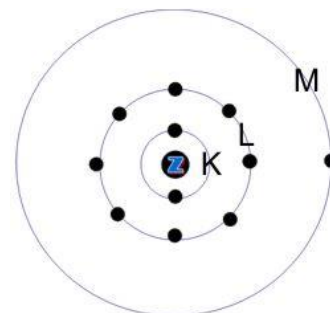


Mesomerie en grensstructuren (overzicht)

Atoommodel

Een atoom is opgebouwd uit een kern met protonen en neutronen en daar omheen een ‘wolk’ van elektronen (e^-).

Uit metingen aan ionisatie-energieën¹⁾ is gebleken dat de elektronen volgens een bepaalde structuur in de ‘wolk’ aanwezig zijn. Deze structuur is op te vatten als een verzameling energieniveaus²⁾. Deze energieniveaus worden vaak met *schillen* aangeduid en krijgen de benaming K-schil, L-schil, M-schil enzovoort³⁾. De K-schil zit het dichtst op de kern. Elektronen worden volgens een patroon verdeeld over de schillen⁴⁾.



Deze *elektronenconfiguratie* is te vinden in tabel 99 van BINAS.

Voor fosfor bijvoorbeeld is de elektronenconfiguratie 2,8,5. Dit betekent:

2 e^- in de K-schil, 8 e^- in de L-schil en 5 e^- in de M-schil.

In de afbeelding zie je een voorbeeld van het natriumatoom.

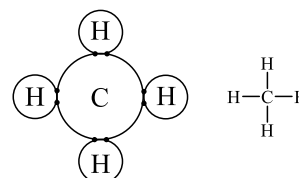
Bij chemische reacties moeten deeltjes met elkaar botsen. Dat betekent dat steeds alleen de buitenkant van de elektronenwolk hierbij betrokken is. Het gaat om de elektronen in de *buitenste* schil. Deze elektronen worden *valentie-elektronen* genoemd. Fosfor heeft dus 5 valentie-elektronen.

Opvallend is dat bij de stabiele edelgassen er steeds 8 valentie-elektronen zijn (behalve bij He). Bij het vormen van ionen en atoombindingen zullen de atomen er naar streven om ook 8 valentie-elektronen te krijgen. Dit is de *octetregel*. Bij het vormen van ionen gebeurt dit door het afstaan of opnemen van elektronen. Dit verklaart de ladingen van de enkelvoudige ionen. Bijvoorbeeld Na^+ , Mg^{2+} , P^{3-} , S^{2-} en Cl^- .

Atoombindingen

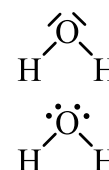
Bij het vormen van atoombindingen lenen de atomen elektronen van elkaar. Tussen twee atomen wordt steeds één elektron van het ene atoom gedeeld met één elektron van het andere atoom. Zo ontstaat er een elektronenpaar dat zorgt voor de binding. In structuurformules wordt dit elektronenpaar met een streepje weergegeven. Er is dan sprake van een *bindend* elektronenpaar. Het aantal elektronen dat in een verbinding zorgt voor een bindend elektronenpaar wordt *covalentie* genoemd. Dit is ook gelijk aan 8 – aantal valentie-elektronen. De elektronen die niet zorgen voor een atoombinding vormen *niet-bindende* elektronenparen.

De afbeelding toont als voorbeeld het CH_4 -molecuul. Hierin komen alleen bindende elektronenparen voor.



Elektronenformule / Lewisstructuur

Het is gebruikelijk om bij structuurformules alleen de bindende elektronenparen met streepjes weer te geven. Wanneer je ook de niet-bindende elektronenparen tekent is er sprake van een elektronenformule of lewisstructuur⁵⁾. Hiernaast zie je een voorbeeld voor H_2O . De niet-bindende elektronenparen mogen als streepje of als puntjes getekend worden.



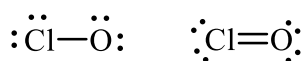
Bij eenvoudige structuren komt het tekenen van lewisstructuren neer op het volgende:

1. teken eerst de 'gewone' structuurformule
2. vul bij ieder atoom (behalve H) aan met streepjes totdat er in totaal 4 streepjes om het atoom staan (dus bindende en niet-bindende paren samen).

Zodra er 4 streepjes (= 4 elektronenparen) om een atoom staan heeft het $8 e^-$ in de buitenste schil. Precies evenveel als een edelgas en dat is gunstig. Als ieder atoom 4 elektronenparen om zich heen heeft (bindend en eventueel ook niet-bindend) is er voldaan aan de *octetregel*.

Het tekenen van lewisstructuren van samengestelde ionen is lastiger. Er is dan namelijk sprake van één of meer afwijkende covalenties. Deze afwijkende covalenties zorgen er voor dat er een lading ontstaat.

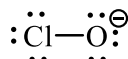
Een eenvoudig voorbeeld is het ion ClO^- . Cl heeft covalentie 1 en O heeft covalentie 2. Dat betekent dat één van beide atomen een afwijkende covalentie krijgt. Als lewisstructuur kun je de volgende twee mogelijkheden tekenen (zonder lading erbij):



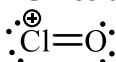
Maar welke is de juiste?

Een handige manier is dit uit te zoeken is om te berekenen hoeveel *bindende* elektronenparen er in de lewisstructuur aanwezig moeten zijn. Volgens de octetregel zijn er $2 \times 8 = 16 e^-$ nodig. Het beschikbare aantal e^- wordt bepaald door de valentie-elektronen en de eventuele lading van het deeltje. We krijgen dan $7 (\text{Cl}) + 6 (\text{O}) + 1 (\text{lading}) = 14 e^-$. Het verschil is $16 - 14 = 2 e^-$. Dat is één bindend elektronenpaar. De linker structuur is dus de juiste. Er moet nog wel een lading genoteerd worden.

Als je in de linker structuur het bindende elektronenpaar in tweeën deelt, krijgen zowel Cl als O 7 valentie-elektronen. Voor Cl klopt dat, maar O heeft dan één e^- te veel. Hierdoor krijgt O een *formele lading* van -1. Een formele lading is de lading op een specifiek atoom. Dit klopt met het ion ClO^- . De juiste lewisstructuur is dus:



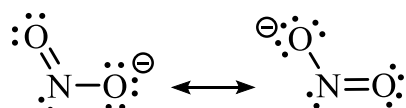
De rechter structuur zou ook kunnen bestaan. Daarin krijgen zowel Cl als O 6 valentie-elektronen. Dit klopt voor O, maar Cl heeft dan één e^- te weinig en krijgt een *formele lading* van +1. Het gaat hier dus om het ion ClO^+ .



Mesomerie en grensstructuren

Soms kun je meerdere lewisstructuren tekenen. Voor het ion NO_2^- (nitriet) bijvoorbeeld heb je in totaal $3 \times 8 = 24 e^-$ nodig (het ion bevat 3 atomen). De beschikbare elektronen zijn de valentie-elektronen: $5 e^-$ van N en $2 \times 6 = 12 e^-$ van O. Totaal $17 e^-$. Omdat het ion een lading heeft van -1, komt er nog $1 e^-$ bij: totaal $18 e^-$ beschikbaar.

Dit betekent dat er $24 e^- - 18 e^- = 6 e^-$ onderling gedeeld moeten worden via 3 *bindende* elektronenparen. Je kunt nu de volgende twee lewisstructuren tekenen:



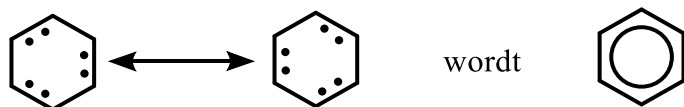
Controleer of om ieder atoom 4 elektronenparen getekend zijn (hier zijn de streepjes de bindende elektronenparen en de twee puntjes de niet-bindende elektronenparen).

Waar de covalentie afwijkt is er sprake van een formele lading. Hier is dat op één van beide O-atomen.

Het lijkt alsof het twee keer dezelfde structuur is en dat het ion gewoon geroteerd is. Dat is niet het geval, want de atomen worden denkbeeldig met een punaise vastgezet. De elektronen van een dubbele (of drievoudige) binding en niet-bindende elektronenparen kunnen zich over de atomen verdelen. Dit verschijnsel heet: *mesomerie*. Als mesomerie kan optreden, zal dit altijd gebeuren omdat mesomerie het deeltje energetisch stabiel maakt⁶⁾.

De twee getekende structuren worden *grensstructuren* genoemd. Tussen de grensstructuren staat een pijl met twee punten: $\longleftrightarrow$.

De grensstructuren zijn geen bestaande structuren. In werkelijkheid zijn de elektronen gelijkmatig verdeeld over de betreffende atomen⁷⁾. Soms wordt dit met een stippellijn aangegeven. Bij benzeenringen treedt ook mesomerie op en worden in de gemiddelde structuurformule de elektronen met een rondje aangegeven.



Samenvatting voor het tekenen van mesomere grensstructuren

1. Bepaal van het deeltje (molecuul of ion) hoeveel elektronen nodig zijn: aantal aanwezige atomen $\times 8$ (H laat je buiten beschouwing).
2. Bepaal hoeveel elektronen beschikbaar zijn: optelsom valentie-elektronen eventueel verrekend met de lading
3. Bepaal het aantal *bindende* elektronenparen: (aantal bij 1 – aantal bij 2) $\div$ 2.
4. Teken de structuurformule met het juiste aantal bindingsstreepjes (zie 3).
LET OP: hierbij kunnen sommige atomen een afwijkende covalentie hebben.
5. Vul aan met *niet-bindende* elektronenparen (als streepje of twee puntjes) totdat om ieder atoom 4 paren getekend zijn (geldt niet voor H).
6. Bepaal voor de atomen met *afwijkende* covalentie de *formele lading*: tel het aantal e^- op dat bij één bepaald atoom hoort, waarbij een bindend elektronenpaar voor 1 e^- geldt, en vergelijk dit met het normale aantal valentie-elektronen.
7. Maak de atomen denkbeeldig vast aan het papier met punaises en kijk of je kunt schuiven met elektronen. Gebruik hiervoor *uitsluitend* de tweede binding van een dubbele binding en de niet-bindende elektronenparen. Iedere nieuw gevonden structuur levert een nieuwe grensstructuur op. Let weer op de formele lading.
LET OP: je mag bij het tekenen van grensstructuren NOOIT atomen verplaatsen!
8. Noteer de grensstructuren met de juiste pijl ertussen: $\longleftrightarrow$.
9. Mesomerie treedt op zodra je twee of meer grensstructuren kunt tekenen.

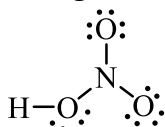
voetnoten

- 1) De ionisatie-energie is de energie die nodig is om een elektron volledig te verwijderen van een atoom. Hoe de structuur van de elektronenwolk volgt uit ionisatie-energieën wordt in hoofdstuk 14 behandeld.
- 2) De energieniveaus zijn weer onder te verdelen in subniveaus die met de letters s, p, d en f worden aangeduid. Dit valt buiten de examenstof, maar wordt toch in hoofdstuk 14 (kort) besproken.
- 3) In het begin van de 20^e eeuw werden experimenten met straling uitgevoerd. Er bleek een verschil te zijn in de doorlaatbaarheid van straling. De herkomst van de straling werd gezocht in het terugvallen van een elektron in een bepaalde schil. De schillen kregen dezelfde letter als de soort straling. Voor de destijds gevonden straling die het meest energetisch was, werd de letter K gekozen. Er werd van uitgegaan dat er in de toekomst wellicht een straling uit atomen werd ontdekt die nog energetischer was die dan kon worden aangeduid met een lagere letter in het alfabet.
- 4) Bij dit patroon zijn ook de subniveaus s, p, d en f betrokken. Dit komt ter sprake in hoofdstuk 14.
- 5) Je kunt de begrippen elektronenformule en lewisstructuur door elkaar gebruiken. Meestal worden bij lewisstructuren puntjes gebruikt in plaats van streepjes. Combinaties daarvan zijn echter ook toegestaan.
- 6) Dit is meetbaar. Er wordt gesproken over ‘mesomere stabilisatie’.
- 7) De betreffende elektronen hebben geen vaste plek tussen atomen (als bindend paar) of om atomen (als niet-bindend paar). Ze worden daarom ook wel ‘gedelokaliseerde elektronen’ genoemd.

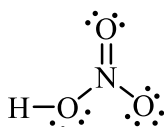
OPGAVEN

1. Zuurstof (O_2) en ozon (O_3) bestaan beide uitsluitend uit zuurstofatomen.
- a. Teken de lewisstructuur van ozon aan de hand van twee grensstructuren. Zet eventuele formele ladingen bij het juiste atoom.
- Ozon is een zeer reactieve stof. Vele van de reacties van ozon kunnen worden verklaard door aan te nemen dat ozon twee ongepaarde elektronen heeft (zo'n deeltje wordt ook wel *biradicaal* genoemd).
- b. Teken de elektronenformule van ozon als biradicaal.

2. Leerling A en B tekenen een verschillende lewisstructuur voor HNO_3 :

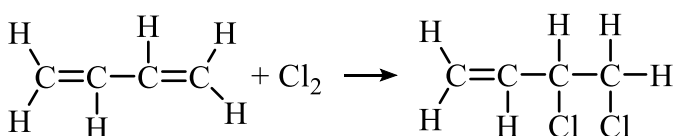


structuur leerling A

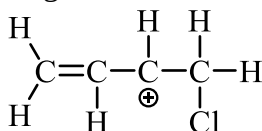


structuur leerling B

- a. Neem beide lewisstructuren over en plaats hierin de juiste formele lading(en).
- b. Leg uit of beide structuren mesomere grensstructuren van elkaar kunnen zijn.
- c. Leg uit welke lewisstructuur de meest acceptabele is.
(tip: beredeneer dit vanuit het ion NO_3^-)
3. a. Teken de drie mesomere grensstructuren van het carbonaation als elektronenformules.
- b. Alle drie C-O-bindingen in het carbonaation hebben dezelfde lengte: $1,31 \cdot 10^{-10}$ m. Geef hiervoor een verklaring.
- c. De C-O binding in koolstofmonoxide heeft een lengte van $1,13 \cdot 10^{-10}$ m. Verklaar waarom deze waarde afwijkt van de bindingslengte in het carbonaation.
4. Van diazomethaan, H_2CN_2 bestaan twee mesomere grensstructuren. H_2CN_2 is een niet-cyclisch molecuul waarbij de twee H-atomen aan het C-atoom gebonden zijn. Teken beide grensstructuren en geef hierin een eventuele formele lading aan.
5. Lachgas (N_2O) heeft de structuurformule $N-N-O$. Van dit molecuul kunnen twee lewisstructuren worden getekend.
- a. Geef de twee lewisstructuren en beredeneer welke atomen in het molecuul een formele lading hebben.
- b. Leg uit dat de structuurformule $N-O-N$ geen stabiel molecuul oplevert.
6. Bij de additie van chloor aan but-1,3-dieen in de molverhouding 1 : 1 is het logisch dat er 3,4-dichloorbut-1-een ontstaat:



Men heeft ontdekt dat deze reactie in een aantal stappen verloopt. Bovendien zijn er ionen bij betrokken. Men neemt aan dat bij één van deze reactiestappen een ion is ontstaan met de volgende structuurformule:



- a. Leg uit dat in het bovenstaande ion een formele lading van 1+ aanwezig is op het derde koolstofatoom.

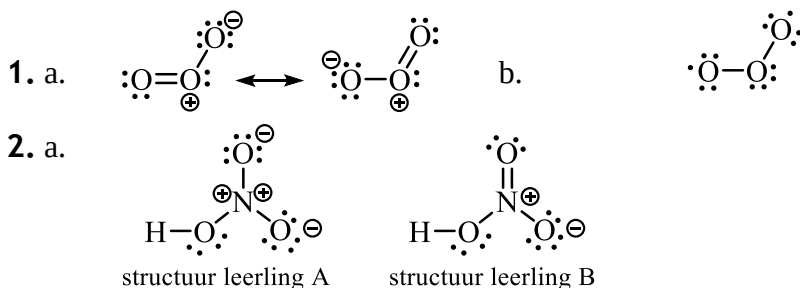
In de laatste reactiestap bindt een ion Cl^- zich aan het positief geladen koolstofatoom. Hiermee wordt het product 3,4-dichloorbut-1-een gevormd.

In het reactiemengsel kan echter ook 1,4-dichloorbut-2-een aangetoond worden.

- b. Geef de structuurformule van 1,4-dichloorbut-2-een.
- c. Leg met behulp van mesomerie het ontstaan van 1,4-dichloorbut-2-een uit.

ANTWOORDEN

Opmerking: Bij het tekenen van lewisstructuren maakt het niet uit of je de niet-bindende elektronenparen als streepje of als twee puntjes tekent. De streepjes of puntjes hoeven ook niet per se symmetrisch om het betreffende atoom getekend te worden. In deze antwoorden worden consequent puntjes gebruikt voor de niet-bindende elektronenparen.



Toelichting: Tel het aantal elektronen om een atoom en reken een bindend elektronenpaar voor 1 e^- (want het andere e^- hoort bij het andere atoom). Bepaal het verschil met het normale aantal valentie-elektronen en je hebt de formele lading.

Bij leerling A hebben de O-atomen rechts 7 e^- en $6 - 7 = -1$.

Het N-atoom heeft 3 e^- en $5 - 3 = +2$ (aangegeven met twee keer $\oplus$).

Bij leerling B heeft de O rechtsonder 7 e^- , dus -1 en N heeft 4 e^- , dus $5 - 4 = +1$.

- b. Bij het tekenen van grensstructuren mag je alleen niet-bindende elektronenparen verplaatsen en een elektronenpaar van een dubbele binding. De positie van de atomen en het aantal elektronen(paren) moet hetzelfde blijven. Dat is hier ook het geval. Zowel leerling A als leerling B hebben in totaal 12 elektronenparen getekend. De atomen zijn niet verplaatst. Beide structuren zijn dus grensstructuren.

- c. Een acceptabele lewisstructuur voldoet aan de volgende kenmerken:

1. er wordt zo veel mogelijk voldaan aan de octetregel
2. er zijn zo weinig mogelijk formele ladingen aanwezig

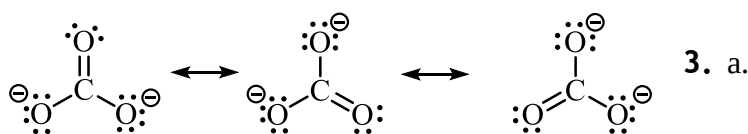
In de structuur van leerling A voldoet het N-atoom niet aan de octetregel en dat is wel het geval in de structuur van leerling B. Deze structuur is het meest acceptabel.

Beredenerend vanuit het ion NO_3^- kom je als volgt tot dezelfde conclusie:

Er zijn $4 \times 8 = 32 e^-$ nodig (octetregel). Er zijn $5(\text{N}) + 3 \times 6(\text{O}) + 1(\text{lading}) = 24 e^-$ beschikbaar.

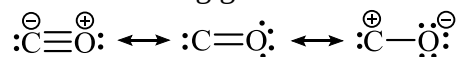
Er moeten $32 - 24 = 8 e^-$ gedeeld worden. Dat betekent 4 *bindende* elektronenparen.

Alleen de structuur van leerling B heeft 4 bindende elektronenparen.



- b. Alle C-O bindingen in CO_3^{2-} zijn in feite het gemiddelde tussen twee keer een C-O binding en één keer een C=O binding.

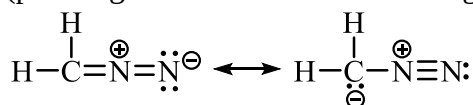
- c. CO is een lastig geval voor wat betreft de grensstructuren:



In de grensstructuren bevindt zich ook een drievoudige binding. Hierdoor is de CO-binding kleiner dan in het carbonaation.

4. Om te bepalen hoeveel bindende elektronenparen er zijn (naast twee keer een C-H binding), kun je het beste uitgaan van het ion CN_2^{2-} .

Er zijn dan $3 \times 8 = 24 e^-$ nodig. Er zijn $4 (\text{C}) + 2 \times 5 (\text{N}) + 2 (\text{lading}) = 16 e^-$ beschikbaar. Er moeten dus $24 - 16 = 8 e^-$ gedeeld worden. Dat zijn 4 bindende paren. (plus nog twee keer een C-H binding).



Er zijn $16 e^-$ beschikbaar, dus moet je in totaal 8 elektronenparen tekenen (gecombineerd bindend en niet-bindend).

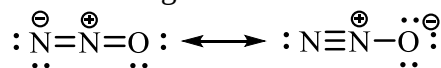
5. Algemeen: Voor N_2O geldt dat er $3 \times 8 = 24 e^-$ nodig zijn.

Er zijn echter maar $2 \times 5 (\text{N}) + 6 (\text{O}) = 16 e^-$ beschikbaar.

Er moeten dus $24 - 16 = 8 e^-$ gedeeld worden middels 4 *bindende* paren.

Met 3 atomen in het molecuul betekent dat: 2 keer een dubbele binding of een enkele plus een drievoudige binding.

- a Voor de volgorde N-N-O levert het bovenstaande de volgende twee mogelijkheden op:



Opmerking: In theorie zou je de drievoudige binding ook tussen N en O kunnen plaatsen.

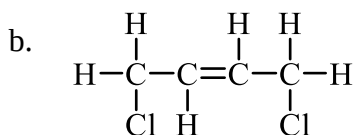
Je krijgt dan: $\begin{array}{c} \ominus \\ \text{:}\ddot{\text{N}}-\text{N}^\oplus\equiv\text{O}^\oplus\text{:} \end{array}$. Deze structuur heeft een groter aantal formele ladingen (zelfs een dubbele lading op N) en dat is niet gunstig voor de stabiliteit (zie onderdeel b).

- b Het aantal bindende paren blijft 4. Je krijgt nu de volgende twee mogelijkheden:

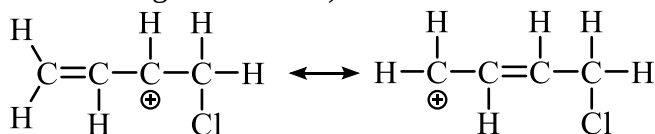


Voor een stabiele lewisstructuur geldt onder meer de voorwaarde van ladings-minimalisatie: de stabielste structuur heeft een minimum aan formele ladingen op alle atomen. (*Wikipedia*)

6. a. Van het C-atoom zijn $3 e^-$ afkomstig. Normaal heeft C 4 valentie-elektronen. Nu heeft C één elektron te weinig, dus heeft het een lading van $1+$.



- c. Van het gegeven ion kunnen twee grensstructuren getekend worden (het ion is door mesomerie gestabiliseerd):



In de laatste stap kan een ion Cl^- zich dus ook hechten aan het 1° C-atoom.