

Hoofdstuk 2:de chemische binding	2
1. De Covalente binding.....	2
2. Lewisvoorstellungen.....	3
3. Theoriën omtrent de “vorming” van een atoombinding.....	6
3.1. Valentiebindingstheorie.....	6
3.2. Molecuulorbitaaltheorie (MO-theorie van Hund, Mullikan en Lennard-Jones).....	8
4. Mesomerie	5
5. Ruimtelijke bouw en hybridisatie van moleculen	10
6. Enkele voorbeelden die het nut van het gebruik van hybridisatie aantonen.....	14
7. Polaire covalente bindingen	17

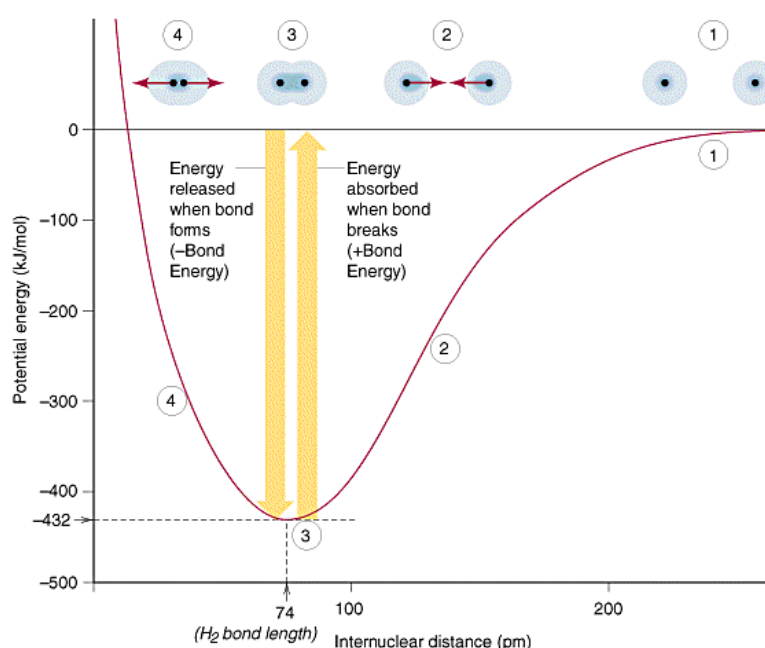
Leerplan 2014-007	LEERPLANDOELSTELLINGEN De leerlingen kunnen	LEERINHOUDEN
SET 1,2,3	5 een covalente binding beschrijven als een interactie tussen atoomorbitalen.	Atoomorbitaal en molecule-orbitaal Sigma- en pi-binding Polariteit als verhoogde aantrekkingskrachten van elektronen in de omgeving van één atoom in een binding
SET 1,2	6 de structuur van moleculen met de lewisformule voorstellen.	Lewisformule Mesomerie Formele ladingen
SET 2 W1	7 het verband leggen tussen de werkelijke ruimtelijke structuur van de moleculen en hybridisatie.	Hybridisatie sp, sp ² , sp ³ -hybride-orbitalen bij organische en anorganische stoffen
C1	8 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

1. 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-inhouden. 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 (kernfusie) 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.

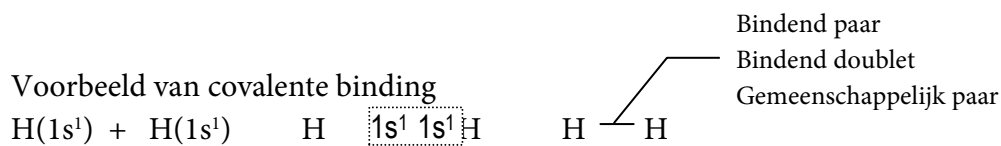
$$\Delta EN \geq 1.7 : \text{ionbinding}$$

$$\Delta EN < 1.7 : \text{covalente binding}$$

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.

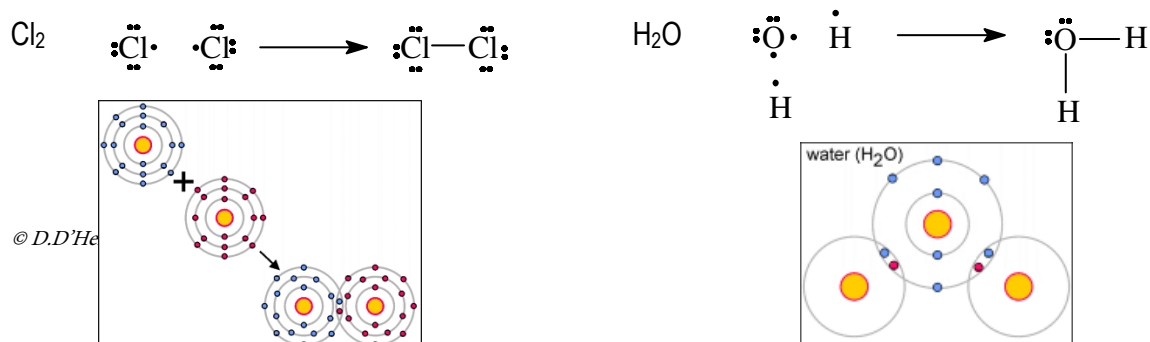


Beide waterstofatomen beschikken, na het ontstaan van het gemeenschappelijk elektronenpaar, over twee elektronen (heliumconfiguratie). De gezamenlijke energie-inhoud is lager dan beide waterstofatomen onderling. De onderlinge afstand tussen de kernen is 74pm, de energieinhoud is dan minimaal en de aantrekkende 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

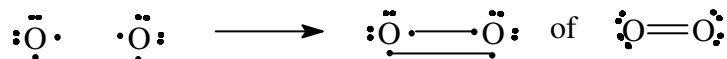
De voorstellingen van Lewis worden gebruikt om snel moleculen te kunnen voorstellen. Belangrijk is dat de Lewisvoorstellingen ons niets leren over de juiste ruimtelijke oriëntatie van atomen in moleculen !

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.

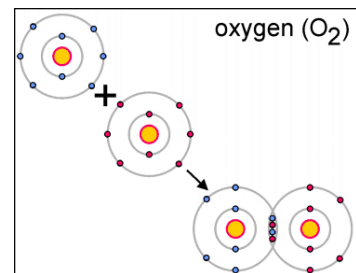
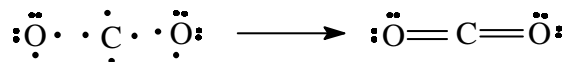


Dubbele covalente bindingen

O₂

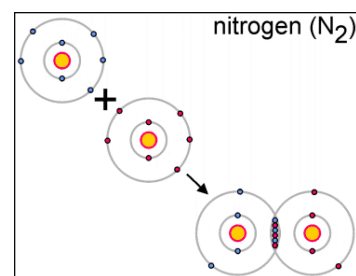
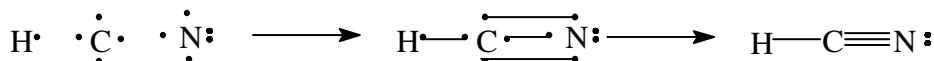
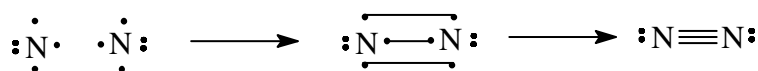


CO₂



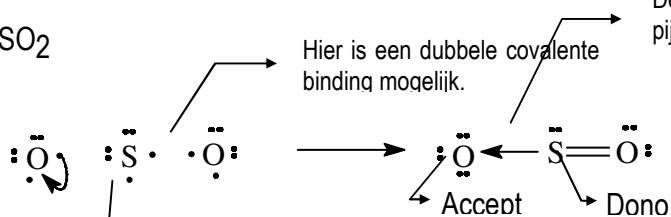
Drievoudige covalente bindingen

N₂, HCN



Datieve covalente binding of donor-acceptorbinding

SO₂

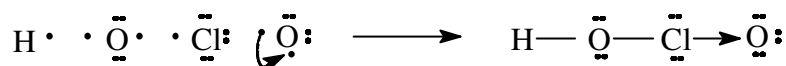


Het zwavel atoom kan geen normale covalente binding meer aangaan. Bij het zuurstofatoom kunnen de beide ongepaarde elektronen in één orbitaal plaatsnemen, zodat er een lege orbitaal ontstaat die kan overlappen met de volledig gevulde van zwavel.

Opmerking

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

HClO₂



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 molecule

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...

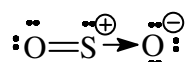
Soms kunnen meerdere structuurformules worden opgetekend. Die structuren met het kleinste aantal formele ladingen dragen de grootste bijdrage tot de realiteit. Structuren met positieve formele ladingen op sterk elektronegatieve elementen (zoals O) en structuren met gelijknamige ladingen op naburige atomen 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 , SF_6 .
- 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

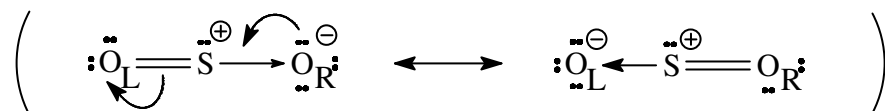
Volgens de Lewisstructuren zijn in moleculen als SO_2 en SO_3 2 verschillende types S-O bindingen aanwezig (dubbel gewoon covalent en datief enkelvoudig covalent).



SO_2

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.

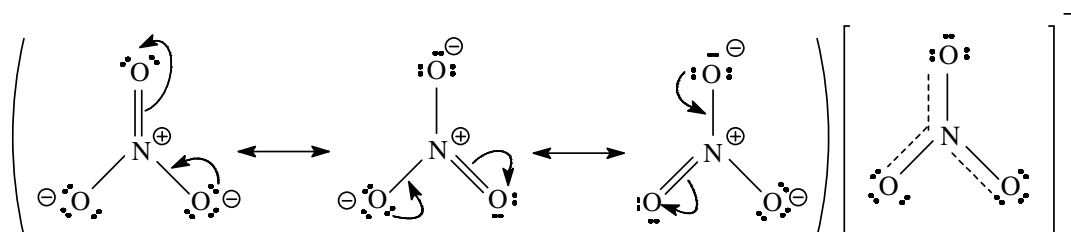
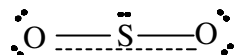


Volgende regels zijn in dit opzicht belangrijk:

- 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 SO_2 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 achtomringing.



Er zijn zes gedelocaliseerde elektronen.

Mesomerie treedt 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:

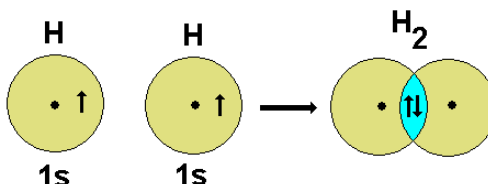


4. Theoriën omtrent de “vorming” van een atoombinding.

4.1. Valentiebindingstheorie

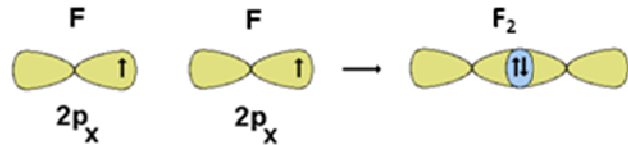
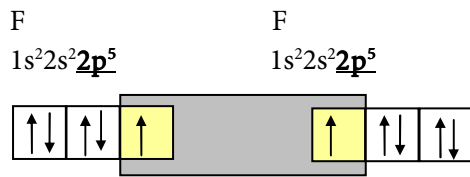
Dit is de eenvoudigste theorie. Hier gaat men ervan uit dat als twee atomen zich met elkaar binden, atoomorbitalen met elkaar overlappen. In de overlappingsruimte kan een gemeenschappelijk elektronenpaar ontstaan. Nu kunnen atoomorbitalen elkaar op twee manier overlappen:

- de symmetrie-assen van de overlappende orbitalen liggen in elkaars verlengde: men spreekt van een σ -overlapping of σ -binding (sigma). De elektronen hebben wel een tegengestelde spin, anders kunnen ze niet in eenzelfde orbitaal terecht komen.

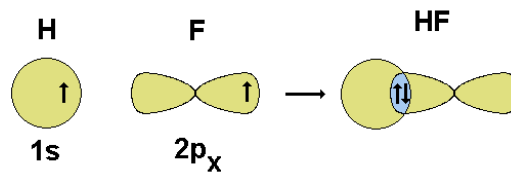
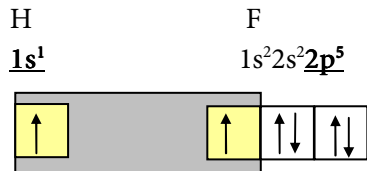


Andere voorbeelden

Difluor F₂

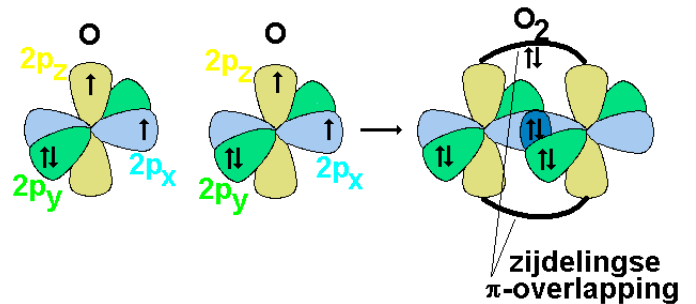
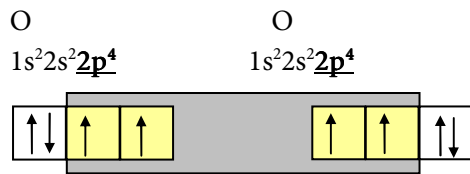


Waterstoffluoride HF

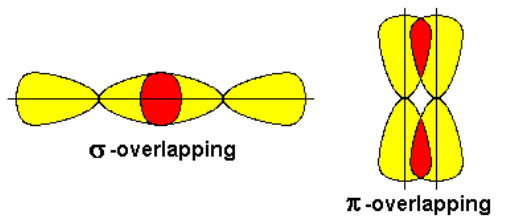


- orbitalen overlappen elkaar zijdelings: in dat geval spreekt men van een π-overlapping of π-binding.. In heel wat moleculen komen dubbele en/of drievoudige bindingen voor. Er moet dus twee of drie keer een overlapping tussen orbitalen optreden, want er ontstaan 2 of 3 gemeenschappelijke elektronenparen. Dit is o.a. het geval bij

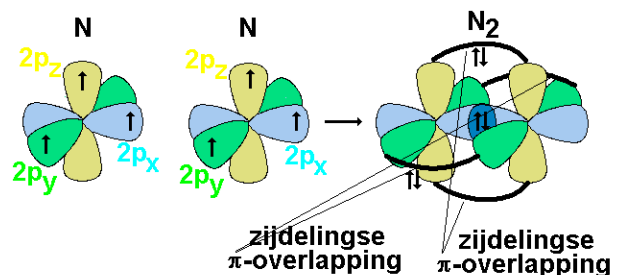
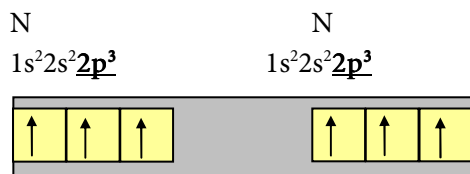
Dizuurstof O₂



De p_x-orbitalen overlappen elkaar rechtstreeks: er ontstaat een σ-binding. De p_z-orbitalen overlappen elkaar zijdelings. In dit geval spreekt men van een π-overlapping of **π-binding**: de **symmetrie-assen van de overlappende orbitalen lopen evenwijdig**, maar vallen niet samen.



Distikstof N₂



Naast de σ -binding (rechtstreekse overlapping tussen de p_x -orbitalen) zijn er nu twee π -bindingen (zijdelingse overlapping tussen respectievelijk de p_y -orbitalen en de p_z -orbitalen).

4.2. Molecuulorbitaaltheorie (MO-theorie van Hund, Mullikan en Lennard-Jones)

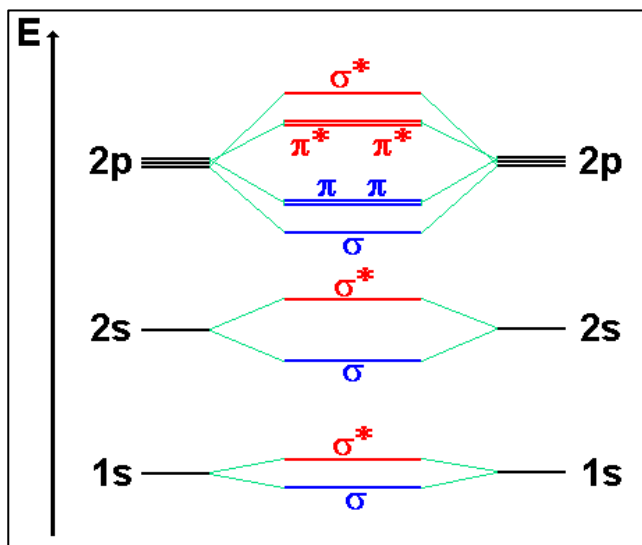
De **molecuulorbitaaltheorie** is een vrij complexe theorie. Als wij spreken over orbitalen, denken we onmiddellijk aan ruimtelijke vormen (bollen, halvers). Nochtans is een orbitaal in feite een wiskundige golf functie Ψ die typisch is voor bepaalde elektronen van een bepaald atoom. Ze geeft de waarschijnlijkheid weer om een elektron in een bepaalde ruimte aan te treffen. In deze golf functie wordt rekening gehouden met de aantrekking tussen de kern en de elektronen en de afstoting tussen de elektronen onderling. Wanneer, bij het ontstaan van een binding tussen twee atomen A en B, de atomen elkaar naderen zal er ook interactie tussen de atomen optreden: de atoomkernen stoten elkaar af, de elektronen van atoom A trekken de kern van atoom B aan en omgekeerd. Deze interacties hebben uiteraard een invloed op de golf functies Ψ_A en Ψ_B . In de MO-theorie wordt, in de mate van het mogelijke, rekening gehouden met deze interacties. Door combinaties van de golf functies Ψ_A en Ψ_B ontstaan twee nieuwe golf functies Ψ_{AB} en Ψ_{AB}^* . Met andere woorden, als twee **atoomorbitalen** elkaar overlappen, ontstaan twee nieuwe molecuulorbitalen.

*Van deze **molecuulorbitalen** heeft de eerste een lagere energie-inhoud (**bindende molecuulorbitale MO**), de tweede een hogere energie-inhoud (**anti-bindende molecuulorbitale MO***).*

Afhankelijk van de aard van de overlapping (rechtstreeks of zijdelings) van de atoomorbitalen, spreken we van σ - of π -molecuulorbitalen.

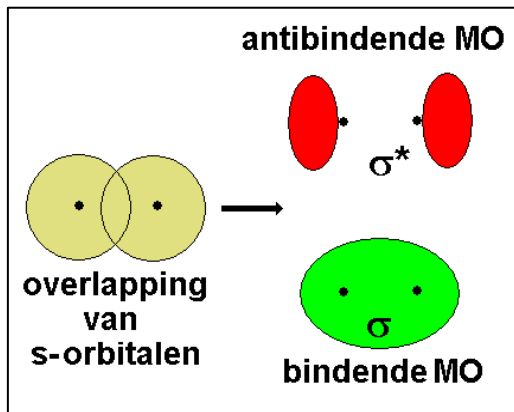
Energetisch betekent dit het volgende:

*De **elektronen** die aanwezig waren in de atoomorbitalen worden nu **verdeeld over de molecuulorbitalen volgens dezelfde regels als bij de atoomconfiguratie** (beginnen met MO met laagste energie, eerst deze MO opvullen alvorens met een volgende MO te beginnen). Uit het energieschema blijkt dan welke bindingen er tussen de atomen aanwezig zijn. Daarbij moet er rekening gehouden worden met volgende regels: een gevulde bindende MO vertegenwoordigt een binding van dat type (= energiewinst voor de elektronen), als ook de corresponderende MO* gevuld is, wordt de binding vernietigd (= energieverlies voor de elektronen).*

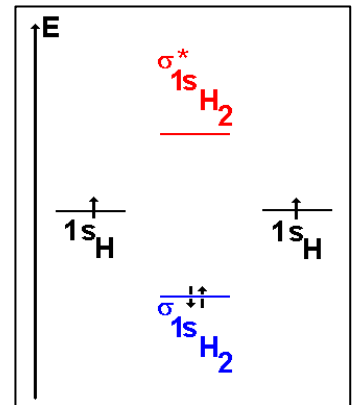


Voorbeelden

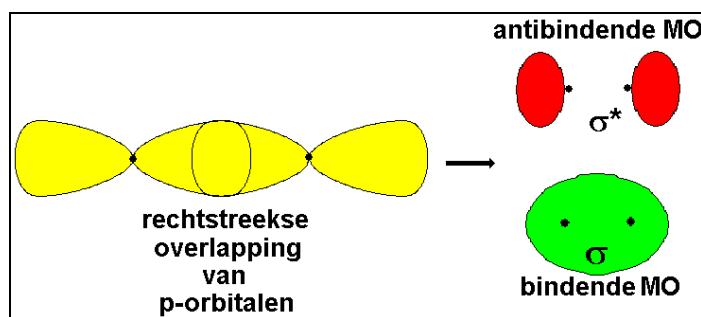
H_2



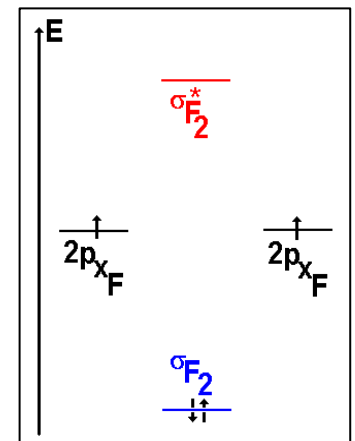
De $1s$ -elektronen van beide waterstofatomen bevinden zich nu in σ_{1s} . Ze bezitten dus minder energie dan oorspronkelijk. De H-atomen zijn aan elkaar gebonden met een σ -binding, ontstaan door overlapping van beide $1s$ -orbitalen.



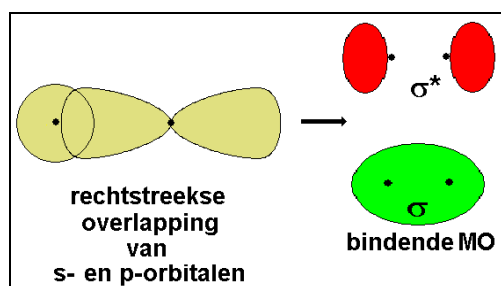
F_2



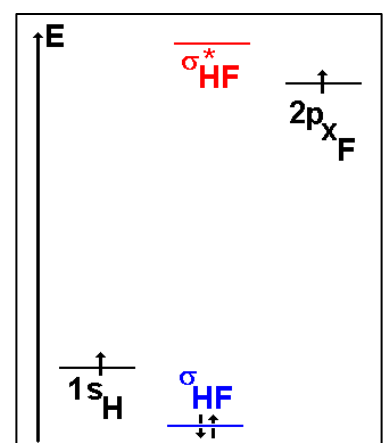
De $2p_x$ -elektronen van beide fluoratomen bevinden zich nu in σ_{2p_x} . Ze bezitten dus minder energie dan oorspronkelijk. De F-atomen zijn aan elkaar gebonden met een σ -binding, ontstaan door overlapping van beide $2p_x$ -orbitalen.



HF



Het $1s$ -elektron van H en het $2p_x$ -elektron van F bevinden zich nu in σ . Ze bezitten dus minder energie dan oorspronkelijk. De atomen zijn aan elkaar gebonden met een σ -binding, ontstaan door overlapping van de $1s$ -orbitale van H en de $2p_x$ -orbitale van F.

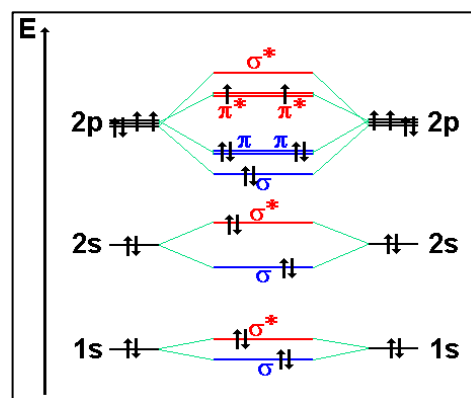


O₂

In de molecuulorbitalen moeten $2 \times 8 = 16$ elektronen geplaatst worden. Dit levert het energieschema hiernaast.

σ_{1s} en σ_{1s}^* en ook σ_{2s} en σ_{2s}^* heffen elkaar op. σ_{2p_x} bevat 2 elektronen en $\sigma_{2p_x}^*$ is leeg: dit vertegenwoordigt een **σ -binding**.

π_{2p_y} en π_{2p_z} bevatten elk een elektronenpaar, maar $\pi_{2p_y}^*$ en $\pi_{2p_z}^*$ bevatten ook elk één elektron. Globaal levert dit één **π -binding** op (Twee halve π -bindingen?).

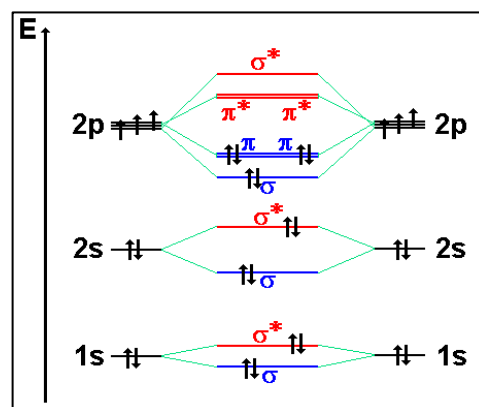


N₂

In de molecuulorbitalen moeten $2 \times 7 = 14$ elektronen geplaatst worden. Dit levert het energieschema hiernaast.

σ_{1s} en σ_{1s}^* en ook σ_{2s} en σ_{2s}^* heffen elkaar op. σ_{2p_x} bevat 2 elektronen en $\sigma_{2p_x}^*$ is leeg: dit vertegenwoordigt een **σ -binding**.

π_{2p_y} en π_{2p_z} bevatten elk een elektronenpaar en $\pi_{2p_y}^*$ en $\pi_{2p_z}^*$ bevatten geen elektronen: dit vertegenwoordigt twee **π -bindingen**.



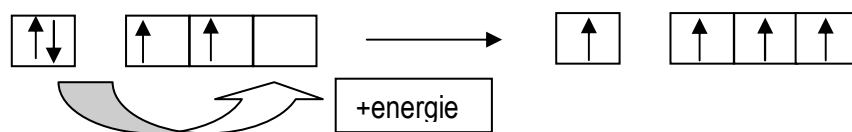
De MO-theorie levert ons vooral informatie over de energieverdeling van de elektronen en over de aard en de sterkte van de binding.

5. Ruimtelijke bouw en hybridisatie van moleculen

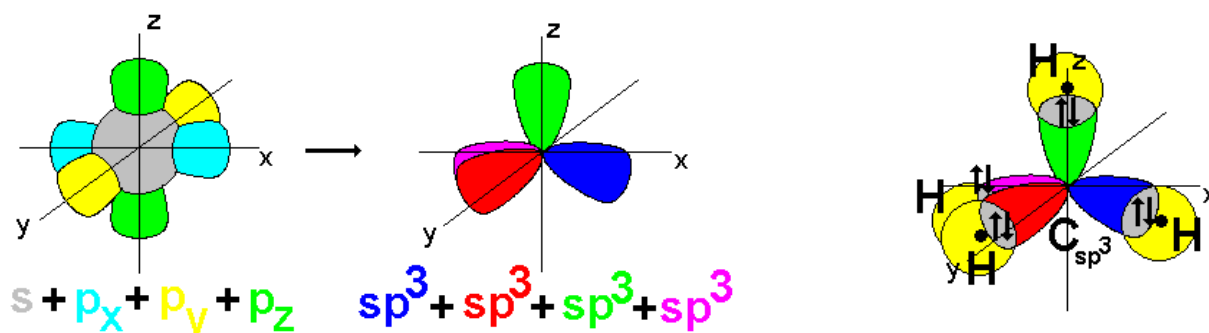
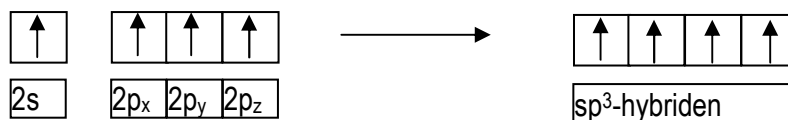
Lewisstructuren leveren ons geen informatie omtrent de werkelijke ruimtelijke bouw van moleculen. De valentiebindingstheorie laat ons in een aantal gevallen toe de ruimtelijke bouw af te leiden, maar in vele gevallen komt de structuur afgeleid van deze theorie niet overeen met de realiteit. Dit komt omdat de golf functies (en orbitalen) voor losse atomen (in feite waterstof) werden opgesteld, terwijl in moleculen atomen elkaar beïnvloeden. De valentiebindingstheorie heeft ook zijn tekortkomingen.

Als voorbeeld nemen we CH₄. Het koolstofatoom bezit als elektronenconfiguratie $1s^2 2s^2 2p^2$ in de **grondtoestand**. Het koolstofatoom heeft maar twee ongepaarde elektronen, maar kan blijkbaar toch 4 (bovendien gelijkwaardige) atoombindingen aangaan. Door toevoeging van een kleine hoeveelheid energie kunnen 4 ongepaarde elektronen ontstaan doordat 1 elektron (uit 2s) naar een leeg 2p orbitaal overgebracht wordt (bij andere atomen kan dit ook een vrij d-orbitaal zijn, als geen vrije p-orbitalen meer ter beschikking zijn). Het verspringen van een elektron van een orbitaal naar een ander heet **promotie**, het atoom is na promotie in **aangeslagen** toestand. Het opsplitsen van een elektronenpaar

kost weliswaar energie, maar het is toch gunstig mits het atoom nu meer bindingen kan aangaan (waarbij energie vrijkomt).

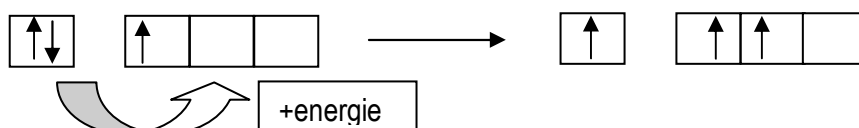


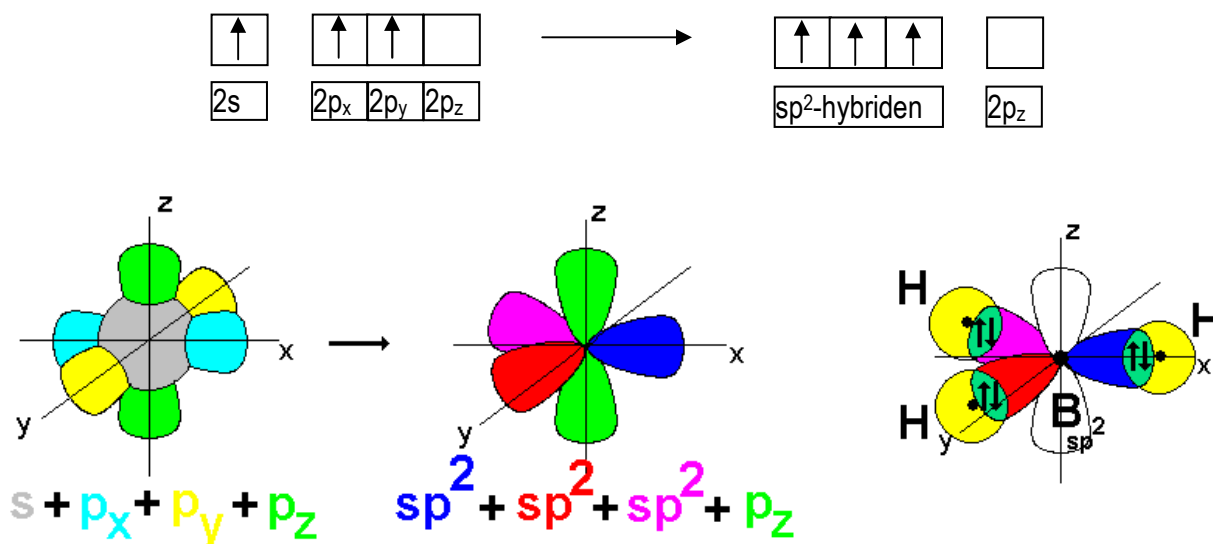
Een atoombinding ontstaat door het overlappen van atoomorbitalen. Wanneer de 3 p-orbitalen (die loodrecht op elkaar staan) overlappen met een s-orbitaal van H, zouden 3 H atomen in een hoek van 90° ten opzichte van elkaar staan. Het s-orbitaal van C kan dan nog overlappen met het s-orbitaal van een 4^{de} H atoom, die dan in om het even welke hoek ten opzichte van de andere H-atomen zou kunnen staan. Bovendien impliceert dit dat deze laatste C-H binding verschillend is van de vorige. Metingen tonen echter aan dat de 4 C-H atoombindingen gelijk zijn in lengte en bindingssterkte. Een overlapping van een s-orbitaal van H met respectievelijk een s- en 3 p-orbitalen van C kan dit niet verklaren. Dit kan echter wel als men aanneemt dat de 2s en drie half-bezette 2p orbitalen worden gecombineerd tot 4 gelijkwaardige sp^3 **hybride-orbitalen** (gelijkaardige waarschijnlijkheidsverdeling om elektron aan te treffen). Elk orbitaal heeft $\frac{1}{4}$ s karakter en $\frac{3}{4}$ p-karakter, en heeft dan ook overwegend de vorm van een p-orbitaal.



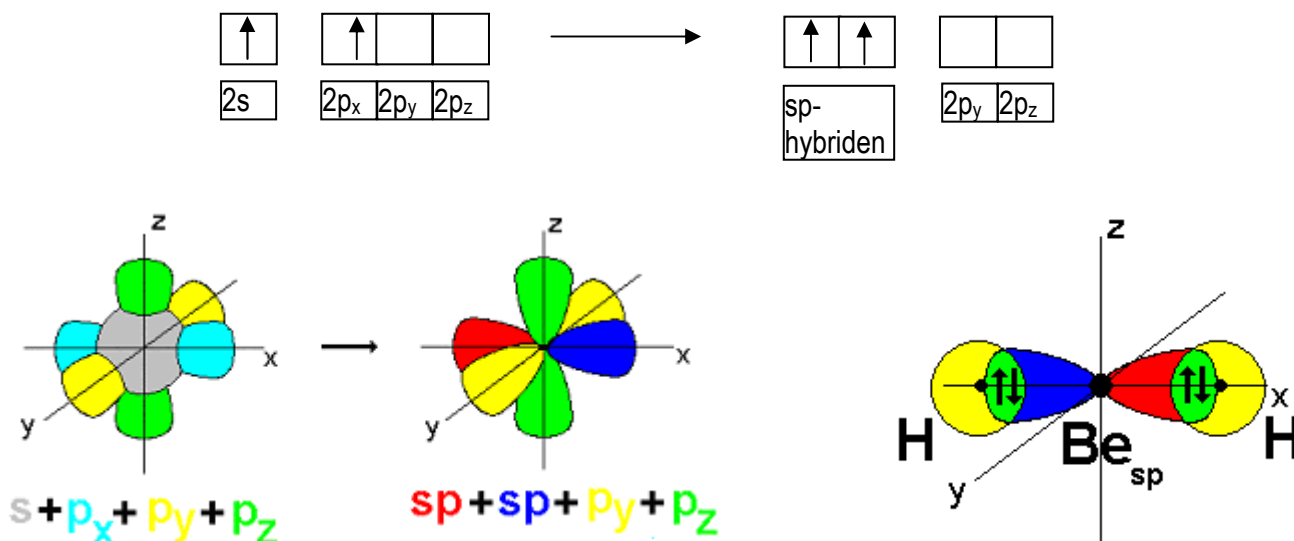
Deze 4 hybride-orbitalen stoten elkaar af en komen zo ver mogelijk uiteen te liggen. Dit betekent dat ze gericht zijn naar de hoekpunten van een tetraëder: de assen van de 4 sp^3 orbitalen vormen een hoek van $109^\circ 28'$. CH₄ heeft een tetraëdische structuur.

Het s-orbitaal hybridiseert niet altijd met de 3 p-orbitalen. Neem bijv. BH₃, BCl₃ of BF₃. De elektronenconfiguratie van het B-atoom is $1s^2 2s^2 2p^1$. B kan theoretisch slechts 1 normale covalente binding vormen, maar de praktijk geeft 3 bindingen aan. Door een kleine hoeveelheid energie toe te voegen kan een 2s elektron overgebracht worden naar een van de lege 2p orbitalen, zodat het B-atoom zich in aangeslagen toestand bevindt. De drie B-H bindingen zijn gelijk in binding en sterkte, wat betekent dat een s-orbitaal hybridiseert met twee p-orbitalen tot 3 gelijkwaardige sp^2 -orbitalen. Deze stoten elkaar af, zodat de drie sp^2 -orbitalen een hoek van 120° maken. De structuur is aldus **planair**. Het lege p-orbitaal staat loodrecht op het vlak van de sp^2 -orbitalen.





De elektronenconfiguratie van Be bedraagt $1s^2 2s^2 2p^0$ in de grondtoestand. Be zou dus geen normale covalente bindingen kunnen aangaan, want ze bezit geen ongepaarde elektronen. Om de nodige covalente bindingen te kunnen scheppen, moet er een kleine hoeveelheid energie aan toegevoegd worden om een elektron uit de $2s$ naar een $2p$ te brengen. Mits beide Be-H bindingen even sterk en gelijk in lengte zijn, kan overlapping van respectievelijk een s - en p -orbitaal met een s -orbitaal van H geen verklaring bieden. Blijkbaar overlappen een s - en p -orbitaal tot 2 gelijkwaardige sp -hybride orbitalen. De hybride-orbitalen liggen zo ver mogelijk uiteen en maken aldus een hoek van 180° ten opzichte van elkaar. De structuur van BeH_2 is aldus **lineair**.



Kenmerken van hybride-orbitalen:

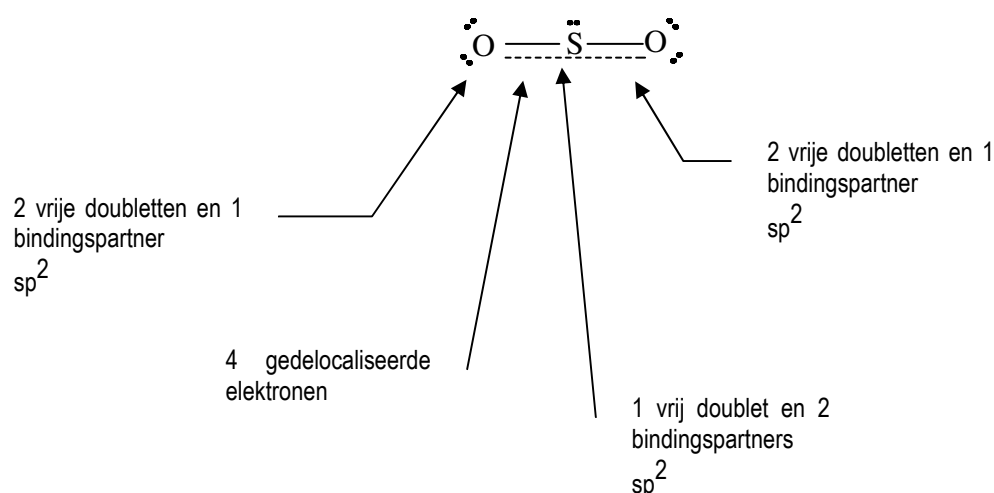
- alle hybride-orbitalen zijn gelijk van vorm
- alle hybride-orbitalen hebben een gelijke energie
- de hybridisatie grijpt slechts plaats op het ogenblik van de binding
- hybride-orbitalen liggen zo ver mogelijk van elkaar

Er zijn ook hybridisatie mogelijk waarbij d-orbitalen betrokken zijn. Bij PCl_5 is het P-atoom dsp^3 gehybridiseerd, bij SF_6 is het S atoom d^2sp^3 gehybridiseerd.

Om te bepalen welke hybridisatietoestand een bepaald atoom in een verbinding heeft ondergaan, berekent men de som van het aantal vrije dubletten (niet-bindende elektronenparen) en het aantal bindingspartners:

Som	Hybridisatie	geometrie	vb.
2	sp	180° - lineair	CO_2 C_2H_2 BeF_2 HCN N_2 CN^-
3	sp^2	120° - planair	BF_3 C_2H_4 SO_3 NO_3^- SO_2 CO_2 S_2 SO_2
4	sp^3	109° - tetraëdrisch	CH_4 NH_4^+ SO_4^{2-} NH_3 H_3O^+ H_2O BF_3 Cl_2
5	dsp^3	hexaëder/trigonaal bipiramidaal	PCl_5
6	d^2sp^3	octaëder/tetragonaal bipiramidaal	SF_6

In geval van mesomerie moet de hybridisatie worden bepaald op de hybride.



In het licht van hybridisatie en molecuulorbitalentheorie kunnen we opnieuw de σ - en π -bindingen bekijken. Een binding ontstaat door het overlappen van atoom- en of hybride-orbitalen, telkens met vorming van twee nieuwe molecuulorbitalen (telkens een bindend en anti-bindend).

σ -binding:

σ -moleculaire orbitalen kunnen op volgende wijze ontstaan:

- overlapping van 2 s orbitalen: vb. H_2
- hybride-hybride-overlapping: vb. Cl_2 , overlapping van 2 sp^3 orbitalen. De overige sp^3 orbitalen worden gebruikt voor de vrije elektronenparen.
- s-hybride overlapping: vb. HCl , waarbij een overlapping van het s-orbitaal van H overlapt met een sp^3 van Cl.

In ieder geval is de σ -binding een stevig binding ontstaan door overlapping van 2 orbitalen die in elkaars verlengde liggen, en waar beide elektronen zich tussen beide atoomkernen bevinden.

π -binding

Overblijvende 2p-orbitalen bij een sp^2 of sp gehybridiseerde atomen kunnen ook overlappen wanneer tussen beide atomen een σ -binding wordt gevormd. Deze overlapping is zijdelingse en minder uitgesproken dan de σ -binding. Deze molecuulorbitalen bestaan uit twee gedeelten, een gedeelte boven en onder (of links en rechts) van de eigenlijke σ -binding. Deze orbitalen zijn de π -bindingen.

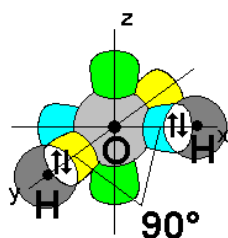
Overzicht verschillen tussen σ - en π -binding:

σ - binding	π -binding
grote overlapping van s/hybride orbitalen \rightarrow sterke interactie	zijdelingse overlap \rightarrow minder sterk
rond de verbindingsas zijn ze symmetrisch (axial symmetrie) \rightarrow vrije rotatie	orbitalen bestaan uit 2 lobben, geen vrije rotatie
binding ligt internucleair, de elektronen zijn gelocaliseerd	elektronen liggen boven en onder de internucleaire as, de elektronen kunnen zich uitstrekken over meerdere atoomkernen, de elektronen zijn gedelocaliseerd
er is slechts plaats voor 1 binding	er is plaats voor 2 π orbitalen
\rightarrow π -binding is veel reactiever dan een σ -binding	

6. Enkele voorbeelden die het nut van het gebruik van hybridisatie aantonen

1. H_2O

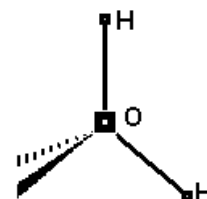
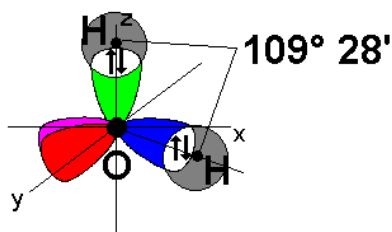
- zonder hybridisatie van het zuurstof atoom



Zonder hybridisatie van het zuurstofatoom heeft men tussen de twee zuurstof-waterstof-bindingen een bindingshoek van 90° . Metingen wijzen op **104°** . Het verschil van 14° werd verklaard door te steunen op de afstoting tussen de δ^+ -ladingen van de H-atomen (zie later), die zelf het gevolg zijn van het verschuiven van het bindende elektronenpaar naar het meer elektronegatieve zuurstof (zie later).

- met hybridisatie van het zuurstof atoom

Wanneer wij veronderstellen dat het zuurstof atoom in een sp^3 -gehybridiseerd is, bedragen de bindingshoeken van $109^\circ 28'$, wat al veel dichter de realiteit (**104°**) benadert. Het kleine verschil worden verklaard door aan te nemen dat de niet-bindende orbitalen elkaar onderling sterker afstoten dan de bindende, waardoor de bindende orbitalen dichter naar elkaar toekomen.

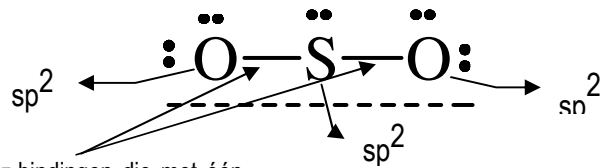


Werk zelf het voorbeeld van de ammoniakmolecule op dezelfde wijze uit, als je weet dat de bindingshoeken tussen de verschillende stikstof-waterstof-bindingen in de realiteit **107°** bedragen.

2. SO₂

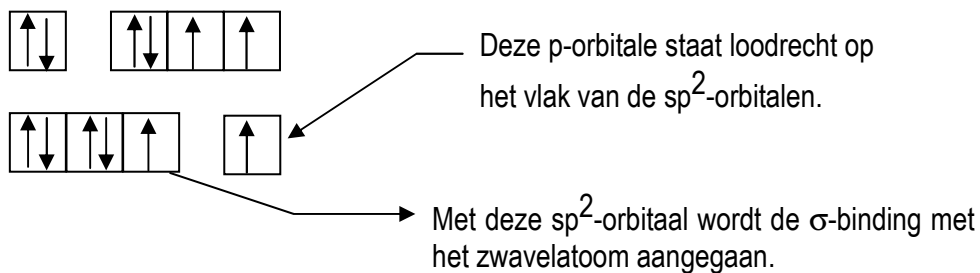
Willen wij een beter inzicht krijgen in het mesomerie-fenomeen, dan kan dit eveneens via de ruimtelijke structuur van de moleculen en de polyatomische ionen.

Nemen wij het eenvoudige voorbeeld van SO₂.

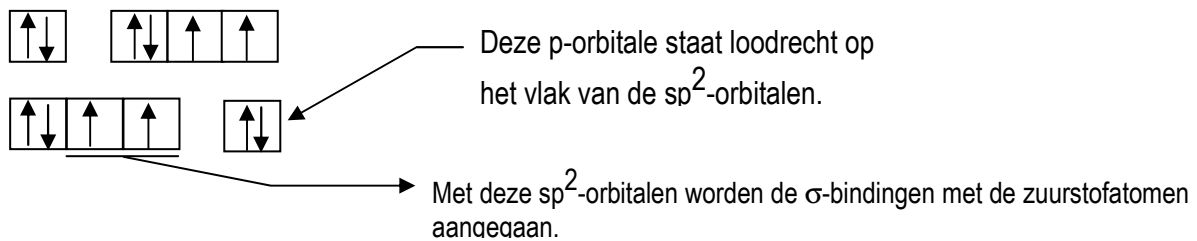


Deze beide bindingen zijn σ -bindingen die met één van de sp^2 -hybridorbitalen moeten worden aangegaan.

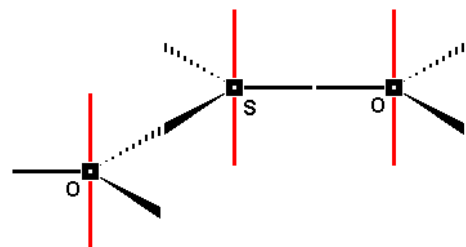
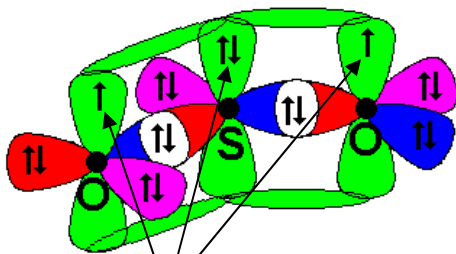
De hybridisatie van de beide zuurstofatomen gebeurt als volgt:



Vermits het zwavelatoom twee σ -bindingen vormt met de beide zuurstofatomen moet de hybridisatie als volgt plaatsgrijpen:



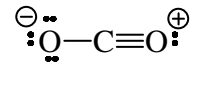
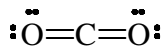
De structuur wordt dan:



Deze vier elektronen verplaatsen zich over de drie kernen (een minimum om van mesomerie te kunnen spreken) via de p-orbitalen die loodrecht op het vlak van de sp^2 -orbitalen staan.

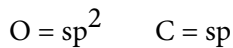
3. CO₂

De lewisstructuur is de volgende:

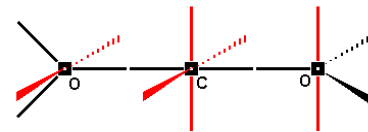


(De andere structuren dragen formele ladingen en zijn dus minder stabiel:)

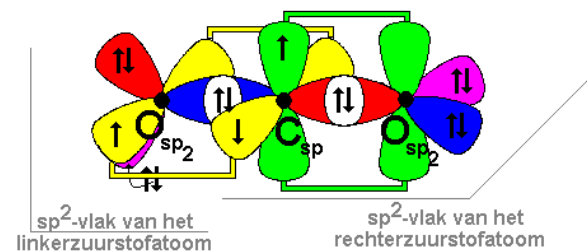
Hybridisatietoestanden:



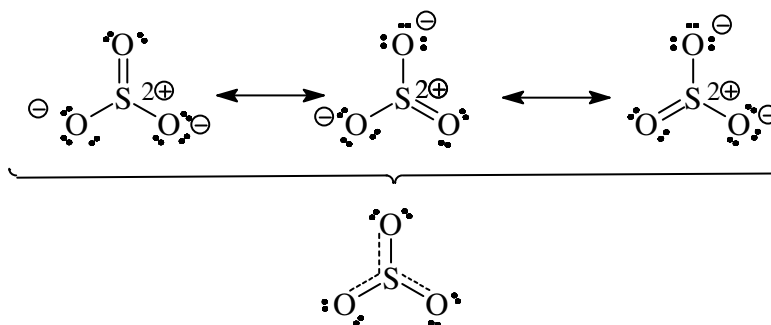
Het koolstofatoom moet een σ - en een π -binding aangaan met ieder van de zuurstofatomen. Dat betekent vier ongepaarde elektronen bij C. Twee hiervan komen terecht in ieder van de beide sp -hybridorbitalen, de beide andere zitten in ieder van de resterende p -orbitalen.



De beide zuurstofatomen moeten één σ -binding aangaan met het koolstofatoom en dat moet, vanwege het feit dat de symmetrie-assen van de overlappende orbitalen in elkaars verlengde moeten liggen, gebeuren met één van de sp^2 -hybridorbitalen. De tweede binding is een π -binding die kan gebeuren met de p -orbitale die loodrecht staat op het vlak van de sp^2 -hybridorbitalen.

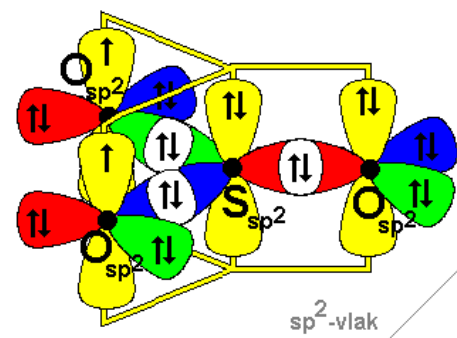
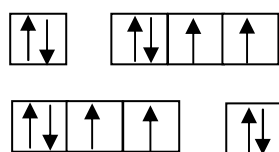


4. SO₃

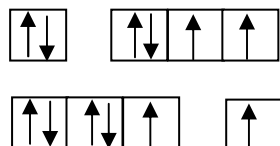


De hybridisatietoestand van het zwavelatoom, zowel als van de zuurstofatomen is sp^2 . Het zwavelatoom moet met ieder van de drie sp^2 -hybridorbitalen een σ -binding kunnen vormen. Het zuurstofatoom moet met de sp^2 -hybridorbitalen slechts één σ -binding kunnen aangaan.

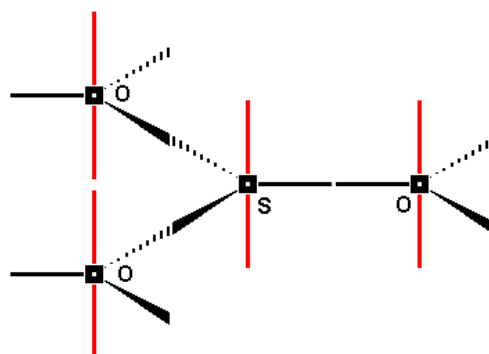
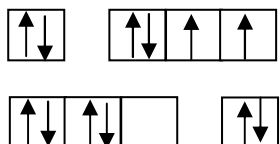
Elektronenconfiguratie van zwavel voor en na hybridisatie



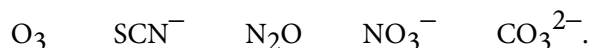
Elektronenconfiguratie van twee zuurstofatomen voor en na hybridisatie



Bij het derde zuurstofatoom zal één lege hybridorbitale moeten aanwezig zijn om te kunnen overlappen met die ene gevulde sp^2 -orbitale van het centrale zwavelatoom.



Geef, naar analogie met wat voorafgaat, de ruimtelijke structuur van:



7. 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	%cov	% ion	ΔEN	%cov	% ion	ΔEN	%cov	% ion	ΔEN	%cov	% ion
0.0	100	0	1.0	78	22	2.0	37	63	3.0	11	89
0.1	99.8	0.2	1.1	74	26	2.1	33	67	3.1	9	91
0.2	99	1	1.2	70	30	2.2	30	70	3.2	8	92
0.3	98	2	1.3	66	34	2.3	27	73	3.3	7	93
0.4	96	4	1.4	61	39	2.4	24	76	3.4	6	94
0.5	94	6	1.5	57	43	2.5	21	79	3.5	5	95
0.6	91	9	1.6	53	47	2.6	18	82	3.6	4	96
0.7	88	12	1.7	49	51	2.7	16	84	3.7	3	97
0.8	85	15	1.8	44	56	2.8	14	86	3.8	3	97
0.9	82	18	1.9	41	59	2.9	12	88	3.9	2	98

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.

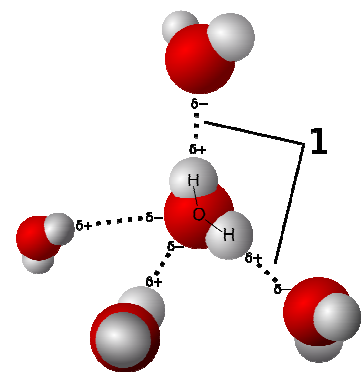
Om na te gaan of een molecule al of niet polair is, tekenen we de juiste ruimtelijke structuur. We brengen langs de bindingen vectoren aan. De zin van de vectoren is van $\delta+$ naar $\delta-$ en de grootte evenredig met ΔEN . Vervolgens wordt de som van de vectoren gemaakt. Is de som gelijk aan nul 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 EN
- de molecule asymmetrisch is.

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 $\delta+$, 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 H₂O 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