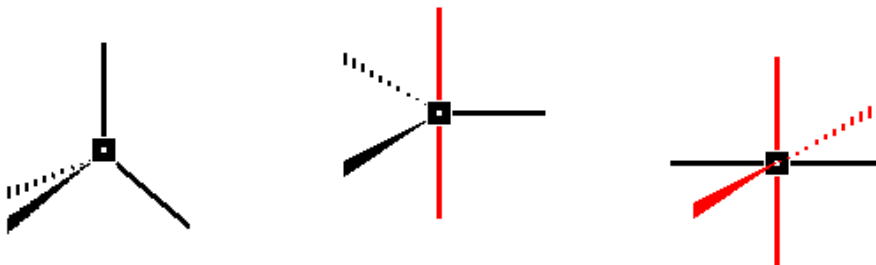
- **som van bindingspartners** en niet-bindende elektronenparen = **2**
 - het s-orbitaal hybridiseert met één p orbitaal tot 2 sp-orbitalen die in een hoek van 180° op elkaar staan. De 2 resterende p-orbitalen staan loodrecht hierop.

- som van bindingspartners en niet-bindende elektronenparen = **3**
 - het s-orbitaal hybridiseert met twee p-orbitalen tot 3 sp²-orbitalen die in een hoek van 120° op elkaar staan. Het resterende p-orbitalen staat loodrecht hierop.

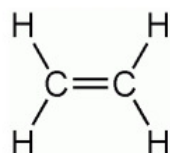
- som van bindingspartners en niet-bindende elektronenparen = **4**
 - het s-orbitaal hybridiseert met twee p-orbitalen tot 4 sp³-orbitalen die in een hoek van 109°28' op elkaar staan.

Atoombindingen worden gevormd wanneer deze orbitalen gaan overlappen, waarbij de elektronen in de overlappingsruimte terechtkomen. Als de elektronen in de overlappingsruimte zich tussen de kernen bevindt, spreken we van een sigma-binding (**σ-binding**). De vrije p-orbitalen kunnen zijdelings overlappen, zodat elektronen in een overlappingsruimte boven en onder de as die beide kernen verbindt, aanwezig zijn. Dergelijke binding noemen we een pi-binding (**π-binding**).

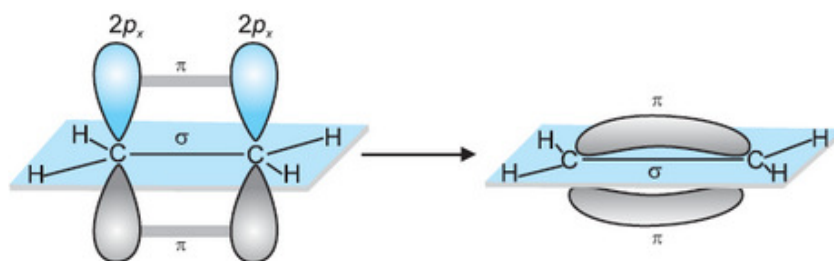
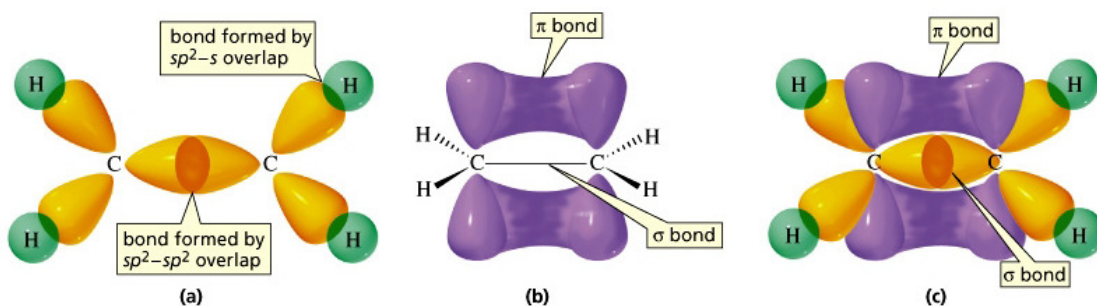
Som	Geometrie rond het atoom (bindingshoeken)	vb.
2	180° - lineair	CH ₄ NH ₄ ⁺ SO ₄ ²⁻ NH ₃ H ₃ O ⁺ H ₂ O BF ₃ Cl ₂
3	120° - planair	BF ₃ C ₂ H ₄ SO ₃ NO ₃ ⁻ SO ₂ CO ₂ S ₂ SO ₂
4	109° - tetraëdrisch	CO ₂ C ₂ H ₂ BeF ₂ HCN N ₂ CN ⁻
5	valt buiten deze cursus	
6	valt buiten deze cursus	



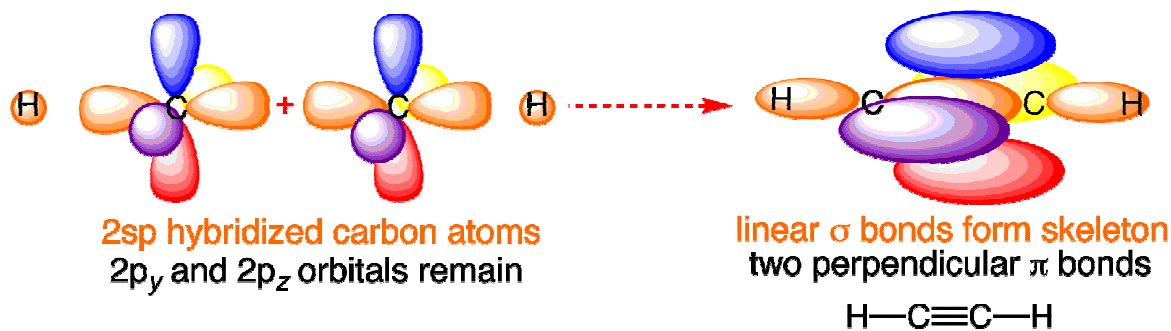
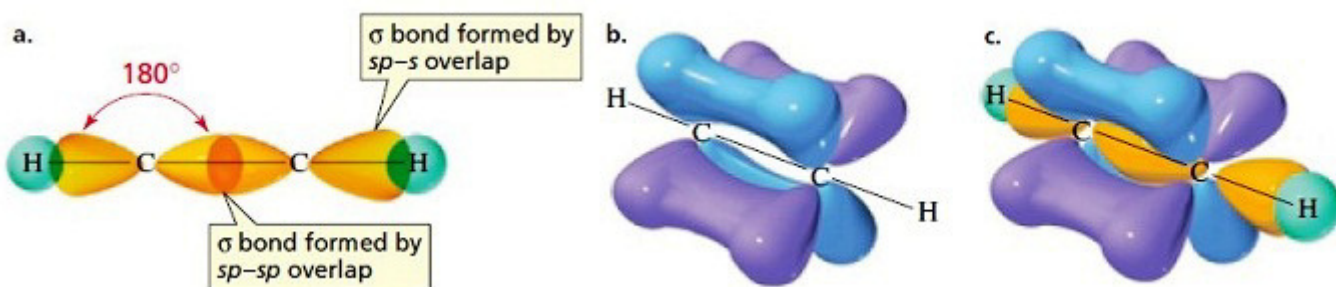
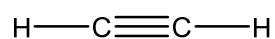
Ethen (C₂H₄)



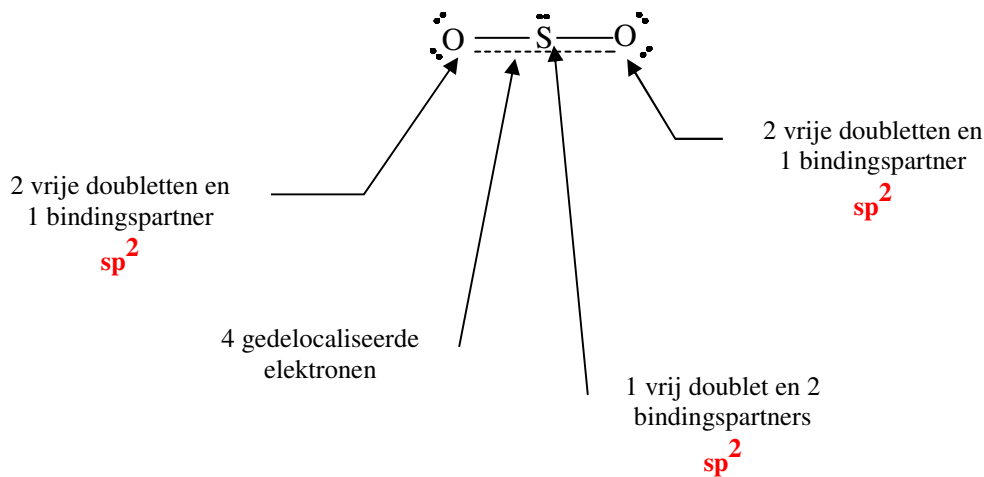
Ethylene (Ethene)



Ethyn (C₂H₂)



Opgelet: in geval van mesomerie moet de hybridisatie worden bepaald op de hybride.



Dit betekent dat de twee O-atomen in SO_2 zich in een hoek van 120° ten opzichte van elkaar bevinden.

Probeer zelf de structuur te bepalen van: O_3 ; SCN^- ; N_2O ; N_3^- ; NO_3^-

5. Polaire covalente bindingen

De atoombinding tussen twee waterstofatomen is een perfecte covalente binding, waarbij het bindende elektronenpaar homogeen tussen beide kernen gebeurt. Dit is ook het geval in een molecule dichloor, difluor, etc... In beide gevallen hebben we te maken met een **apolaire covalente binding**. Dit is echter niet steeds het geval. In een molecule HCl bijvoorbeeld, bevindt het bindende elektronenpaar zich niet in het midden tussen beide atoomkernen, maar is (omwille van verschillende factoren, het feit dat de kern veel positiever is dan die van H, is er slechts 1 van) verschoven naar het Cl-atoom toe (in feite brengt het elektronenpaar meer tijd door in de buurt van de Cl- dan H-kern). De elektronendichtheid rond het Cl-atoom wordt groter in zijn ongebonden toestand, waardoor het een negatieve deellading krijgt (δ^-). De elektronendichtheid rond het H-atoom is kleiner dan de ongebonden toestand, waardoor het een positieve deellading krijgt (δ^+). Bij een asymmetrische verdeling van het bindende elektronenpaar spreekt men van een **polaire covalente binding, of een covalente binding met ionkarakter**.

Het begrip elektronegativiteit speelt hier een belangrijke rol:

de elektronegativiteit of elektronegatieve waarde is een onbenoemd getal dat uitdrukt in welke mate een atoom een gemeenschappelijk elektronenpaar naar zich toetrekt.

In het periodiek systeem stijgt de elektronegativiteit van links naar rechts en van boven naar onder.

Afhankelijk van het verschil in elektronegatieve waarde tussen beide bindingspartners, kan men het karakter van een binding afleiden.

ΔEN	% ionkarakter	% covalent kar.	ΔEN	% ionkarakter	% covalent kar.
0.0	0	100	2.1	67	33
0.4	4	96	2.2	70	30
0.8	15	85	2.3	73	27
1.2	30	70	2.6	82	18
1.6	47	53	3.0	89	11
1.7	50	50	3.2	92	8

Is $\Delta EN = 0$, dan spreken we van een zuivere covalente binding. Als $0 < \Delta EN < 1.7$, dan spreken we van een covalente binding met ionkarakter. Is $\Delta EN > 1.7$, dan spreken we van een ionbinding (met gedeeltelijk covalent karakter).

Tengevolge van polaire atoombindingen **kan** een molecule met een positieve en negatieve zijde ontstaan. Dergelijke moleculen waarbij de positieve en negatieve ladingszwaartepunten niet samenvallen, worden dipoolmoleculen genoemd.

Om na te gaan of een molecule al of niet polair is, tekenen we de juiste ruimtelijke structuur. We brengen langs de bindingen vectoren aan. De zin van de vectoren is van δ^+ naar δ^- en de grootte evenredig met ΔEN . Vervolgens wordt de som van de vectoren gemaakt. Is de som gelijk aan nul dan is de molecule een apolaire moleculen, is deze som niet nul dan hebben we te maken met een dipoolmolecule.

Merk op: symmetrische moleculen zijn altijd apolair ! Men kan enkel een dipoolmolecule bezitten indien

- polaire bindingen aanwezig zijn
- de molecule asymmetrisch is.

Ga zelf na of BF_3 , CCl_2F_2 , NH_3 en CO_2 apolair dan wel polair zijn.

Gevolgen:

- in een elektrisch veld gaan alle dipoolmoleculen zich richten
- dipolen lossen goed op in dipolen, apolaire stoffen goed in apolaire oplosmiddelen
- dipoolmoleculen trekken elkaar aan, zodat hun kook- en smeltpunt hoger ligt in vergelijking met apolaire moleculen met vergelijkbare molecuulmassa
- H-bruggen: als H gebonden is op een sterk elektronegatief element, dan ontstaan vrij grote partiële ladingen. Het H-atoom is dermate δ^+ , dat het vrije elektronenparen aantrekt (waardoor bijna een donor-acceptorbinding ontstaat). Aldus ontstaat een vrij stevige binding (die toch een grootte-orde kleiner is dan een echte binding). Door de aanwezigheid van H-bruggen, ligt het kook- en smeltpunt nog hoger. Hoe meer H-bruggen, hoe hoger het kook- en smeltpunt. Door de H-bruggen ontstaan ook **molecuulaggregaten**. Bij apolaire moleculen neemt het kook- en smeltpunt toe naarmate de moleculen groter zijn. ¹

¹ H-bruggen zijn ook verantwoordelijk voor het feit dat ijs lichter is dan water. Bij temperatuurdaling daalt de beweeglijkheid van moleculen. De moleculen gaan op een dusdanige afstand van elkaar zitten, zodat elke H_2O met 4 H-bruggen verbonden is aan andere moleculen (kan er twee vormen met zijn waterstofatomen, de 2 vrije doubletten kunnen er 2 'ontvangen'). De moleculen in ijs bevinden zich zo op grotere afstand van elkaar dan in vloeibaar water, waar H-bruggen continu worden gebroken en gevormd.