

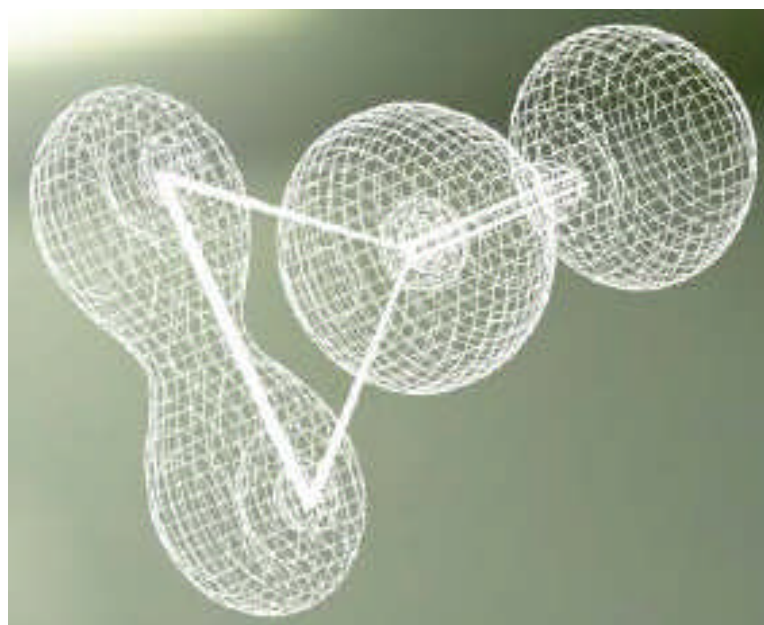
# 30<sup>e</sup> NATIONALE SCHEIKUNDEOLYMPIADE

Shell  
Amsterdam



4 - 11 juni 2009

**Theorieboek**



ALGEMENE CHEMIE  
FYSISCHE CHEMIE  
ORGANISCHE CHEMIE  
KWANTUMCHEMIE  
MAKROMOLECULEN  
INSTRUMENTELE ANALYSE



UNIVERSITY OF  
CAMBRIDGE

© Instituut voor Leerplanontwikkeling, Enschede 2009

Uitsluitend voor intern gebruik is het scholen toegestaan teksten/materiaal uit deze publicatie te kopiëren

*Samenstelling*

Stichting Scheikundeolympiade  
drs. P.A.M. de Groot  
Gemeentelijk Gymnasium Hilversum

*Druk* Instituut voor Leerplanontwikkeling SLO

*Datum:* Enschede, februari 2009

*Kenmerk:* KC\523004\D\01-015

*Oplaat:* 100 ex

<b>1. ALGEMENE CHEMIE</b> .....	<b>5</b>
1.1. LEWISFORMULES EN VSEPR.....	6
1.1.1. <i>Lewisformule</i> .....	6
1.1.2. <i>VSEPR</i> .....	7
1.2. KWANTUMTHEORIE (GOLFMECHANICA).....	9
1.2.1. <i>Inleiding</i> .....	9
1.2.2. <i>Enkele principes van de kwantummechanica</i> .....	9
1.2.3. <i>Atoomorbitalen</i> .....	14
1.2.4. <i>Superpositiebeginsel</i> .....	18
1.3. KRISTALVELDTHEORIE .....	23
1.3.1. <i>De effecten van liganden op d-elektronen</i> .....	23
1.3.2. <i>De elektronenstructuur van meer-elektroncomplexen</i> .....	25
1.3.3. <i>De magnetische eigenschappen van complexen</i> .....	27
<b>2. FYSISCHE CHEMIE</b> .....	<b>29</b>
2.1. SAMENGESTELDE EVENWICHTEN .....	30
2.1.1. <i>Algemeen</i> .....	30
2.1.2. <i>Meerbasische zuren I</i> .....	30
2.1.3. <i>Meerbasische zuren II</i> .....	31
2.1.4. <i>Metaalcomplexen</i> .....	35
2.2. THERMODYNAMICA.....	37
2.2.1. <i>Enthalpie</i> .....	37
2.2.2. <i>Entropie</i> .....	37
2.2.3. <i>Gibbsenergie</i> .....	37
2.2.4. <i>Evenwichtsconstante</i> .....	38
2.3. GASWET EN KINETISCHE GASTHEORIE .....	40
2.3.1. <i>Algemene gaswet</i> .....	40
2.3.2. <i>Kinetische gastheorie – kwantitatief</i> .....	41
2.3.3. <i>Kinetische gastheorie - conclusies</i> .....	42
2.3.4. <i>Elektrische arbeid</i> .....	42
2.4. KINETIEK.....	43
2.4.1. <i>Snelheidsvergelijkingen</i> .....	43
2.4.2. <i>Steady-state model</i> .....	44
2.4.3. <i>Michaelis Menten</i> .....	45
2.4.4. <i>Kettingreacties</i> .....	46
2.4.5. <i>Vergelijking van Arrhenius</i> .....	50
2.4.6. <i>Methoden van snelheidsmeting</i> .....	50
<b>3. ORGANISCHE CHEMIE</b> .....	<b>53</b>
3.1. NAAMGEVING .....	54
3.1.1. <i>Alkanen en derivaten</i> .....	54
3.1.2. <i>Alkenen en derivaten</i> .....	54
3.1.3. <i>Overige</i> .....	55
3.2. STEREOISOMERIE .....	57
3.2.1. <i>Overzicht stereoisomerie</i> .....	57
3.2.2. <i>Conformatie-isomeren/conformereren</i> .....	58
3.2.3. <i>Prioriteitenregel</i> .....	59
3.2.4. <i>Fischerprojectie</i> .....	59
3.2.5. <i>Starre systemen</i> .....	60
3.2.6. <i>Optische isomerie</i> .....	61
3.3. REACTIEMECHANISMEN .....	63
3.3.1. <i>Substitutie, nucleofiel</i> .....	63
3.3.2. <i>Substitutie bij aromaten, elektrofiel en nucleofiel</i> .....	64
3.3.3. <i>Substitutie, radicaal</i> .....	66
3.3.4. <i>Eliminatie</i> .....	66
3.3.5. <i>Additie, elektrofiel en radicaal</i> .....	67
3.3.6. <i>Hoe maak je elektrofielen geschikt voor S<sub>E</sub>2?</i> .....	68
3.4. REACTIES, CONCREET.....	69
3.4.1. <i>Reacties van carbonylverbindingen</i> .....	69

3.4.2.	<i>Nucleofiele addities</i> .....	69
3.4.3.	<i>Dehydratatie van alkanolen</i> .....	70
3.4.4.	<i>Claisencondensatie</i> .....	71
<b>4.</b>	<b>MACROMOLECULEN</b> .....	<b>73</b>
4.1.	AMINOZUREN EN PEPTIDEN .....	75
4.1.1.	<i>Eigenschappen van een <math>\alpha</math>-aminozuur</i> .....	75
4.1.2.	<i>Indeling van de aminozuren</i> .....	76
4.1.3.	<i>Peptidebinding en peptide</i> .....	77
4.1.4.	<i>De zwavelbrug</i> .....	77
<b>5.</b>	<b>INSTRUMENTELE ANALYSE</b> .....	<b>79</b>
5.1.	INSTRUMENTELE ANALYSE.....	81
5.1.1.	<i>Spectrometrie, algemeen</i> .....	81
5.1.2.	<i>Spectroscopische technieken en eenheden</i> .....	82
5.2.	UV/VIS-SPECTROMETRIE.....	85
5.2.1.	<i>De mogelijke elektronenovergangen in een molecuul</i> .....	85
5.2.2.	<i>Wet van Lambert-Beer</i> .....	87
5.3.	NMR-SPECTROMETRIE.....	90
5.3.1.	<i>Inleiding</i> .....	90
5.3.2.	<i>Chemische verschuiving</i> .....	91
5.3.3.	<i>Spin-spinkoppeling</i> .....	92
5.3.4.	<i>Piekoppervlak</i> .....	92
5.3.5.	<i>Kernspinresonantie van <math>^{13}\text{C}</math> (<math>^{13}\text{C}</math>-NMR)</i> .....	93
5.4.	MASSASPECTROMETRIE.....	94
5.4.1.	<i>Principe</i> .....	94
5.4.2.	<i>Doel</i> .....	94
5.4.3.	<i>Apparatuur</i> .....	94
5.4.4.	<i>Massaspectrum, de chemie</i> .....	94
5.4.5.	<i>Massaspectra, voorbeelden</i> .....	96
5.4.6.	<i>Isotooppatronen</i> .....	96
5.4.7.	<i>Time of flight massaspectrometrie</i> .....	96

# 1. Algemene Chemie

1

**A  
l  
g  
e  
m  
e  
n  
e  
C  
h  
e  
m  
i  
e**

## 1.1. Lewisformules en VSEPR

Een Lewisformule (elektronenformule) geeft de verdeling van alle valentie-elektronen in een deeltje weer. Bindende paren worden meestal met een streepje aangegeven en niet-bindende met puntjes.

### 1.1.1. Lewisformule

1. Tel het totaal aantal valentie-elektronen (a).
2. Tel het totale tekort aan elektronen (b), dus het totale aantal elektronen dat nog nodig is voor een edelgasconfiguratie rond elk atoom. Dit tekort is het aantal elektronen in bindende elektronenparen. Het verschil tussen (a) en (b) is het aantal elektronen in niet-bindende elektronenparen.
3. Reken per atoom de formele lading uit. Deze formele lading vind je door per atoom het netto aantal valentie-elektronen te tellen (= aantal bindende elektronenparen  $\times$  1 + aantal niet-bindende elektronenparen  $\times$  2). De formele lading is dan gelijk aan: het aantal valentie-elektronen in het ongebonden atoom minus dit netto aantal.
4. Probeer deze formele ladingen zo klein mogelijk te houden door verschuiven van een of meer elektronenparen. Houd hierbij rekening met het feit dat atomen vanaf de 3<sup>e</sup> periode in het periodiek systeem (in het bijzonder P en S) meer dan vier elektronenparen om zich heen mogen hebben. B heeft dikwijls maar drie elektronenparen.
5. Het centrale atoom is meestal het minst elektronegatief: de meest-elektronegatieve atomen (en de atomen met maar een binding) zitten dus aan de buitenkant.

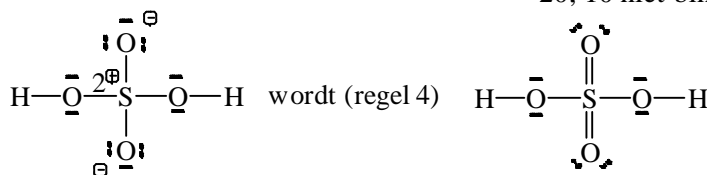
#### Voorbeelden



totaal valentie-elektronen:  $2 \cdot 1 + 5 \cdot 6 = 32$

tekort aan val.elektronen:  $2 \cdot 1 + 5 \cdot 2 = 12$ ; 6 bindende paren

20; 10 niet-bindende paren

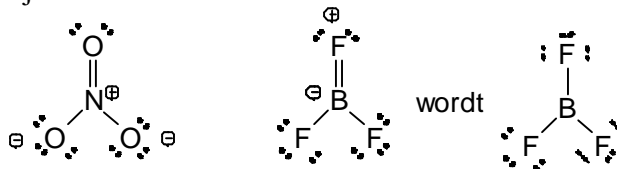


totaal valentie-elektronen:  $5 + 3 \cdot 6 + 1 = 24$

tekort aan val.elektronen:  $3 + 3 \cdot 2 - 1 = 8$ ; 4 bindende paren

16; 8 niet-bindende paren

Bij nitraat is er geen herschikking van elektronenparen mogelijk om kleinere formele ladingen te krijgen. Wel kun je nog twee andere gelijkwaardige elektronenformules tekenen. De werkelijke structuur ligt midden tussen deze grensstructuren; men spreekt van *mesomerie*. Drie paren elektronen hebben in de grensstructuren geen vaste plaats. Ze zijn *gedelokaliseerd*. Alle NO-bindingen zijn gelijkwaardig met een bindingsgetal van 4/3. Het bindingsgetal is het aantal bindende elektronenparen van een atoom in een deeltje.



totaal valentie-elektronen:  $3 + 3 \cdot 7 = 24$

tekort aan val.elektronen:  $5 + 3 \cdot 1 = 8$ ; 4 bindende

16; 8 niet-bindende paren

Herschikken levert hier een centraal B-atom met slechts drie bindingen.

## 1.1.2. VSEPR

De afstoting tussen de elektronenparen in de valentieschil (valence shell electron pair repulsion), VSEPR draagt bij tot de ruimtelijke vorm, de geometrie van een atoom.

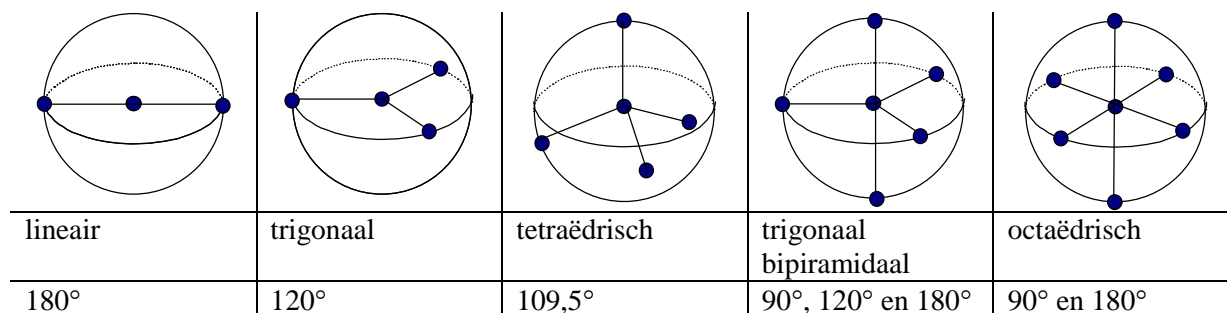
### 1.1.2.1. Geometrie van een atoom

- Zorg voor een minimale afstoting tussen de paren elektronen (bindend- en niet-bindend).
- Het aantal elektronenrichtingen rond elk atoom levert de juiste geometrie. (Tabel 1 en figuur 1). Elke afzonderlijke binding of niet-bindend paar vormt een richting.

Tabel 1 Aantal elektronenrichtingen en hybridisatie/geometrie

omringing	hoek	hybridisatie	basisgeometrie,
2	180	sp	lineair
3	120	sp <sup>2</sup>	trigonaal
4	109,5	sp <sup>3</sup>	tetraëdrisch
4	90	dsp <sup>2</sup>	vierkant
5	90,120	dsp <sup>3</sup>	trigonaal <u>b</u> ipiramidaal
6	90	d <sup>2</sup> sp <sup>3</sup>	octaëdrisch
7	90,108	d <sup>3</sup> sp <sup>3</sup>	pentagonaal <u>b</u> ipiramidaal

figuur 1 Omringing en ruimtelijkheid

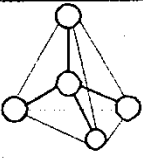
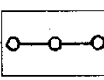
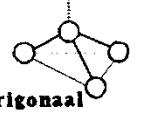
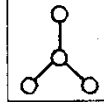
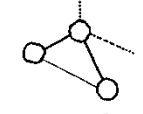
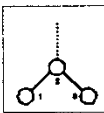
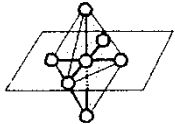
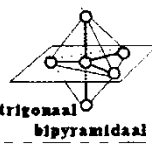
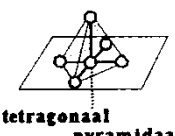
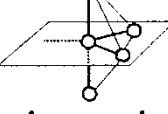
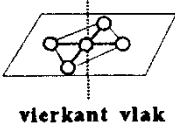
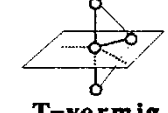
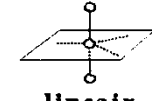


- Er treedt soms een verstoring op van de ideale geometrie.
- Niet alle elektronenrichtingen nemen evenveel ruimte in: niet-bindend elektronenpaar > 3-voudige- > 2-voudige- > enkele binding
- De dikste elektronenwolken gaan op de royaalste plaatsen zitten. Bv. niet-bindend paar of meervoudige bindingen in t.b.p. op equatoriale positie. Elektronegatieve substituenten (met dunne elektronenwolk) hebben een voorkeur voor een axiale positie. Bij een octaëdrische omringing komen twee niet-bindende elektronenparen in een transpositie.
- Grotere elektronegativiteit van de liganden zorgt voor versmalling van de elektronenwolken bij het centrale atoom, waardoor de onderlinge afstoting minder wordt en de bindingshoek dus kleiner: FNF-hoek in NF<sub>3</sub> < HNH-hoek in NH<sub>3</sub>
- Hoe groter het centrale atoom, des te minder onderlinge afstoting: HPH-hoek in PH<sub>3</sub> < HNH-hoek in NH<sub>3</sub>.
- Voor de geometrie van een molecuul kijken we alleen naar de geometrie van de bindende elektronenparen, dus naar de onderlinge posities van de atomen (kernen).

### 1.1.2.2. Geometrie van een molecuul

Een overzicht van alle mogelijke molecuulgeometrieën vind je in figuur 2.

figuur 2 Overzicht ruimtelijke vormen

Geometrie van moleculen <i>Fig.5.11</i>					Geometrie van moleculen <i>Fig.5.11</i>				
O = omringing LP = lone pair (vervolg)					O = omringing LP = lone pair (—)				
O	LP	vorm	voorbeeld		O	LP	vorm	voorbeeld	
			verb.	lewisstructuur				verb.	lewisstructuur
4	0	 tetraëdrisch	CH <sub>4</sub>	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$	2	0	 lineair	CO <sub>2</sub>	$\text{O}=\text{C}=\text{O}$
4	1	 trigonaal pyramidaal	NH <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{N}-\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$	3	0	 trigonaal vlak	BF <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \text{F} \\   \\ \text{F}-\text{B}-\text{F} \end{array}$
4	2	 gehoekt	H <sub>2</sub> O	$\text{H}-\text{O}-\text{H}$	3	1	 gehoekt	O <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \ominus \\   \\ \text{O}=\text{O}=\text{O} \\   \quad   \\ 1 \quad 2 \quad 3 \end{array}$
6	0	 octaëdrisch	SF <sub>6</sub>	$\begin{array}{c} \text{F} \\   \\ \text{F}-\text{S}-\text{F} \\   \\ \text{F} \end{array}$	5	0	 trigonaal bipyramidaal	PCl <sub>5</sub>	$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$
6	1	 tetragonaal pyramidaal	IF <sub>5</sub>	$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{I} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	5	1	 wip-vormig	SF <sub>4</sub>	$\begin{array}{c} \text{F} \\   \\ \text{F}-\text{S}-\text{F} \\   \\ \text{F} \end{array}$
6	2	 vierkant vlak	XeF <sub>4</sub>	$\begin{array}{c} \text{F} \\   \\ \text{F}-\text{Xe}-\text{F} \\   \\ \text{F} \end{array}$	5	2	 T-vormig	ClF <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \text{F} \\   \\ \text{F}-\text{Cl}-\text{F} \end{array}$
					5	3	 lineair	XeF <sub>2</sub>	$\text{F}-\text{Xe}-\text{F}$



## 1.2. Kwantumtheorie (golfmechanica)

### 1.2.1. Inleiding

Golven manifesteren zich soms als deeltjes; de straling van een zwart lichaam en het foto-elektrisch effect kunnen bijvoorbeeld alleen verklaard worden als men aanneemt dat licht (een elektromagnetische golf) uit kleine massaloze deeltjes (fotonen) bestaat.

En deeltjes manifesteren zich soms als golven; verstrooiing van elektronen in een elektronenmicroscopie wijst op het golfkarakter van deeltjes.

Deeltjes- en golftheorie geven beide dus maar één facet van de gecompliceerde werkelijkheid weer. In de kwantum- of golfmechanica beschrijft men deeltjes (vooral elektronen) met behulp van een golftheorie. Men spreekt dan bijvoorbeeld van een *elektrongolf*.

Een elektrongolf kan beschreven worden door middel van een *golf functie*. In zo'n golfvergelijking komen wiskundige parameters voor die slechts bepaalde (discrete) waarden kunnen aannemen, de *kwantumgetallen*; vandaar kwantummechanica.

Elektrongolven zijn staande golven die zich vanuit de kern in alle richtingen uitstrekken. Zo'n staande golf  $\psi$  heeft op een bepaalde plaats  $(x,y,z)$  in de ruimte steeds dezelfde amplitude,  $\psi(x,y,z)$ . Deze amplitude heeft geen fysische betekenis; wel het kwadraat ervan,  $\psi^2$ , dat evenredig is met de *energiedichtheid* (intensiteit) van de elektrongolf. Hoe groter de energiedichtheid des te sterker is de elektrongolf voelbaar (analogie in Bohrmodel:  $\psi^2 d\tau$  is evenredig met de kans het elektron in een volume-elementje  $d\tau$  aan te treffen).

Het weergeven van elektrongolven is erg lastig. Meestal tekent men in plaats van de elektrongolf de ruimtelijke figuur waarbinnen 90% van de totale energie van een elektrongolf is opgesloten: het *orbitaal*.

Elk neutraal atoom met atoomnummer  $Z$  heeft  $Z$  elektronen in de elektronenwolk. De totale negatieve lading hiervan is gelijk aan die van de positieve lading in de kern.

De elektronen worden elektrostatich tot de kern aangetrokken. Een complicerende factor is dat in *meer-elektronen systemen* (systemen die meer dan een elektron hebben) de elektronen elkaar afstoten met een sterkte die vergelijkbaar is met die van de elektron-kernaantrekking. Het lijkt daarom zinvol om de atoomstructuur in twee stappen te beschrijven.

Eerst kijken we naar waterstofachtige systemen die zoals waterstof slechts één elektron hebben en dus vrij zijn van complicerende elektron-elektronafstotingen. Waterstofachtige systemen kunnen ionen zijn zoals  $\text{He}^+$  en  $\text{C}^{5+}$  maar ook waterstof zelf. Vervolgens gebruiken we de ideeën over deze systemen om een benaderde beschrijving van de structuur van meer-elektronen systemen te construeren.

Omdat de elektronenstructuur van atomen in kwantummechanische termen moeten worden uitgedrukt, volgt hier een overzicht van enkele concepten van deze theorie.

### 1.2.2. Enkele principes van de kwantummechanica

Een grondbeginsel van de kwantummechanica is dat materie golfeigenschappen vertoont. Deze eigenschap van de materie maakt het noodzakelijk een deeltje, zoals een elektron in een atoom, te beschrijven met een golf functie  $\psi$ . Dit is een wiskundige functie van de plaatscoördinaten,  $x$ ,  $y$  en  $z$  en van de tijd  $t$ . Een golf functie beschrijft de verdeling van elektronen in atomen en staat dus centraal bij het interpreteren van de eigenschappen van een atoom en de verbindingen die ze vormen.

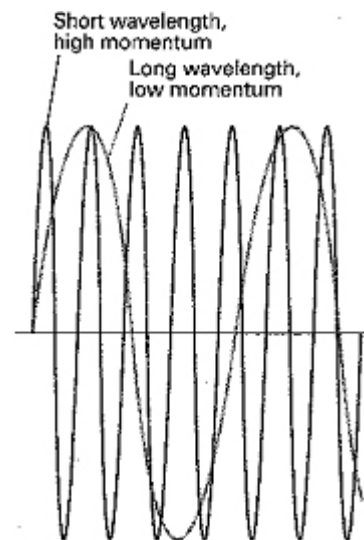
#### 1.2.2.1. De De Broglie-relatie en de kinetische energie

In 1924 deed de Franse fysicus Louis de Broglie (spreek uit: debruije) de radicale veronderstelling dat een deeltje geassocieerd is met een golf (golf functie). Hij beweerde dat de golflengte  $\lambda$  van de golf (zijn piek-piekafstand) omgekeerd evenredig is met het moment  $p$  van het deeltje (massa  $\times$  snelheid):

De Broglie-betrekking  $p = \frac{h}{\lambda}$

De constante  $h$  is de constante van Planck, een fundamentele constante met de waarde  $6,626 \times 10^{-34}$  J s. Deze constante was al eerder door Max Planck geïntroduceerd in de beschrijving van elektromagnetische straling.

De De Broglie-betrekking laat zien dat hoe groter het moment van een deeltje, hoe kleiner de golflengte van zijn golf functie. De betrekking is bevestigd doordat snel bewegende elektronen verstrooiing vertonen, wat een typisch golfverschijnsel is. De details van de patronen die bij verstrooiing van elektronenstralen te zien zijn, zijn in overeenstemming met de golflengte die door de De Broglie-betrekking voorspeld worden. Dit besef dat materie golfachtige eigenschappen heeft, is toegepast in de elektronverstrooiingstechniek. Hierbij wordt een potentiaalverschil van 40 KV gebruikt om elektronen te versnellen tot een snelheid waarbij ze een golflengte hebben van  $0,05 \text{ \AA}$  ( $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ ) oftewel 5 pm. Het verstrooiingspatroon dat ontstaat als de bundel een gasmonster passeert of gereflecteerd wordt via een oppervlak wordt geanalyseerd om bindingsafstanden en bindingshoeken te bepalen.



### 1.2.2.2. Het onzekerheidsprincipe

Door het golfkarakter van de materie is het onmogelijk om tegelijkertijd de exacte plaats  $x$  en het exacte moment  $p$  van een deeltje vast te stellen. Dit wordt weergegeven door de Heisenberg-

onzekerheidsrelatie  $\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$ , waarin  $\Delta x$  de onzekerheid in plaats is,  $\Delta p$  de onzekerheid in impuls

en  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ . Een van de belangrijke consequenties hiervan voor de chemie is dat het golfkarakter niet

strookt met de beschrijving van elektronen in precieze banen rond een kern.

Zo'n planeetmodel was geopperd door Ernest Rutherford, die als eerste de atoomkern ontdekte, en gebruikt door Niels Bohr als basis voor een kwantitatief model voor het waterstofatoom. Wil een baan een betekenisvol concept zijn, is het noodzakelijk op elk ogenblik plaats en moment van een elektron te kennen. Het baanconcept werkt voor massieve objecten zoals planeten omdat we hun positie en moment niet zo nauwkeurig hoeven vast te stellen dat het onzekerheidsprincipe een rol gaat spelen.

### 1.2.2.3. De Schrödingervergelijking

Het revolutionaire (en toen onbegrepen) concept van de Broglie –een deeltje met een golflengte– bracht de Oostenrijkse fysicus Erwin Schrödinger ertoe een vergelijking (in 1926) te formuleren die na oplossing de werkelijke golf functie weergeeft.

Als de Schrödingervergelijking wordt opgelost voor een vrij deeltje (zoals een elektron in een bundel), vindt men dat de golf functie een golflengte heeft die overeenstemt met de De Brogliebetrekking en dat er voor elke golflengte oplossingen zijn van de vergelijking. Als de vergelijking echter opgelost wordt voor een deeltje dat in een kleine ruimte opgesloten wordt of dat gebonden is aan een aantrekkend centrum (zoals een elektron in een atoom), dan vindt men slechts aanvaardbare oplossingen bij bepaalde energieën. Dat betekent dat de energie van zo'n deeltjes gekwantiseerd is ofwel beperkt tot discrete waarden. Later zien we dat sommige andere eigenschappen (bijvoorbeeld het hoekmoment) ook gekwantiseerd zijn. Deze kwantisering van fysische grootheden is van zeer diepgaand belang in de chemie want zij zorgt ervoor dat atomen en moleculen stabiel zijn en bepaalt ook de te vormen bindingen.

De Schrödingervergelijking staat centraal in de bespreking van elektronen, atomen en moleculen. Hoewel het niet nodig is de vergelijking expliciet op te lossen, is het toch handig na te gaan hoe de oplossingen eruit zien. Voor het eenvoudige geval van een deeltje met massa  $m$  dat beweegt in een één-dimensionale ruimte met een potentiële energie  $V$ , luidt de vergelijking:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V\psi = E\psi$$

Hierin is  $\hbar = h/2\pi$ . Hoewel deze vergelijking misschien het best beschouwd kan worden als een fundamenteel postulaat, kan de vorm ervan enigszins gemotiveerd worden door op te merken dat de eerste term, evenredig met  $\frac{d^2\psi}{dx^2}$ , in wezen de kinetische energie van het elektron is. De vergelijking drukt eigenlijk alleen maar in kwantummechanische termen uit dat de totale energie  $E$  de som is van de kinetische energie  $E_{\text{kin}}$  en de potentiële energie  $V$ .

#### 1.2.2.4. Kwantisering

Een eenvoudige illustratie van hoe energiekwantisering volgt uit de Schrödingervergelijking verkrijgt men door een deeltje in een doos te beschouwen: een deeltje opgesloten in een ééndimensionaal gebied van constante potentiële energie tussen ondoordringbare wanden. Een mogelijke golffunctie van dit systeem lijkt erg veel op de mogelijke toestanden van een trillende vioolsnaar: de uitwijking moet nul zijn bij de wanden en tussen de wanden is er een staande golf met een heel aantal halve golflengten. Om een heel aantal halve golflengten te laten passen moet de golflengte van de golffunctie voldoen aan  $n \times \frac{1}{2} \lambda = L$ , waarin  $n$  een heel getal is en  $L$  de lengte van de doos. Aanvaardbare oplossingen van de Schrödingervergelijking voor het deeltje in een doos zijn golven met een golflengte  $\lambda = 2L/n$ . Golven van dit soort hebben de wiskundige vorm

$$\psi = \sin \frac{2\pi x}{\lambda} = \sin \frac{n\pi x}{L} \text{ met } n = 1, 2, \dots$$

Het getal  $n$  is een voorbeeld van een kwantumgetal, een heel getal dat de golffunctie kenmerkt. We zullen zo zien dat  $n$  ook de toegestane waarden bepaalt van sommige eigenschappen van het systeem. Voor deze ééndimensionale functie hebben we slechts één kwantumgetal nodig om de golffunctie te specificeren.

De golffunctie met  $n = 1$  neemt af tot 0 bij de randen van de doos (bij  $x = 0$  en  $x = L$ ) en is positief overal binnen de doos. De golffunctie met  $n = 2$  is positief voor  $0 < x < \frac{1}{2}L$ , gaat door nul midden in de doos en is negatief voor  $\frac{1}{2}L < x < L$ .

Een punt waarbij de golffunctie door nul gaat (dit verschilt van alleen maar nul naderen) wordt een knoop genoemd. De golffunctie met  $n = 1$  heeft geen knopen en die met  $n = 2$  heeft een knoop. Voor  $n = 3$  zijn er twee knopen en voor  $n = 4$  drie.

De toegestane energieën voor het deeltje worden gegeven door

$$E = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}, n = 1, 2, \dots$$

Het kwantumgetal  $n$  is dus niet alleen een label voor de golffunctie, maar bepaalt ook de toegestane energieën van het systeem.

Twee kenmerken van een deeltje in een doos, die ook terugkomen bij meer ingewikkelde atomen en moleculen zijn:

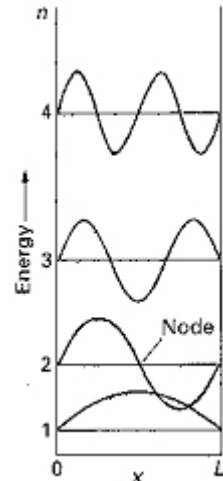
- Als het aantal knopen toeneemt, neemt ook de energie toe.
- Hoe groter het systeem, hoe dichter de energieniveaus bij elkaar komen.

Ter illustratie van het eerste punt: de golffunctie  $\psi_n$  van een deeltje in een doos heeft  $n - 1$  knopen en zijn energie is evenredig met  $n^2$ .

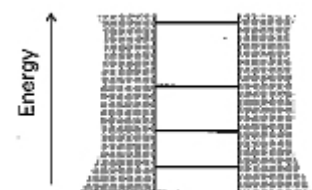
Ter illustratie van het tweede punt: de grootte van een doos wordt uitgedrukt door de lengte van de doos  $L$  en de onderlinge afstand tussen twee opeenvolgende energieniveaus met kwantumgetallen  $n + 1$  en  $n$  is

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = (2n+1) \frac{h^2}{8mL^2}$$

We zien dat de onderlinge afstand kleiner wordt als  $L$  toeneemt. Op een dergelijke wijze gedragen de energieniveaus van atomen en moleculen zich ook; ze komen dicht bij elkaar liggen als de afmetingen van het systeem toenemen. Een klein He-atoom heeft bijvoorbeeld grote



(a)



(b)

afstanden tussen de energieniveaus en is daardoor inert t.o.v. zijn omgeving: het vormt geen verbindingen. Een groot xenonatoom aan de andere kant heeft kleine afstanden en reageert voldoende sterk met zijn omgeving om verscheidene verbindingen te kunnen vormen.

### 1.2.2.5. Overgangen

De kwantisering van energie wordt experimenteel bevestigd door de waarneming dat atomen elektromagnetische straling met discrete frequenties absorberen en uitzenden. Deze waarneming wordt verklaard doordat elektromagnetische straling met frequentie  $\nu$  bestaat uit een stroom deeltjes, fotonen genaamd, elk met een energie  $h\nu$ .

- Hoe hoger de frequentie van het licht, des te energierijker de fotonen.
- Hoe groter de intensiteit van het licht, des te groter het aantal fotonen in de bundel.

De energie van een atoom of molecuul neemt toe of af met  $h\nu$  als het een foton met frequentie  $\nu$  absorbeert of uitzendt. Dit wordt uitgedrukt in de Bohr-frequentievoorwaarde die stelt dat bij een energieverandering  $\Delta E$  van het atoom of molecuul de frequentie van het geabsorbeerde of uitgezonden licht moet voldoen aan  $\Delta E = h\nu$ .

Omdat de energie van een gebonden systeem, zoals een atoom of molecuul, gekwantiseerd is, zijn slechts bepaalde energieovergangen  $\Delta E$  mogelijk. Dus komen slechts bepaalde waarden van  $\nu$  voor in geabsorbeerd of uitgezonden licht. Overgangen tussen ver uit elkaar gelegen energieniveaus zenden straling uit (of absorberen die) met een hoge frequentie en een kleine golflengte ( $\lambda = \frac{c}{\nu}$ ).

Dicht bij elkaar gelegen niveaus geven straling met een lage frequentie en een lange golflengte. Als de golflengte van de straling ligt in het 400 tot 800 nm gebied zien we dat als zichtbaar licht.

Omdat de eigenschappen van het licht –vooral zijn frequentie– een belangrijke bron van informatie is omtrent energieniveaus, is het gebruikelijk de energieniveaus zelf uit te drukken in termen van hoeveelheden en eenheden die gewoonlijk gebruikt worden voor stralingseigenschappen. De meest

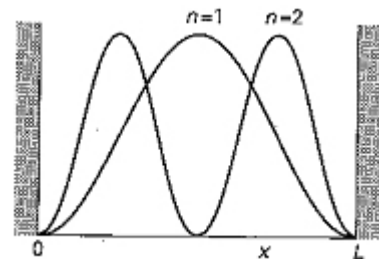
gebruikte grootheid is het golfgetal  $\tilde{\nu}$ :  $\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}$ . De eenheid van het golfgetal is  $\frac{1}{\text{lengte}}$

(gewoonlijk  $\text{cm}^{-1}$ ). Het golfgetal in  $\text{cm}^{-1}$  kan worden gezien als het aantal golflengten van de straling die passen in 1 cm, dus hoe korter de golflengte (hoe hoger de frequentie), hoe hoger het golfgetal. Infraroodspectrometers ter bestudering van moleculaire vibraties werken in het golfgetalgebied 200 tot  $4000 \text{ cm}^{-1}$ . Golfgetallen van zichtbaar licht liggen rond  $2 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ; die van ultraviolet licht liggen bij  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ . In termen van het golfgetal luidt de Bohr frequentievoorwaarde  $\Delta E = hc\tilde{\nu}$

### 1.2.2.6. De Born-interpretatie

De Broglie wist niet echt wat hij bedoelde met de ‘golf’ die ‘geassocieerd’ is met een deeltje. Een beter begrip leverde de Duitse fysicus Max Born. Hij stelde dat het kwadraat  $\psi^2$  van de golf functie evenredig is met de waarschijnlijkheid om een deeltje aan te treffen in een oneindig kleine ruimte. Volgens de Born-interpretatie is er een grote kans een deeltje aan te treffen als  $\psi^2$  groot is en je zult het deeltje niet vinden als  $\psi^2$  nul is. De grootheid  $\psi^2$  wordt de kansdichtheid van het deeltje genoemd.

De figuur laat de kansdichtheid zien voor de twee laagste toestanden van een deeltje in een doos. We zien dat het midden van de doos het meest waarschijnlijke gebied is om een deeltje aan te treffen met toestand  $n = 1$ , bij  $n = 2$  zijn dat de gebieden aan weerszijden van het midden en in een oneindig klein gebiedje in het midden van de doos is er een kans van 0 om het deeltje aan te treffen.



Een nauwkeurige interpretatie van  $\psi$  wordt uitgedrukt in termen van het volume-element  $d\tau$ , een oneindig kleine ruimte (zoals een zeer klein gebiedje van een atoom). Als we de waarschijnlijkheid willen weten dat een elektron gevonden wordt in een volume-element  $d\tau$  op een bepaald punt, dan gaan we na wat de kansdichtheid  $\psi^2$  in dat punt is en vermenigvuldigen die met de grootte van het volume-element. Zo verkrijgt men  $\psi^2 d\tau$  (deze werkwijze is dezelfde als het berekenen van de massa

van een stukje vaste stof door vermenigvuldiging van de dichtheid ervan met het volume van het betreffende stukje). De totale waarschijnlijkheid het elektron ergens in de ruimte te vinden is de som (integraal) van de kansen om het aan te treffen in alle volume-elementjes waaruit die ruimte opgebouwd gedacht kan worden. De kans om ergens te zijn is 1 (een deeltje is zeker ergens), zodat een golf functie moet voldoen aan:

$$\int \psi^2 d\tau = 1$$

Golffuncties die aan deze voorwaarde voldoen, noemt men genormaliseerd. De Born-interpretatie is alleen geldig voor genormaliseerde golffuncties.

Een heel belangrijke conclusie uit dit betoog is dat de kwantummechanica nadruk legt op de kans een deeltje in een bepaald gebied aan te treffen en niet de juiste plaats ervan aangeeft. Zij neemt dus afstand van het klassieke denkbeeld van een baan.

### 1.2.2.7. Het teken van een golf functie

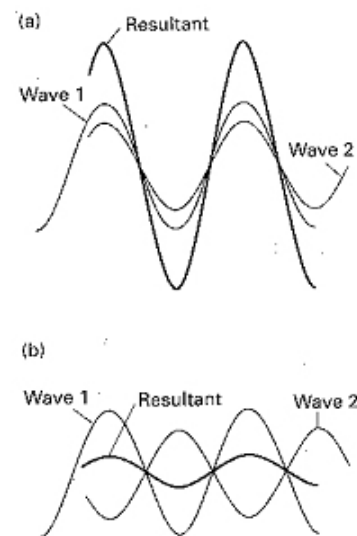
Zoals andere golven, hebben golffuncties gebieden met positieve of negatieve amplitude. In tegenstelling tot watergolven, waarbij een positieve uitwijking van de golf een golftop voorstelt en een negatieve een golfdal, hebben de tekens hier geen directe fysische betekenis. Een positief gebied in de golf functie betekent dus niet dat er een grotere kans is het deeltje aan te treffen. De Born-interpretatie geeft met zijn nadruk op het kwadraat van  $\psi$  al aan dat de golf functie zelf geen fysische betekenis heeft. Bij de interpretatie van een golf functie moeten we op zijn grootte letten en niet op het teken ervan. Bij het deeltje in de doos is de golf functie met  $n = 2$  positief links in de doos en negatief rechts, maar de kansdichtheid is links en rechts van het midden gelijk. Golffuncties van elektronen in atomen hebben ook positieve en negatieve gebieden, maar ook hier is de trefkans voor een elektron onafhankelijk van het teken van de golf functie.

Het teken van de golf functie mag evenwel niet genegeerd worden. Bij het uitvoeren van berekeningen is dit teken van cruciaal belang en alleen als we zoeken naar een fysische interpretatie nemen we het kwadraat van de golf functie en raken daarbij de betekenis van het teken kwijt. Het teken van de golf functie is vooral van belang als twee golven dezelfde ruimte delen. Een positief deel van de ene golf wordt dan opgeteld bij een positief deel van de andere golf waardoor een versterkte golf functie ontstaat. Dit noemt men constructieve (positieve) interferentie (fig. 1a). Het betekent dat waar de golf functies overlappen er een aanzienlijk grotere kans is de deeltjes, beschreven door de golf functies, aan te treffen. Dit aspect van golf functies is van groot belang bij het verklaren van de chemische binding. Positieve en negatieve gedeelten kunnen elkaar uitdoven. Deze destructieve (negatieve) interferentie verkleint de kans deeltjes aan te treffen aanzienlijk (fig. 1b).

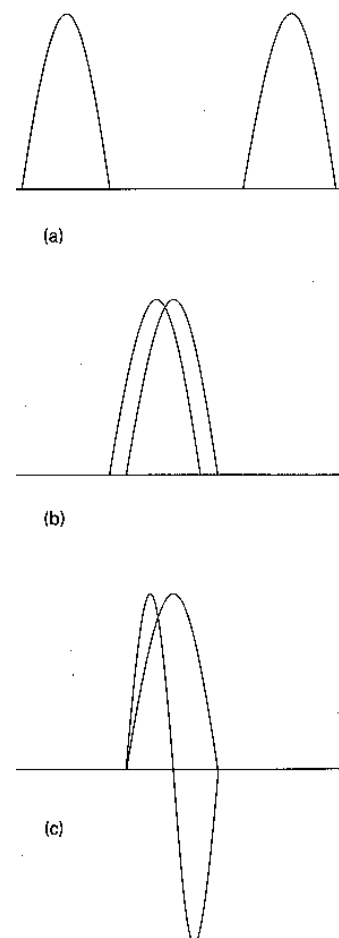
De mate waarin twee golf functies  $\psi_1$  en  $\psi_2$  met elkaar interfereren wordt gemeten door de overlap integraal, gedefinieerd als

$$S = \int \psi_1^* \psi_2 d\tau$$

Als twee golf functies ruimtelijk ver van elkaar gescheiden zijn (fig. figuur 4a, bijvoorbeeld als ze deeltjes beschrijven in verschillende dozen), dan is  $S = 0$  omdat de ene functie groot is waar de andere klein is; dan is hun product overal klein. Als de twee golf functies erg op elkaar lijken en



figuur 3



figuur 4

hetzelfde teken hebben in het gebied dat ze delen (fig. figuur 4b), nadert  $S$  tot 1 (deze waarde verkrijgt je als twee identieke golven samenvallen). Als twee golf functies constructief interfereren in het ene gebied, maar destructief in het andere (fig. figuur 4c), dan zal  $S$  vrijwel 0 zijn. Een voorbeeld hiervan is de overlapintegraal tussen de  $n = 1$  en  $n = 2$  golf functies van een deeltje in een doos. Twee golf functies die een overlap hebben van 0 (zoals deze twee golf functies) noemt men orthogonaal. De waarde van de overlapintegraal  $S$  is een maat voor de overeenkomst tussen twee golf functies.  $S \approx 1$  geeft een grote overeenkomst aan en bij  $S \approx 0$  is de overeenkomst slecht (orthogonaal). Meestal is het niet nodig het absolute teken van een golf functie te weten, maar wel de relatieve tekens van twee golf functies of van verschillende gebieden in een golf functie, vooral bij het bepalen van de mate van overlap. Gebieden met tegengesteld teken worden meestal met donker en lichte schaduw aangegeven.

### 1.2.3. Atoomorbitalen

De golf functies van een elektron in een atoom heten atoomorbitalen (een orbitaal is eigenlijk de omhullingsfiguur waarbinnen 90% van de energie van een elektrongolf zit opgesloten). Waterstofachtige atoomorbitalen spelen een centrale rol in de anorganische chemie. Hun vorm en betekenis bespreken we hieronder.

#### 1.2.3.1. Hoofdkwantumgetal en energie

We beschouwen de Schrödingervergelijking van een waterstofachtig atoom met een positieve kern met atoomnummer  $Z$  en lading  $Ze$  en één gebonden elektron (met lading  $-e$ ). De potentiële energie van een elektron op afstand  $r$  van de kern is

$$V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

waarin  $\epsilon_0$  een fundamentele constante is, de diëlektrische constante in vacuüm, met de waarde  $8,854 \cdot 10^{-12} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}$ . Deze uitdrukking heet de Coulomb potentiële energie. De Schrödingervergelijking voor dit driedimensionaal systeem is

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi + V\psi = E\psi$$

Hierin is  $V$  de bovenvermelde potentiële energie. Het is belangrijk om eraan te denken dat de hieronder verkregen oplossingen horen bij de 'centrosymmetrische' Coulombpotentiaal.

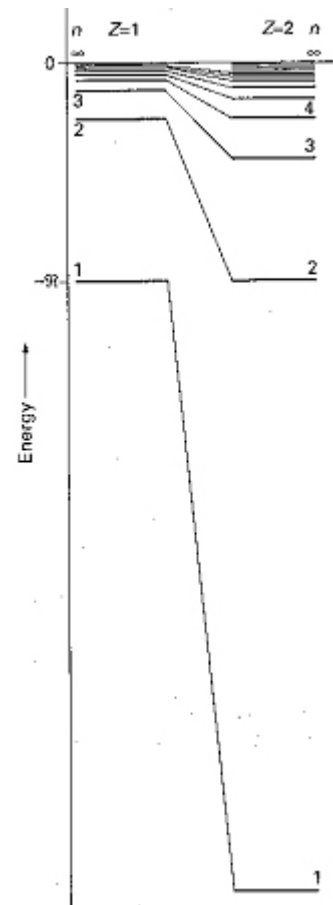
Precies zoals er slechts bepaalde oplossingen zijn voor het deeltje in een doos, zo zijn er ook bepaalde aanvaardbare oplossingen van de Schrödingervergelijking voor een waterstofachtig atoom. Omdat het enkele elektron van zo'n atoom een driedimensionale ruimte beslaat, moeten de oplossingen met drie kwantumgetallen aangeduid worden om ze volledig te specificeren. Deze kwantumgetallen worden aangegeven met  $n$ ,  $l$  en  $m_l$ . De toegestane energieën van een waterstofachtig atoom worden enkel bepaald door het hoofdkwantumgetal  $n$  en worden gegeven door

$$E = -\frac{hc\mathfrak{R}}{n^2} \quad n = 1, 2, \dots$$

De energie is nul als elektron en kern zich stationair op verre afstand van elkaar bevinden; de constante  $\mathfrak{R}$  is een verzameling van fundamentele constanten, de Rydbergconstante genaamd

$$\mathfrak{R} = \frac{m_e e^4}{8h^3 c \epsilon_0^2} \text{ met numerieke waarde } 1,097 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}.$$

Dat komt overeen met een energie van 13,6 eV. De  $1/n^2$  afhankelijkheid van de energie zorgt voor een snel naar elkaar toekomen van energieniveaus bij hoge (minder negatieve) energieën. Het nulpunt van



energie, bij  $n = \infty$ , komt overeen met een oneindige afstand tussen een stationaire kern en elektron en dus met ionisatie van het atoom. Boven deze energie is het elektron ongebonden en kan zich met een bepaalde energie verplaatsen. In een waterstofachtig atoom hebben alle orbitalen met dezelfde waarde van  $n$  dezelfde energie; men noemt ze dan ontaard. Het hoofdkwantumgetal bepaalt dus een reeks van hoofdschillen binnen het atoom, ofwel sets van orbitalen met dezelfde waarde van  $n$  en dus (in een waterstofachtig atoom) met dezelfde energie.

### 1.2.3.2. Nevenkwantumgetal en magnetisch kwantumgetal

De orbitalen behorend bij dezelfde hoofdschil (alle orbitalen met een gegeven waarde van  $n$ ) worden onderverdeeld in subschillen. Elke subschil van een hoofdschil wordt gekenmerkt door een kwantumgetal  $l$ , het orbitaal hoekmomentkwantumgetal (nevenkwantumgetal) genaamd. Voor een gegeven hoofdkwantumgetal  $n$  kan het nevenkwantumgetal  $l$  de waarden  $l = 0, 1, \dots, n - 1$ . Dit levert  $n$  verschillende waarden in totaal. Zo bestaat de schil met  $n = 2$  uit twee subschillen, een met  $l = 0$  en de andere met  $l = 1$ . Gewoonlijk duidt men elke subschil met een letter aan:

$l$ : 0 1 2 3 4 ...  
       s p d f g ...

(de aanduidingen zijn ontleend aan de spectrometrie: *s*(harp), *p*(rinciple), *d*(iffuse), *f*(undamental), verder alfabetisch)

Hieruit volgt dat er slechts een subschil (*s*) is in de hoofdschil met  $n = 1$ , twee subschillen in de schil met  $n = 2$  (*s* en *p*), drie in de schil met  $n = 3$  (*s*, *p*, en *d*), vier als  $n = 4$  (*s*, *p*, *d*, en *f*), enzovoorts. Voor de meeste toepassingen in de scheikunde hoeven we alleen maar *s*, *p*, *d*, en *f*-subschillen te beschouwen.

Een subschil met kwantumgetal  $l$  bestaat uit  $2l + 1$  aparte orbitalen met elk zijn eigen magnetisch kwantumgetal  $m_l$  dat  $2l + 1$  waarden aanneemt:  $m_l = l, l - 1, l - 2, \dots, -l$

Zo bestaat een *d*-subschil van een atoom uit vijf afzonderlijke atoomorbitalen die de volgende waarden van  $m_l$  hebben:  $m_l = 2, 1, 0, -1, -2$

Conclusie:

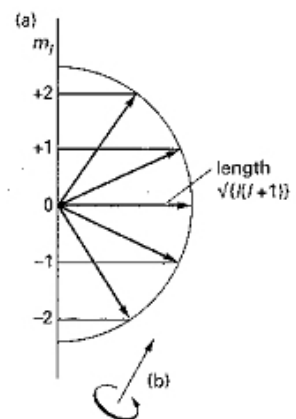
- er is slechts één orbitaal in een *s*-subschil ( $l = 0$ ), deze heeft  $m_l = 0$ ; deze orbitaal heet een *s*-orbitaal.
- er zijn drie orbitalen in een *p*-subschil ( $l = 1$ ) met kwantumgetallen  $m_l = +1, 0$  en  $-1$ ; deze worden *p*-orbitalen genoemd.
- de vijf orbitalen van een *d*-subschil ( $l = 2$ ) heten *d*-orbitalen, enzovoorts.

### 1.2.3.3. Hoekmoment en magnetisch kwantumgetal

In een centrosymmetrisch systeem (zoals een waterstofachtig atoom) is het hoekmoment -een maat voor het moment van een deeltje dat rond de centrale kern beweegt- gekwantiseerd. De grootte van het orbitaal hoekmoment is beperkt tot de waarden  $\sqrt{l(l+1)} \times \hbar$ .

Deze uitdrukking laat zien dat een elektron in een *s*-orbitaal (met  $l = 0$ ) een orbitaalhoekmoment rond de kern heeft van 0. Als  $l$  toeneemt van subschil naar subschil, neemt het orbitaalhoekmoment ook toe, een elektron in een *d*-orbitaal heeft een hoger orbitaalhoekmoment dan een elektron in een *p*-orbitaal. Het hoekmoment speelt een belangrijke rol in het bepalen van de vorm van het orbitaal dicht bij de kern, omdat een elektron met een hoekmoment de kern niet heel dicht kan naderen vanwege het sterk centrifugale effect van dat hoekmoment. Een *s*-elektron daarentegen met zijn hoekmoment van nul ondervindt geen centrifugale kracht en kan de kern zeer dicht naderen. Dit verschil in orbitalen bepaalt grotendeels de structuur van het periodiek systeem.

Bij het oplossen van de Schrödingervergelijking blijkt dat het hoekmoment slechts bepaalde waarden rond een aangewezen as kan hebben. Als de grootte van het hoekmoment wordt weergegeven door een vector met lengte  $\sqrt{l(l+1)}$  eenheden, dan zijn de enig mogelijke waarden die de vector rond een geselecteerde as kan hebben (bijvoorbeeld een as gedefinieerd door een aangelegd magnetisch veld)  $m_l$  eenheden. De beperking van de oriëntatie van het hoekmoment tot bepaalde waarden is weer een ander voorbeeld van kwantisering en wordt vaak ruimtekantisering genoemd.



### 1.2.3.4. Elektronspin en spinkwantumgetal

Bovenop de drie kwantumgetallen die nodig zijn om de ruimtelijke verdeling van een elektron in een waterstofachtig atoom te specificeren, zijn er twee extra kwantumgetallen nodig om de toestand van een elektron volledig te definiëren. Deze extra kwantumgetallen hebben betrekking op het intrinsieke hoekmoment van een elektron, zijn spin. Deze suggestieve naam gaat ervan uit dat een elektron nog een tweede hoekmoment heeft als gevolg van een intrinsieke draaibeweging, zoals bij een planeet die dagelijks om zijn eigen as draait, maar ook jaarlijks zijn baan beschrijft om de zon. Spin is echter een zuiver kwantummechanische eigenschap en verschilt aanzienlijk van zijn klassieke naamgenoot. Hoewel (zoals bij het orbitaal hoekmoment) het spinhoekmoment wordt gegeven door een kwantumgetal  $s$  en een grootte  $\sqrt{s(s+1)} \times \hbar$  heeft, is de waarde van  $s$  voor een elektron onveranderlijk  $\frac{1}{2}$ . Elektronspin is analoog aan elektronlading en massa: ze heeft een waarde karakteristiek voor het deeltje en kan niet veranderd worden. Zoal het orbitaalhoekmoment kan de spin van een elektron slechts bepaalde oriëntaties ten opzichte van een vastgelegde as aannemen. Voor de elektronspin zijn er maar twee oriëntaties toegestaan. Ze worden onderscheiden door het kwantumgetal  $m_s$ , dat slechts de waarden  $+\frac{1}{2}$  en  $-\frac{1}{2}$  kan aannemen. Deze twee spintoestanden van het elektron, die klassiek kunnen worden geïnterpreteerd als een draaiing van het elektron rond zijn as met de klok mee of er tegen in, worden meestal voorgesteld door de twee pijlen  $\uparrow$  ('spin up') en  $\downarrow$  ('spin down'). Omdat de spintoestand van een elektron moet worden gespecificeerd om de toestand van het atoom volledig aan te geven, zegt men gewoonlijk dat de toestand van een elektron in een waterstofachtig atoom wordt gekarakteriseerd door vier kwantumgetallen, namelijk  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$ , en  $m_s$  (het vijfde kwantumgetal  $s$  ligt vast op  $\frac{1}{2}$ ).

### 1.2.3.5. Orbitaal en kwantumgetal

Orbitalen kunnen volledig beschreven worden aan de hand van drie kwantumgetallen:  $n$ ,  $l$  en  $m_l$ . Het vierde kwantumgetal  $m_s$  zegt dus niets over de orbitaal en heeft in de kwantummechanica geen fysische betekenis. Tabel 2 geeft een overzicht van de kwantumgetallen.

Tabel 2

naam	symbool	voorwaarden	betekenis
hoofd-	$n$	1,2,3,...	grootte orbitaal
neven-	$l$	0,1,2,... $l < n$	vorm orbitaal
magnetisch	$m_l$	..., -1, 0, 1, ... $ m_l  \leq l$	oriëntatie orbitaal
spin-	$m_s$	$m_s = \pm\frac{1}{2}$	toebeweging elektron

Volgens het uitsluitingsprincipe van Pauli mogen in één atoom nooit twee elektrongolven voorkomen die met dezelfde reeks van vier kwantumgetallen kunnen worden beschreven. Dus elke elektrongolf binnen één atoom heeft een andere reeks van vier kwantumgetallen. Zoals eerder al gezegd geeft men het nevenkwantumgetal  $l$  vaak aan met een notatie die ontleend is aan de spectroscopie. (Tabel 4). Bovenstaande voorwaarden leiden dan tot de kwantumgetalcombinaties voor elektrongolven in een atoom (Tabel 3).

Tabel 3 Kwantumgetallen 1) per subschil 2) per hoofdschil

$n$	$l$	$m_l$	$m_s$	1)	2)
1	0	0	$\pm\frac{1}{2}$		2
2	0	0	$\pm\frac{1}{2}$	2	8
		-1	$\pm\frac{1}{2}$	6	
	1	0	$\pm\frac{1}{2}$		
		1	$\pm\frac{1}{2}$		
3	0	0	$\pm\frac{1}{2}$	2	18
		-1	$\pm\frac{1}{2}$	6	
	1	0	$\pm\frac{1}{2}$		
		1	$\pm\frac{1}{2}$		
		-2	$\pm\frac{1}{2}$	10	
		-1	$\pm\frac{1}{2}$		
	2	0	$\pm\frac{1}{2}$		
		1	$\pm\frac{1}{2}$		
	2	$\pm\frac{1}{2}$			

Tabel 4 Aanduiding  $l$

$l$	notatie
0	s(harp)
1	p(rinciple)
2	d(iffuse)
3	f(undamental)
4...etc	g...etc



In plaats van het magnetisch kwantumgetal noteert men vaak een index waarmee de ruimtelijke oriëntatie van de orbitaal aangegeven wordt (Hoofdschil  $n = 2$  is bijvoorbeeld opgebouwd uit 2 subshellen ( $l = 0$  of  $1$ )). De  $p$ -subschil bestaat uit drie orbitalen met een eigen oriëntatie:  $2p_x$ ,  $2p_y$  en  $2p_z$ . Zo heten de 5 orbitalen met  $n = 3$  en  $l = 2$ :  $3d_{xy}$ ,  $3d_{xz}$ ,  $3d_{yz}$ ,  $3d_{x^2 - y^2}$  en  $3d_{z^2}$ .

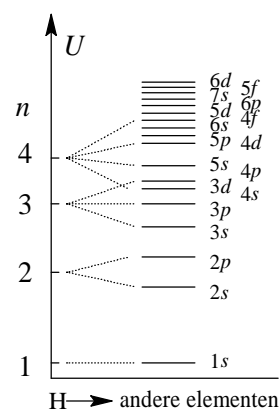
### 1.2.3.6. Orbitaal en energie

Volgens Pauli kunnen er in elk orbitaal maar 2 elektrongolven zitten: één met  $m_s = +1/2$  en één met  $m_s = -1/2$ .

De energie van de elektrongolf wordt voornamelijk bepaald door  $n$  (grotere orbitaal  $\Rightarrow$  grotere gemiddelde afstand tussen elektrongolf en kern  $\Rightarrow$  minder negatieve potentiële energie) en in mindere mate door  $l$  (bij een zelfde  $n$  hebben de elektrongolven in een orbitaal met grotere  $l$  een groter baanimpulsmoment  $\Rightarrow$  grotere kinetische energie ten gevolge van de baanbeweging). Combinatie van beide invloeden leidt tot de rangschikking in figuur 5 of zoals hieronder is aangegeven.

figuur 5 Orbitaal en potentiële energie

$n \setminus l$	0	1	2	3
	$s^2$	$p^6$	$d^{10}$	$f^{14}$
K 1	$1s$			
L 2	$2s$	$2p$		
M 3	$3s$	$3p$	$3d$	
N 4	$4s$	$4p$	$4d$	$4f$
O 5	$5s$	$5p$	$5d$	$5f$
P 6	$6s$	$6p$	$6d$	
Q 7	$7s$	$7p$		



$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6 7s^2 5f^{14} 6d^{10} 7p^6$$

De orbitalen, gerangschikt naar toenemend energieniveau; het getal rechts boven elk nevenkwantumgetal geeft het maximale aantal elektronen per subchil, rechts onder het totaal aantal elektronen in het atoom (bij volle subchil).

### 1.2.3.7. Orbitaal en vorm

Een orbitaal is (zie boven) een afgebakende zone binnen een atoom die 90% van de 'elektronenwolk' van een elektron in het geïsoleerde atoom omvat. Het is het trefkansgebied van een elektron binnen de grenzen van het atoom; anders gezegd, buiten het orbitaal is de trefkans nagenoeg 0 ( $< 10\%$ ).

In de klassieke kijk op atomen beschrijven de elektronen banen rond de kern. De naam orbitaal (ruwweg betekent het ronde baan) doet aan dit model denken. Uit de kwantummechanica leren we echter dat we de posities van de elektronen beter kunnen worden beschreven als kansverdelingen die mogelijk in de tijd variëren. Deze elektron-kansverdelingen (golffuncties genoemd) kunnen moeilijk in beeld worden gebracht: ze vormen zelfs als ze niet in de tijd variëren een driedimensionale functie. Een mogelijke weergave is een stippendiagram waarin een grote kans om het elektron aan te treffen wordt aangeduid met een grote stippendichtheid. In een platte representatie is zo'n diagram niet erg duidelijk.

Veel duidelijker is het om contourvlakken te maken die zo zijn gemaakt dat ze een zo klein mogelijk volume omsluiten dat 90% van de kansverdeling van de elektronenwolk omvat: deze vlakken omhullen het orbitaal.

Orbitalen zijn er in verschillende vormen, en met verschillende energieniveaus. De vormen worden aangeduid met letters en de energieniveaus (schilnummers) met een cijfer dat voor de letter wordt geplaatst.

$s$

De eenvoudigste orbitaal is een 's'-orbitaal. Deze is bolvormig.

De golffunctie van de laagste s-orbitaal, de 1s, heeft overal hetzelfde teken, en daardoor is de orbitaal helemaal aaneengesloten. De grootste dichtheid van de kansverdeling ligt op de kern van het atoom (daar waar in de klassieke mechanica het elektron beslist niet kon komen), en de kans neemt af hoe verder we van de kern af komen.

De 2s en hogere golffuncties hebben knoopvlakken: vlakken waar de golffunctie door nul gaat. De knoopvlakken van de 2s, 3s enzovoorts zijn concentrische boloppervlakken. De kansverdeling van de elektronen is op die vlakken nul, het elektron kan alleen aan weerszijden van zo'n vlak worden

aangetroffen. Aangezien het elektron niet in zo'n vlak kan komen, kan het alleen van de ene naar de andere kant 'tunnelen'.

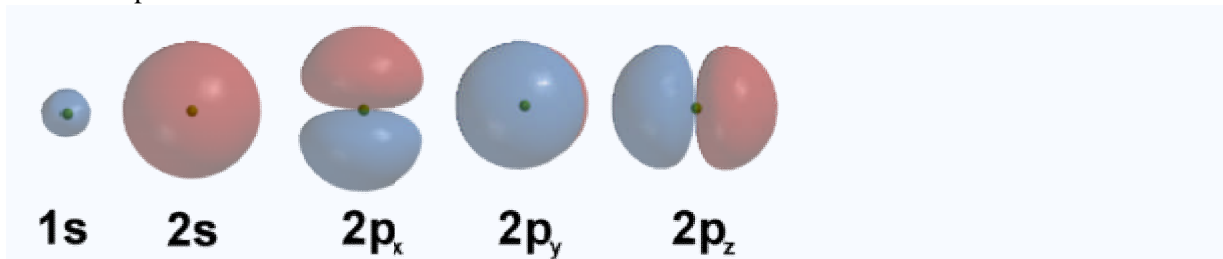
*p*

De eerstvolgende vorm is de *p*-orbitaal. Deze vertoont een haltervorm, waarvan het knooppunt samenvalt met de atoomkern. De laagste *p* orbitaal is een  $2p$ , dat dus 1 knoopvlak moet hebben. Het knoopvlak loopt midden tussen de twee armen van de halter. De drie mogelijke *p*-orbitalen van eenzelfde subniveau oriënteren zich in de ruimte volgens drie loodrecht op elkaar staande richtingen:  $p_x$  langs de *x*-as,  $p_y$  langs de *y*-as en  $p_z$  langs de *z*-as

Hogere *p* orbitalen ( $3p, 4p, \dots$ ) hebben naast het knoopvlak tussen de halters ook nog knoopvlakken zoals de hogere *s* orbitalen, in de vorm van een bolschil.

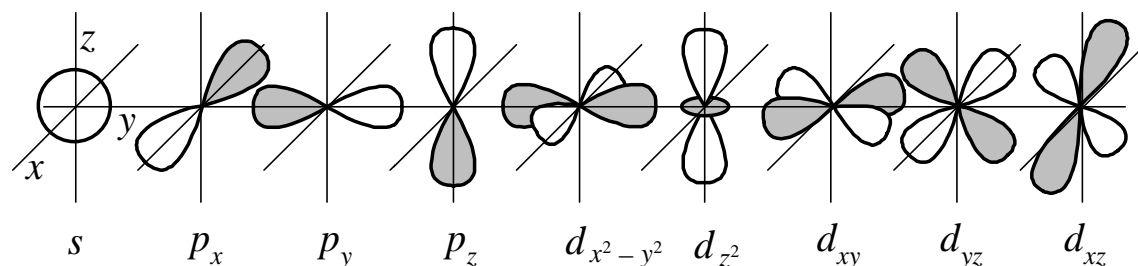
*d, f, g, h...*

De *d*-, *f*-, en hogere orbitalen vertonen meer en meer ingewikkelde vormen, en beginnen met 2, 3, en meer knoopvlakken.



De vorm van de verschillende orbitalen

Een *s*-orbitaal heeft dus een bolvorm, een *p*-orbitaal een haltervorm en een *d*-orbitaal een 'klaverblad' vorm (figuur 6). In de orbitaal geeft men vaak met + of - aan waar de amplitude van de elektrongolf positief of negatief is. Als de elektrongolf, zoals hier, bij één atoom hoort, noemt men het orbitaal een *atoomorbitaal* (*A.O.*). In figuur 7 zie je dat  $3d_{z^2}$  in feite een combinatie is van  $3d_{z^2-x^2}$  en  $3d_{z^2-y^2}$  (zie ook figuur 6).



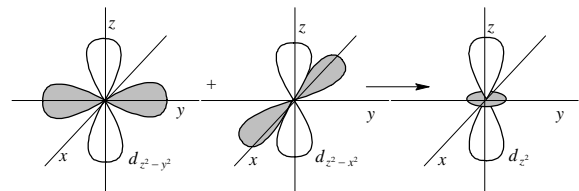
figuur 6 Atoomorbitalen: *s*-, *p*-, en *d*

## 1.2.4. Superpositiebeginsel

### 1.2.4.1. Inleiding

Heel belangrijk in de orbitaaltheorie is dat atoomorbitalen wiskundig gezegd orthogonaal zijn. Dat wil zeggen dat als het product van de golffuncties van twee verschillende orbitalen  $f_1$  en  $f_2$  over de ruimte wordt geïntegreerd, deze integraal

$$\text{precies nul is: } \int_{\bar{x}} f_1(\bar{x}) \cdot f_2(\bar{x}) d\bar{x} = 0$$



figuur 7 Een lineaire combinatie van *d*-orbitalen

Verder geldt dat elke continue functie van de ruimtecoördinaat  $\bar{x}$  kan worden geschreven als een lineaire combinatie (een superpositie) van een oneindige reeks orbitalen; dit noemt men het superpositiebeginsel: als een kwantumsysteem zich bevindt in toestanden 1 en 2, beschreven door de golffuncties  $\psi_1$  en  $\psi_2$ , dan bevindt het zich ook in een mengtoestand met de golffunctie

$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2$ . Hierin zijn  $c_1$  en  $c_2$  factoren die de bijdrage van toestanden 1 en 2 aan de mengtoestand geven.

In een mengtoestand komt het kwantumsysteem tegelijkertijd in de beide zuivere toestanden voor. Als je een meting verricht aan zo'n mengtoestand brengt deze meting het systeem in één van de zuivere toestanden: we kunnen nooit de specifieke eindtoestand voorspellen; die wordt bepaald door de waarschijnlijkheidswetten. De waarschijnlijkheid van elke eindtoestand na meting is evenredig met het kwadraat van de absolute waarde van de bijbehorende factor:  $p_1 \sim |c_1|^2$ ,  $p_2 \sim |c_2|^2$ . De waarschijnlijkheid om het systeem aan te treffen in beide toestanden is natuurlijk gelijk aan 1:  $p_1 + p_2 = 1$ .

Van deze eigenschappen van orbitaalfuncties wordt bij het maken van kwantummechanische berekeningen veelvuldig gebruikgemaakt.

#### 1.2.4.2. Hybridisatie

Hybridisatie is het mengen van orbitalen van één atoom. Hybridisatie wordt gebruikt in de atoomfysica om de vorming van chemische bindingen te verklaren.

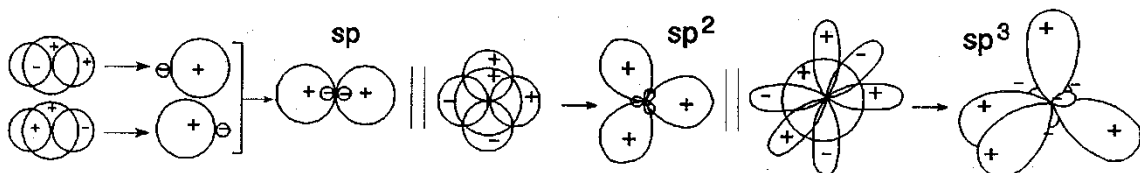
Chemische bindingen (zogenaamde *covalente bindingen*) tussen atomen kunnen worden gevormd wanneer twee atomen die vlak bij elkaar liggen twee energiegunstige orbitalen hebben en overlap geven, met twee elektronen in totaal.

De oorspronkelijke atoomorbitalen zijn meestal niet geschikt om bij binding goed te overlappen. Alleen in het  $H_2$  molecuul is het simpel mogelijk om de twee atoomorbitalen (de  $1s$  orbitalen van beide atomen) met elkaar te laten overlappen. Voor de hogere elementen spelen vrijwel altijd mengsels (wiskundig gezien *lineaire combinaties*) van de atoomorbitalen een rol. Het maken van deze combinaties wordt *hybridiseren* genoemd.

Dus, als twee of meer elektrongolven van hetzelfde atoom vrijwel dezelfde potentiële energie hebben, kunnen deze ook interfereren. Men noemt dit verschijnsel *hybridisatie*. Dit levert evenveel hybridegolven (hybride = bastaard). Bij deze hybridegolven horen weer *hybrideorbitalen*. Hybrideorbitalen zijn onderling volkomen gelijk (alleen de ruimtelijke oriëntatie verschilt). Deze vorm van interferentie treedt pas op als twee of meer atomen elkaar naderen; uiteindelijke energiewinst wordt verkregen doordat de atomen ten opzichte van elkaar een gunstigere positie kunnen innemen.

De eenvoudigste combinaties (superposities) worden verkregen uit de  $s$ - en  $p$ -orbitalen in de valentieschil van één atoom. De combinaties hebben specifieke rangschikkingen die afhangen van het type menging (zie fig.):

- Wanneer het  $s$  orbitaal mengt met één enkele  $p$  orbitaal, worden 2  $sp$  orbitalen gevormd (één naar links en één naar rechts), en blijven er loodrecht daarop 2  $p$  orbitalen over.
- Wanneer het  $s$  orbitaal mengt met twee  $p$  orbitalen, worden 3  $sp^2$  orbitalen gevormd (onder  $120^\circ$  in een vlak), en blijft er loodrecht op dat vlak 1  $p$  orbitaal over.
- Wanneer het  $s$  orbitaal mengt met drie  $p$  orbitalen, worden 4  $sp^3$  orbitalen gevormd alsof het atoom het midden vormt van een tetraëder met de hybrideorbitalen wijzend naar de vier punten.



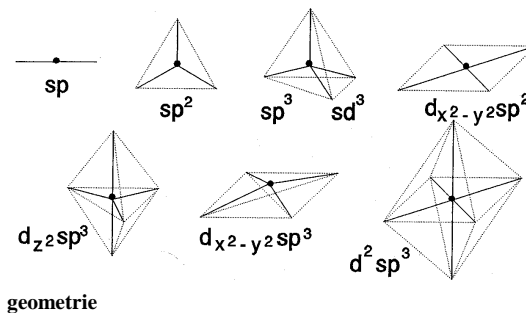
#### hybridisatie

Tijdens hybridiseren blijft het aantal orbitalen constant. In elk hybrideorbitaal passen maximaal twee elektrongolven.

Het kleine lobje van een hybrideorbitaal wordt meestal verwaarloosd.

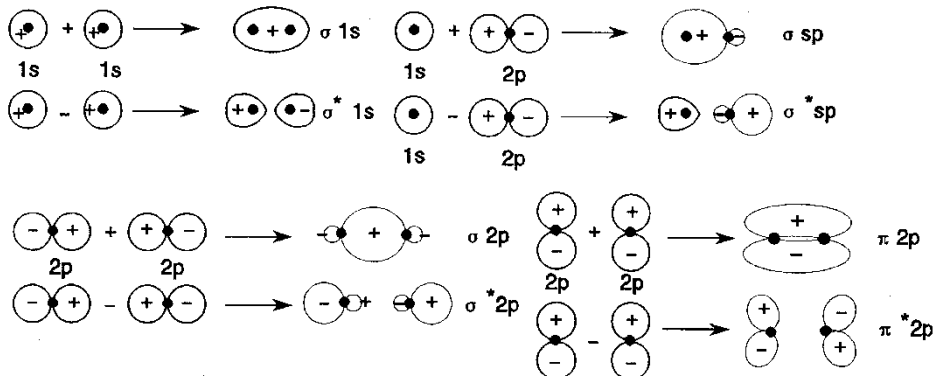
*	hybridisatie	geometrie
2	$sp$	lineair
3	$sp^2$	trigonaal
4	$sp^3$ of $sd^3$ ( $d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$ )	tetraëdrisch
	$dsp^2$ ()	vlakke 4-omringing
5	$dsp^3$ ()	trigonale bipyramide
	$dsp^3$ ()	tetragonale piramide
6	$d^2sp^3$ ()	octaëdrisch

Tabel 5 verband tussen aantal elektronenpaarrichtingen \*, hybridisatie en geometrie

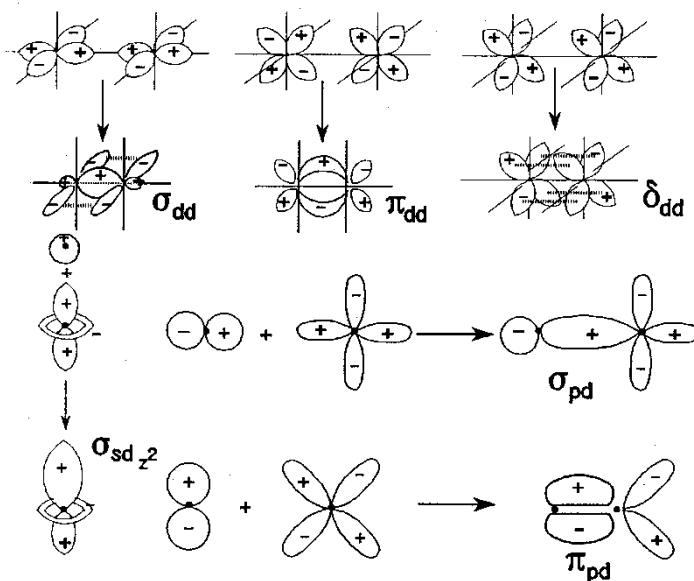


### 1.2.4.3. Atoombinding en M.O.

Zoals eerder opgemerkt: twee golven die tegelijkertijd op één plaats werkzaam zijn, ondervinden *interferentie*. De golven kunnen elkaar versterken of verzwakken. Positieve interferentie van elektrongolven op naast elkaar gelegen atomen levert een interferentiegolf die tussen de atoomkernen een grote amplitude heeft (wat leidt tot een grote energiedichtheid); de elektrongolf trekt dan beide atoomkernen naar elkaar toe. Men noemt het bijbehorende orbitaal, dat nu twee atoomkernen insluit, een *bindend molecuulorbitaal* (B.M.O.). Door negatieve interferentie zal de elektrongolf tussen de atoomkernen juist een kleine amplitude hebben. Dit leidt tot een orbitaal waarin men de grootste energiedichtheid juist aan weerszijden van de atoomkernen aantreft: het *antibindende molecuulorbitaal* (A.B.M.O.; vaak met \* aangeduid). Een B.M.O. heeft een lagere potentiële energie dan de atoomorbitalen (A.O.'s) waaruit hij gevormd is: de elektrongolven worden nl. door twee atoomkernen aangetrokken. Een A.B.M.O. heeft een hogere energie (de beide lobben van dit orbitaal liggen niet mooi symmetrisch rond beide atoomkernen). De energiewinst van een B.M.O. ten opzichte van het oorspronkelijke A.O. is ongeveer gelijk aan het energieverlies van een A.B.M.O.

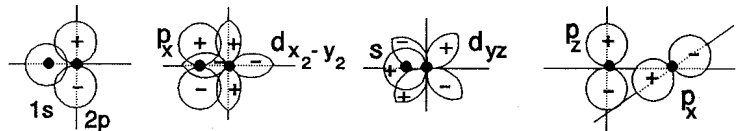


Atoomorbitalen die bolsymmetrisch zijn ( $s$ -orbitalen) vormen M.O.'s die *rotatiesymmetrisch* zijn ten opzichte van de bindingsas. Men geeft deze molecuulorbitalen aan met  $\sigma$  en  $\sigma^*$ .  $p$ -Orbitalen kunnen elkaar op twee manieren naderen, nl. kop aan kop (levert  $\sigma$ -M.O.'s) of zijdelings (levert  $\pi$ -M.O.'s). De zijdelingse nadering geeft minder interferentie waardoor de energiewinst respectievelijk het energieverlies minder groot is dan bij  $\sigma$ .  $d$ -Orbitalen geven drie mogelijkheden (die respectievelijk leiden tot  $\sigma$ -  $\pi$ - en  $\delta$ -M.O.'s).



N.B.M.O.'s

Als twee orbitalen met een verschillende symmetrie elkaar overlappen, is er geen verandering van potentiële energie; de overlapintegraal is dan 0. Men spreekt dan van een *niet-bindend molecuul orbitaal* (N.B.M.O.), aangeduid met n.



Samengevat: Het optellen en aftrekken van de elektrongolven (superpositie) van naast elkaar gelegen atomen waardoor nieuwe interferentiegolven verkregen worden, leidt tot omzetting van A.O.'s in hetzelfde aantal M.O.'s (de wet van behoud van orbitalen); M.O.'s zijn *lineaire combinaties van A.O.'s* (L.C.A.O.). Binding is een gevolg van de *overlap* (de gemeenschappelijke ruimte ofwel doorsnede) van A.O.'s. Alleen de elektrongolven in de valentieschil komen voldoende dicht bij elkaar om te kunnen interfereren en zo M.O.'s te vormen. Orbitalen in de atoomromp blijven A.O.'s.

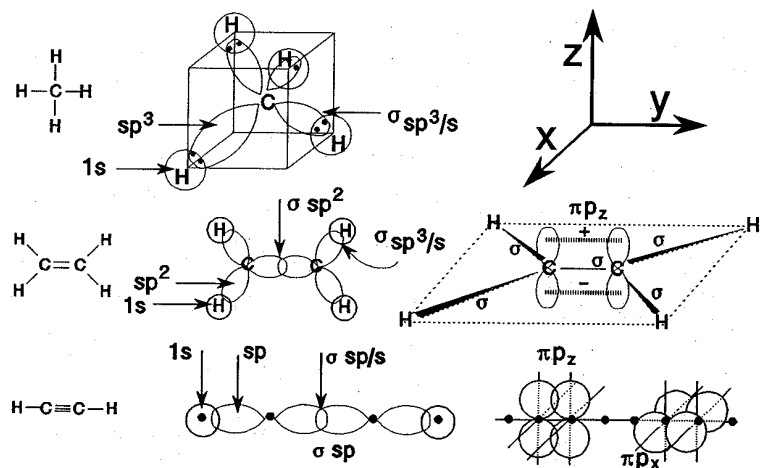
Een (gevuuld) B.M.O. levert energiewinst, een (gevuuld) A.B.M.O. energieverlies.

Maximaal 2 elektrongolven met tegengestelde spin per M.O. (Pauli); eerst de laagste energieniveau's vullen (*Aufbauprincipe*); bij orbitalen met dezelfde energie is de elektronenconfiguratie met de meeste ongepaarde elektrongolven het meest stabiel (*regel van Hund*).

Conclusie: twee orbitalen (zuivere of hybride atoomorbitalen) met een overeenkomstige symmetrie en ongeveer dezelfde energie, die in naast elkaar liggende atomen liggen, kunnen tot een binding leiden. Door vervorming en overlapping van de oorspronkelijke atoomorbitalen wordt een molecuulorbitaal gevormd. Er kunnen zelfs meerdere molecuulorbitalen tussen hetzelfde paar atomen worden gevormd: een meervoudige binding. De eerste binding tussen twee atomen wordt een  $\sigma$ -binding genoemd. Een  $\sigma$ -binding wordt gekenmerkt door een overlapzone met de grootste elektronendichtheid gesitueerd op de bindingslijn tussen de twee atomen. Dit gebeurt wanneer de orbitalen naar elkaar 'toewijzen'. Er is rotatiesymmetrie om de bindingsas en de overlap tussen de orbitalen blijft bij rotatie bestaan.

Indien er meer dan één binding is tussen twee atomen (bijvoorbeeld in  $C_2H_4$  en  $N_2$ ) overlappen de orbitalen die daarvoor verantwoordelijk zijn aan twee kanten van de bindingsas (boven en onder het vlak, of voor en achter het vlak). Deze bindingen worden  $\pi$ -bindingen genoemd. Er is geen rotatievrijheid meer (draaien om de binding zou de overlap tussen de orbitalen verminderen).

$\pi$ -bindingen worden meestal gevormd door ongehybridiseerde p-orbitalen op de twee atomen. Als 2 atomen dus één dubbele binding vormen, zal de rest van de orbitalen (één s- en twee p-orbitalen) tot 3  $sp^2$  hybridiseren. Een ander voorbeeld: als een atoom twee dubbele bindingen vormt, blijven er één s en één p (bijvoorbeeld  $p_x$ ) orbitaal over om twee  $sp$ -orbitalen te vormen. Deze wijzen respectievelijk naar links en naar rechts. Eén van de overblijvende p-orbitalen (bijvoorbeeld  $p_z$ ) vormt een  $\pi$ -binding 'boven en onder' met een tweede atoom, en de ander ( $p_y$ ) 'voor en achter' met een derde atoom.

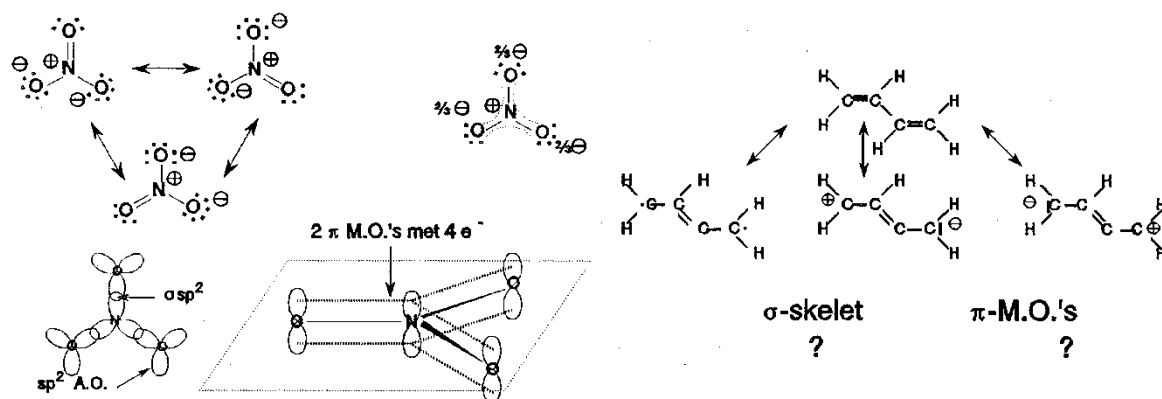


hybridisatie bij koolwaterstoffen

Nauwkeuriger geformuleerd: binding tussen atomen is een *overlap* tussen al of niet gehybridiseerde orbitalen. Bij zo'n overlap wordt ook weer een B.M.O en A.B.M.O. gevormd. Omdat de A.B.M.O. een hogere potentiële energie heeft zal deze vrijwel nooit gevuld zijn. Voor het gemak laat men dus de A.B.M.O. meestal weg (zie fig.).

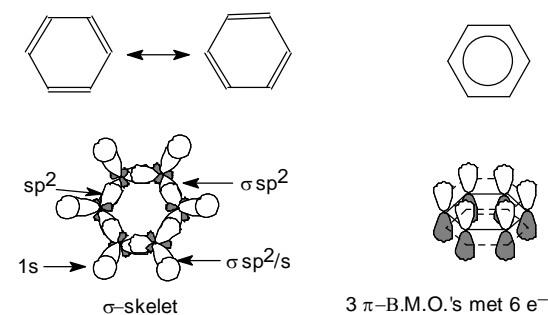
### 1.2.4.4. Delokalisatie/mesomerie

Bij zijdelingse overlap van de  $p$ -orbitalen van twee atomen ontstaat een  $\pi$ - en een  $\pi^*$ -M.O. Meestal zal alleen  $\pi$  gevuld zijn vanwege zijn lagere potentiële energie. Bij zijdelingse overlap van de  $p$ -orbitalen van  $n$  atomen ontstaan  $n$   $\pi$ -M.O.'s (B.M.O.'s, A.B.M.O.'s en N.B.M.O.'s). In het algemeen zullen alleen de B.M.O.'s gevuld zijn. Ter vereenvoudiging tekent men bij zo'n  $n$ -centrumbinding één combinatie-B.M.O., die dus nu meer dan twee elektronen kan bevatten. De elektrongolven van zo'n binding worden aangetrokken tot  $n$  atoomkernen en hebben dus een lage potentiële energie. Deze elektrongolven zijn niet plaatsgebonden en dus *gedelokaliseerd*. Bij het tekenen van Lewisstructuren zijn er meerdere mogelijkheden, *grensstructuren*. De werkelijke structuur is een (gewogen) gemiddelde van alle grensstructuren. Men spreekt dan van *mesomerie* (lett. midden tussen de delen). De energiewinst ten gevolge van delokalisatie heet dan ook *mesomerie-energie* (delokalisatie- of resonantie-energie). De  $p$ -orbitalen van deze  $n$  atomen moeten wel zijdelings kunnen overlappen, waardoor alleen in een vlak molecuulgedeelte delokalisatie/mesomerie kan optreden.



#### mesomerie in nitraat en butadiëen

Benzeen vormt een aromatisch systeem. De mesomerie-energie van een aromatisch systeem is bijzonder groot. Een aromatisch systeem is een vlak cyclisch systeem, waarin  $(4n + 2)$   $\pi$ -elektronen over de hele ring gedelokaliseerd zijn: regel van Hückel. Andere voorbeelden van aromatische systemen staan in de fig.



#### mesomerie in benzeen

### 1.3. Kristalveldtheorie

figuur 8

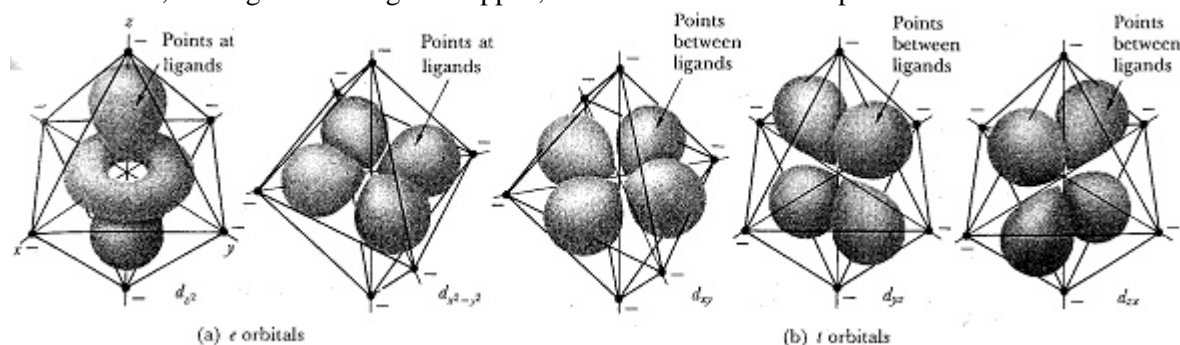
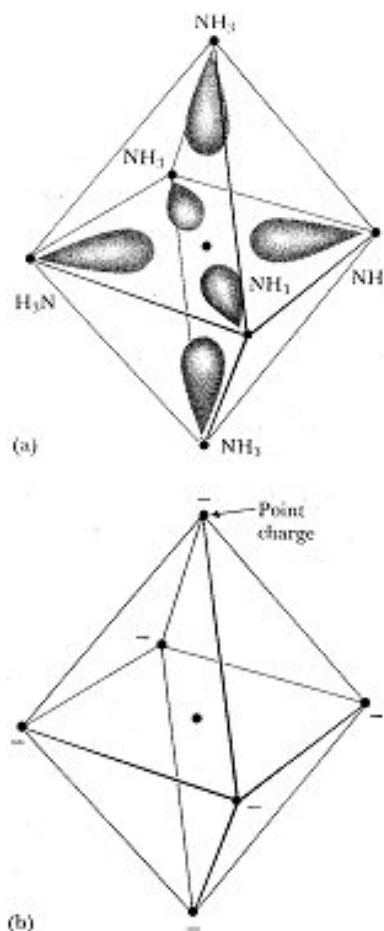
De meest opvallende fysische eigenschappen van coördinatieverbindingen zijn hun kleur en magnetisme. Deze eigenschappen en sommige stabiliteitsverschillen kunnen verklaard worden met de kristalveldtheorie. Deze theorie is oorspronkelijk bedacht om de kleuren van vaste stoffen te verklaren –vooral van robijn, waarin  $\text{Cr}^{3+}$  verantwoordelijk is voor de kleur. Een vollediger versie van de theorie wordt de ligandveldtheorie genoemd, maar hier volgt een beschrijving van de eenvoudiger versie.

#### 1.3.1. De effecten van liganden op d-elektronen

In de kristalveldtheorie wordt elke ligandplaats voorgesteld als een negatieve puntlading. De elektronenstructuur van het complex wordt dan uitgedrukt in termen van elektrostatiche interacties –het veld– tussen deze puntladingen en de elektronen en de kern van het centrale metaalion. We kijken eerst naar een complex met maar een d-elektron, zoals  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , waarin de elektronenconfiguratie van  $\text{Ti}^{3+}$  is  $[\text{Ar}]3d^1$ ; daarna bespreken we complexen met meerdere d-elektronen.

##### 1.3.1.1. De ligandveldsplitsing

Omdat het centrale ion van een complex gewoonlijk een positieve lading heeft, worden de negatieve ladingen die de niet-bindende elektronenparen van de liganden voorstellen er naartoe getrokken. Deze aantrekking leidt tot een energiedaling en is een belangrijke factor bij de stabiliteit van het complex. De stabiliteit van het  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -ion kan bijvoorbeeld grotendeels toegeschreven worden aan de sterke aantrekking tussen het  $\text{Ti}^{3+}$  ion en de negatieve ladingen die een niet-bindend paar op elk van de zes  $\text{H}_2\text{O}$ -liganden voorstellen. Als we de structuur van het Ti(III)-complex nauwkeuriger bekijken, moeten we beseffen dat het enkele 3d-elektron, afhankelijk van welk d-orbitaal het bezet, anders wordt beïnvloed door de ligandpuntladingen. De kristalveldtheorie beschrijft het effect van de liganden op de d-orbitalen van het metaalion en geeft een samenhangende theorie over de kleur, de magnetische eigenschappen, en de stabiliteit van complexen.



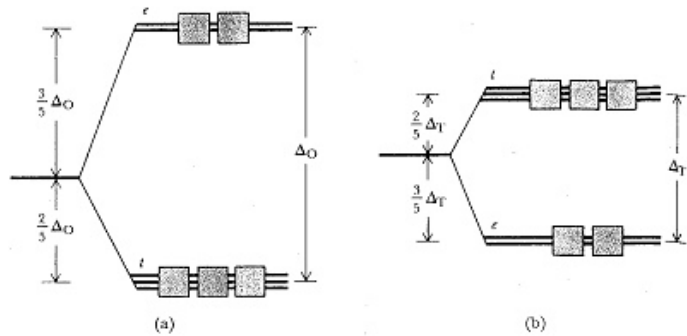
figuur 9

In een octaëdrisch complex zoals  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  liggen de zes bindingsplaatsen (voorgesteld door puntladingen) aan weerszijden van het centrale metaalion langs de  $x$ ,  $y$ , en  $z$ -as (figuur 8). Uit de tekening van de d-orbitalen in figuur 9 blijkt dat drie van de orbitalen ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  en  $d_{xz}$ ) hun lobben hebben gericht tussen de puntladingen in. Deze drie d-orbitalen worden in de kristalveldtheorie de  $t$ -orbitalen genoemd. De andere twee d-orbitalen ( $d_{z^2}$  en  $d_{x^2-y^2}$ ) zijn gericht naar de puntladingen toe.

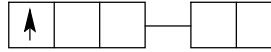
Deze twee orbitalen worden *e*-orbitalen genoemd. Vanwege hun andere oriëntatie worden elektronen in *t*-orbitalen minder afgestoten door de negatieve puntladingen van de liganden dan elektronen in *e*-orbitalen.

figuur 10

Dit vind je terug in het energiediagram van figuur 10a. Het energieverschil tussen de twee orbitaalgroepen wordt de ligandveldsplittingsenergie  $\Delta_o$  (O betekent octaëdrisch) genoemd en bedraagt gewoonlijk ongeveer 10% van de totale interactie-energie van centraal ion met de liganden. De *t*-orbitalen liggen op een energieniveau  $\frac{2}{5}\Delta_o$  onder het gemiddelde



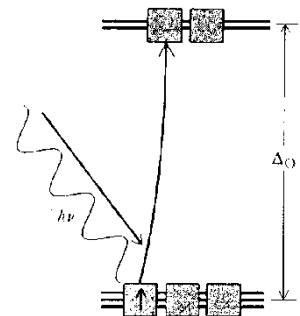
energieniveau van de d-orbitalen (de energie die het elektron zou hebben als je de ruimtelijke gerichtheid van de orbitalen zou verwaarlozen), en de *e*-orbitalen liggen op een niveau  $\frac{3}{5}\Delta_o$  boven het gemiddelde. In de grondtoestand van het  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -complex zal het elektron vanwege de lagere energie liever in een *t*-orbitaal gaan zitten dan in een *e*-orbitaal; de elektronconfiguratie van het complex is  $t^1$ . Deze configuratie kan door het volgende blokdiagram voorgesteld worden:

In een tetraëdrisch complex wijzen de drie *t*-orbitalen gerichter naar de liganden dan de twee *e*-orbitalen. Bijgevolg hebben de *t*-orbitalen in een tetraëdrisch complex een hogere energie dan de *e*-orbitalen (figuur 10b).  De ligandveldsplittingsenergie  $\Delta_T$  (T staat voor tetraëdrisch) is over het algemeen kleiner dan in een octaëdrisch complex (gewoonlijk is  $\Delta_T \approx \frac{4}{9}\Delta_o$ ) omdat de d-orbitalen niet zo nauwkeurig naar de liganden toe wijzen en omdat er minder liganden voor de afstoting zijn.

Lichtabsorptie door  $d^1$  complexen

figuur 11

Het *t*-elektron van het  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  complex kan aangeslagen worden naar een van de *e*-orbitalen als het een foton absorbeert met energie  $\Delta_o$  (figuur 11). Omdat een foton energie  $h\nu$  heeft, waarin  $h$  de constante van Planck is en  $\nu$  de frequentie, wordt het geabsorbeerd als de frequentie voldoet aan de betrekking  $\Delta_o = h\nu$ . De frequentie  $\nu$  en de golflengte  $\lambda$  van licht zijn gerelateerd volgens  $\nu = c/\lambda$ , waarin  $c$  de lichtsnelheid is. De volgende betrekking geldt nu tussen de geabsorbeerde golflengte en de ligandveldsplittingsenergie



$$\Delta_o = \frac{hc}{\lambda}$$

Dat wil zeggen, hoe groter de opsplitsing des te korter de golflengte van het door het complex geabsorbeerde licht. Een  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  complex absorbeert bijvoorbeeld licht van golflengte 510 nm.

$$\Delta_o = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \frac{\text{J s}}{\text{foton}} \cdot 2,998 \cdot 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}}}{510 \cdot 10^{-9} \text{ m}} = 3,895 \cdot 10^{-19} \frac{\text{J}}{\text{foton}}$$

Vermenigvuldigen met de constante van Avogadro geeft

$$\Delta_o = 3,895 \cdot 10^{-19} \frac{\text{J}}{\text{foton}} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \frac{\text{foton}}{\text{mol}} = 2,35 \cdot 10^5 \frac{\text{J}}{\text{mol}} = 235 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Deze energie is ongeveer 10% van de totale bindingsenergie tussen het  $\text{Ti}^{3+}$ -ion en zijn  $\text{H}_2\text{O}$ -liganden.



### 1.3.1.2. De spectrochemische reeks

De golflengte van het geabsorbeerde licht kan gebruikt worden om de ligandveldsplittingsenergie in een serie verschillende complexen te bepalen. De liganden kunnen in een spectrochemische reeks gerangschikt worden naar de  $\Delta_o$  die ze veroorzaken (tabel 6). Het is handig alle liganden in de reeks onder de horizontale lijn zwak-velddliganden te noemen, en die erboven sterk-velddliganden. Elk metaalioncomplex heeft met zwak-velddliganden een kleinere  $\Delta_o$  dan met sterk-velddliganden. Een complex met zwak-velddliganden absorbeert dus bij langere golflengte dan een complex met sterk-velddliganden. Als we de twee complexen  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  en  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  vergelijken, merken we op dat cyanide een sterker ligand is dan  $\text{H}_2\text{O}$ , waardoor het eerste complex een grotere  $\Delta_o$  heeft dan het tweede en dus absorbeert het cyanidecomplex bij kortere golflengte dan het aquocomplex.

tabel 6

#### sterk-velddliganden

$\text{CN}^-$ ,  $\text{CO}$

$\text{NO}_2^-$

en

$\text{NH}_3$

$\text{H}_2\text{O}$

ox

$\text{OH}^-$

$\text{F}^-$

$\text{SCN}^-$ ,  $\text{Cl}^-$

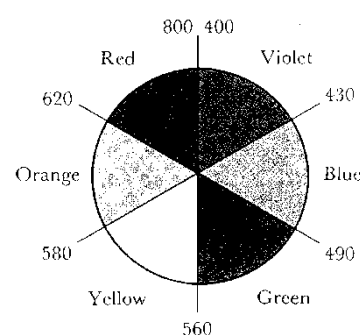
$\text{Br}^-$

$\text{I}^-$

#### zwak-velddliganden

### 1.3.1.3. Het effect van liganden op de kleur

Wit licht is elektromagnetische straling waarin alle golflengten tussen ongeveer 400 nm (violet) en 800 nm (rood) voorkomen. Als enkele golflengten verwijderd worden uit een witte lichtbundel (doordat de lichtbundel door een monster valt dat sommige golflengten absorbeert) is het doorgevallede licht niet meer wit. Als rood licht wordt geabsorbeerd uit wit licht, is het licht dat overblijft groen. Als groen verwijderd wordt, lijkt het licht rood. We zeggen dat de kleuren rood en groen elkaars complementaire kleuren zijn: als de ene kleur verwijderd wordt uit wit licht, krijgt dit de andere kleur. De complementaire kleuren staan in de kleurenschijf van figuur 12.



figuur 12

Als een stof blauw lijkt (een koper(II)sulfaatoplossing bijvoorbeeld) absorbeert hij oranje (620 nm) licht. Omgekeerd kunnen we uit de golflengte van het geabsorbeerde licht afleiden welke kleur de stof heeft. Omdat  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  510 nm-licht (groen) absorbeert, lijkt het complex paars. Het is echter belangrijk te beseffen dat de kleur van een verbinding een heel subtiel effect is en zulke voorspellingen kunnen misleidend zijn. Eén moeilijkheid is dat verbindingen in een breed golflengtegebied of in enkele golflengtegebieden licht absorberen. Bladgroen absorbeert bijvoorbeeld zowel rood als blauw licht, waardoor alleen de golflengten in de nabijheid van groen door de vegetatie gereflecteerd worden. De volgende uiteenzetting is een zeer vereenvoudigde versie van wat werkelijk plaatsvindt.

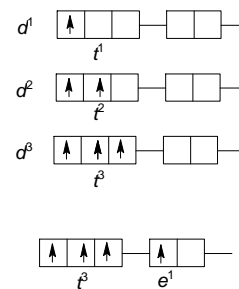
Omdat zwakke-velddliganden een kleine opsplitsing geven zullen complexen ervan straling absorberen van lage-energie/met lange golflengten. Lange golflengten corresponderen met rood licht; dus in eerste benadering zullen deze complexen groenige kleuren aannemen. Zo zullen complexen met sterke-velddliganden oranjegele kleuren hebben. Dit vormt deels een verklaring voor het feit dat toevoeging van ammonia aan een koper(II)sulfaatoplossing een kleurverandering geeft van blauw naar violet –het sterk-velddligand  $\text{NH}_3$  verdringt het zwak-velddligand water, waardoor de absorptie verschuift naar hogere energie/kortere golflengte, van oranje naar geel.

### 1.3.2. De elektronenstructuur van meer-elektroncomplexen

De elektronenconfiguratie van  $d^n$ -complexen –complexen met  $n$  elektronen in de  $d$ -orbitalen van het centrale metaal– volgt uit de regels van het Aufbauprincipe. Er zijn drie  $t$ -orbitalen. Volgens het Pauli-uitsluitingsprincipe kunnen er maximaal 6  $t$ -elektronen zijn in een complex (maximaal twee per orbitaal). In de twee  $e$ -orbitalen kunnen maximaal vier  $e$ -elektronen. We willen  $n$  elektronen stoppen in de  $t$ - en  $e$ -orbitalen zodat de totale energie zo laag mogelijk is. We gebruiken het energiediagram van figuur 10a voor octaëdrische en dat van figuur 10b voor tetraëdrische complexen als hulpmiddel. De veel voorkomende vlakke vieromringing heeft een iets ingewikkelder diagram en dat bespreken we hier niet.

### 1.3.2.1. hoog- en laagspincomplexen

Bij  $d^1$ - tot en met  $d^3$ -octaëdrische complexen gaat elk elektron in een afzonderlijke  $t$ -orbitaal zitten met parallelle spin (volgens de regel van Hund). Een probleem is er met  $d^4$ -octaëdrische complexen. Het vierde elektron kan in een  $t$ -orbitaal gaan zitten die al half bezet is en ondervindt dan afstoting van het andere elektron. Het zou ook deze sterke afstoting kunnen voorkomen door in een lege  $e$ -orbitaal te gaan zitten. Hierbij ontstaat een  $t^3e^1$ -configuratie. Dan ondervindt het elektron echter meer afstoting van de liganden. De uiteindelijke configuratie is natuurlijk die



met de laagste totaalenergie. Als  $\Delta_o$  groot is (sterk-veldliganden) en er dus een grote afstoting plaatsvindt door de liganden, geeft  $t^4$  de laagste energie.

Als  $\Delta_o$  klein is (zwak-veldliganden) zal er een  $t^3e^1$ -configuratie komen.

Voorbeeld: De elektronenconfiguratie van een  $d^5$ -complex

Voorspel de elektronenconfiguratie van een octaëdrisch  $d^5$ -complex met (a) sterk-veldliganden en (b) zwak-veldliganden, en geef in beide gevallen het aantal ongepaarde elektronen.

*aanpak:* We moeten nagaan of de laagste energie verkregen wordt met alle elektronen in de  $t$ -orbitalen waarbij er sterke elektron-elektronafstoting plaatsvindt, ofwel met enkele elektronen in een  $e$ -orbitaal.

Als de opsplitsing  $\Delta_o$  groot is, kan de laagste energie verkregen worden door de  $t$ -orbitalen te bezetten ondanks de sterke elektron-elektronafstoting. Bij een kleine  $\Delta_o$  zullen er ook elektronen in een  $e$ -orbitaal gaan zitten.

*oplossing:* (a) In het sterk-veldgeval komen alle elektronen in de  $t$ -orbitalen, sommige gepaard

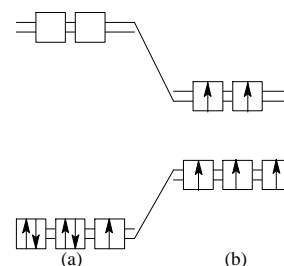
Er is een ongepaard elektron.

(b) In het zwak-veldgeval bezetten de vijf elektronen alle vijf orbitalen zonder paring. Er zijn vijf ongepaarde elektronen.



figuur 13

In tabel 2 staan de voorspelde configuraties voor  $d^1$ - tot  $d^{10}$ -complexen. Merk op dat er verschillende mogelijke configuraties zijn voor de  $d^4$  tot  $d^7$  octaëdrische complexen. In tetraëdrische complexen is het ligandveld altijd te zwak om iets anders dan een zwak-veldgeval te kunnen geven. Er is dan geen noodzaak om een alternatieve configuratie te bekijken. Een  $d^n$ -complex met het maximum aantal ongepaarde elektronen noemt men een hoog-spincomplex, dat met een minimum aantal ongepaarde elektronen een laag-spincomplex. Tetraëdrische complexen zijn altijd hoog-spin. Voor octaëdrische complexen kunnen we, als er alternatieve configuraties zijn, voorspellen of een complex hoog- of laag-spin zal zijn door te kijken waar de liganden in de spectrochemische reeks staan. Bij sterk-veldliganden verwachten we een laag-spincomplex en omgekeerd (figuur 13).

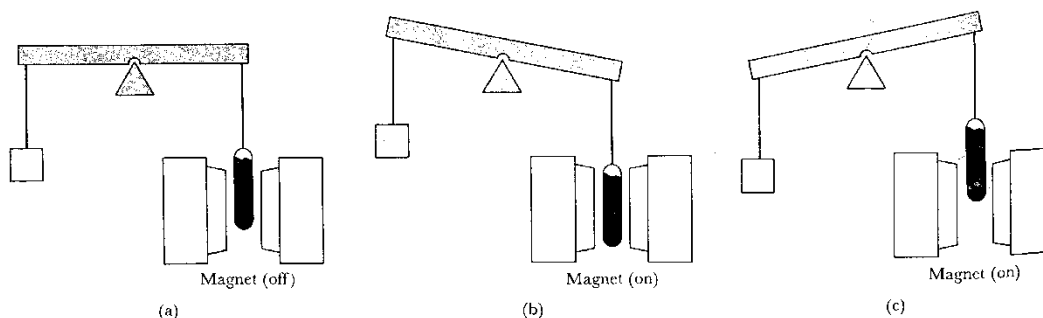


tabel 2

aantal d-elektronen	configuratie in: octaëdrische complexen	tetraëdrische complexen
$d^1$	$t^1$	$e^1$
$d^2$	$t^2$	$e^2$
$d^3$	$t^3$	$e^2t^1$
$d^4$	<i>laag-spin</i> $t^4$	<i>hoog-spin</i> $t^3e^1$
$d^5$	$t^5$	$e^2t^3$
$d^6$	$t^6$	$e^3t^3$
$d^7$	$t^6e^1$	$e^4t^3$
$d^8$	$t^6e^2$	$e^4t^4$
$d^9$	$t^6e^3$	$e^4t^5$
$d^{10}$	$t^6e^4$	$e^4t^6$

### 1.3.3. De magnetische eigenschappen van complexen

Een verbinding met ongepaarde elektronen is paramagnetisch en wordt in een magneetveld getrokken. Een stof zonder ongepaarde elektronen is diamagnetisch en wordt uit een magneetveld geduwd. De twee soorten stoffen kunnen met het apparaat van figuur 14 onderscheiden worden: een monster wordt opgehangen aan een balans zo dat het hangt tussen de polen van een elektromagneet. Als de magneet ingeschakeld wordt, wordt de paramagnetische stof in het veld getrokken en lijkt dus zwaarder te worden. Een diamagnetische stof wordt uit het veld weggeduwd en lijkt een kleinere massa te krijgen. Veel d-metaalcomplexen hebben ongepaarde d-elektronen en zijn dus paramagnetisch. We hebben zojuist gezien dat een hoog-spin  $d^n$ -complex meer ongepaarde elektronen heeft dan een laag-spin  $d^n$ -complex. De eerste is dus sterker paramagnetisch en wordt dus sterker in een magneetveld getrokken.



figuur 14

Of een complex hoog-spin of laag-spin is hangt af van de aanwezige liganden: sterk-veldliganden geven aanleiding tot laag-spincomplexen en dus zwak paramagnetisch gedrag, terwijl zwak-veldliganden hoog-spin/sterk paramagnetische stoffen opleveren. Dit suggereert dat het mogelijk is de magnetische eigenschappen van een complex te veranderen door de liganden te veranderen. Zoals we gezien hebben is er een nauwe relatie tussen de spectroscopische en magnetische eigenschappen van d-metaalcomplexen. In een wat uitvoeriger bespreking kan hieraan de thermodynamische stabiliteit (en tot op zekere hoogte hun labiliteit) toegevoegd worden. Al deze eigenschappen hangen af van de ligandveldsplitsing en komen samen in een gemeenschappelijke theorie.

#### 1.3.3.1. Permanent magnetisch moment

Het permanent magnetisch moment van een molecuul ontstaat uit de bijdrage van de spins van alle ongepaarde elektronen in het molecuul met een totaal spinkwantumgetal  $S$  ( $\frac{1}{2} \cdots 1 \cdots \frac{3}{2} \cdots$  etc). Het magnetisch moment  $\mu$  van een molecuul wordt gegeven door  $\mu = g_e \sqrt{S(S+1)} \mu_B$

Hierin is  $g_e$  de elektron  $g$ -factor = 2,0023 en  $\mu_B$  is het Bohrmagneton =  $\frac{e\hbar}{2m_e} = 9,27 \cdot 10^{-24} \frac{\text{J}}{\text{Tesla}}$

Als een overgangsmetaal  $n$  ongepaarde elektronen heeft is  $S = \frac{n}{2}$ . Het spin magnetisch moment wordt

$$\text{dan: } \mu_S = 2\sqrt{\frac{n}{2}\left(\frac{n}{2}+1\right)} = \sqrt{n(n+2)}$$



## 2. Fysische Chemie

**2**

**F  
Y  
S  
I  
S  
C  
H  
E  
M  
I  
C  
H  
E**

## 2.1. Samengestelde evenwichten

### 2.1.1. Algemeen

Voor het rekenen met samengestelde (zuur-base-) evenwichten is het volgende nodig:

- zuurconstante  $K_z$  van alle aanwezige protolyten (stoffen betrokken bij een protonoverdracht)
- evenwichtsconstante van water:  $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$
- *massabalans*: som van alle concentraties van een bepaald elektrolyt  
b.v. 0,5 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$   
 $0,5 = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}]$
- *ladingbalans*: een elektrolytoplossing is in zijn geheel neutraal  
b.v. in een fosforzuuroplossing: totaal aantal positieve ladingen is totaal aantal negatieve ladingen.  
 $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2[\text{HPO}_4^{2-}] + 3[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{OH}^-]$

Als je evenveel (onafhankelijke) vergelijkingen hebt als onbekenden, los je dit stelsel vergelijkingen op met de 'kunst van het verwaarlozen'.

Een term is *verwaarloosbaar* t.o.v. een andere term als  $\frac{\text{term 1}}{\text{term 2}} < 0,01(0,05)$

### 2.1.2. Meerbasische zuren I

#### 2.1.2.1. pH-afhankelijkheid van de oplosbaarheid van sulfiden.

##### voorbeeld 1

Gegeven: 0,10 M verzadigde waterige oplossing van  $\text{H}_2\text{S}$  (25 °C en 1,0 atm)  
opstellen vergelijkingen

- $\text{H}_2\text{S}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{HS}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$      $K_{z1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 3,0 \cdot 10^{-7}$
- $\text{HS}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{S}^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$      $K_{z2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} = 1,2 \cdot 10^{-13}$
- $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$      $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-14}$
- $[\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-] + [\text{S}^{2-}] = 0,10$
- $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HS}^-] + 2[\text{S}^{2-}] + [\text{OH}^-]$

vereenvoudigen:

de oplossing is zuur:  $[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7} \gg [\text{OH}^-]$ ; dus  $[\text{OH}^-] = 0$  in de ladingbalans

$K_{z2}$  is zeer klein ( $\approx 10^{-13}$ ); er wordt dus vrijwel geen  $\text{S}^{2-}$  gevormd;

de ladingbalans wordt:  $[\text{H}_3\text{O}^+] \approx [\text{HS}^-]$

de massabalans wordt:  $[\text{H}_2\text{S}] + [\text{H}_3\text{O}^+] \approx 0,10 \text{ mol L}^{-1}$

$K_{z1}$  is ook klein ( $\approx 10^{-7}$ )  $\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{H}_2\text{S}] \Rightarrow [\text{H}_2\text{S}] \approx 0,10 \text{ mol L}^{-1}$

Uit  $K_{z1}$  en  $K_{z2}$  kunnen  $[\text{HS}^-]$  en  $[\text{S}^{2-}]$  berekend worden.

$$K_{z1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{0,10} = 3,0 \cdot 10^{-7} \quad ; \text{ dus:}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HS}^-] = 1,7 \cdot 10^{-4}$$

$$K_{z2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} = [\text{S}^{2-}] = 1,2 \cdot 10^{-13}$$

##### voorbeeld 2

Dezelfde oplossing uit voorbeeld 1 met 0,25 M HCl-oplossing

Hetzelfde blijft:  $[\text{H}_2\text{S}] = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$

maar:  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,25 \text{ mol L}^{-1}$  (HCl is volledig gedissociëerd)

Uit  $K_{z1}$  en  $K_{z2}$  volgt:

$$[\text{HS}^-] = K_{z1} \frac{[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 1,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

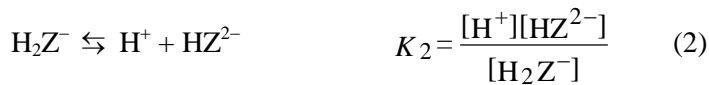
$$[\text{S}^{2-}] = K_{z2} \frac{[\text{HS}^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 4,8 \cdot 10^{-21} \text{ mol L}^{-1}$$

### 2.1.3. Meerbasische zuren II

#### 2.1.3.1. Titratie van een meerbasisch zuur

##### 1 algemeen:

Bij titratie van een willekeurig meerbasisch zuur (b.v. een driebasisch zuur  $\text{H}_3\text{Z}$ ) met een base worden in al of niet gescheiden stappen de verschillende protonen van dit zuur verwijderd:



Tijdens de titratie stijgt de pH en daarom hoort bij elke pH waarde een bepaalde ionensamenstelling van de oplossing. Voordat we de titratiekromme gaan berekenen, kijken we eerst naar de samenstelling van de oplossing als functie van de pH: een *distributediagram*. Zo'n diagram laat zien hoe bij een gegeven pH (b.v. in een gebufferde oplossing) de oplossing eruit ziet. Kijken we bijvoorbeeld naar een vierwaardig zuur als EDTA, dat we aangeven als  $\text{H}_4\text{Y}$ , dan blijkt dat bij  $\text{pH} = 2$  de vormen  $\text{H}_4\text{Y}$ ,  $\text{H}_3\text{Y}^-$  en  $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$  voorkomen, terwijl  $\text{HY}^{3-}$  en  $\text{Y}^{4-}$  nauwelijks worden aangetroffen. Dat is belangrijke informatie omdat uitsluitend  $\text{Y}^{4-}$  met metaalionen kan complexeren (zie pagina 35).

##### 2 het distributiediagram:

Voor een driebasisch zuur kunnen we de diverse zuurcomponenten als *fracties* van de totaal ingebrachte hoeveelheid zuur definiëren:

$$\alpha_3 = \frac{[\text{H}_3\text{Z}]}{c_{\text{zuur}}}; \quad \alpha_2 = \frac{[\text{H}_2\text{Z}^-]}{c_{\text{zuur}}}; \quad \alpha_1 = \frac{[\text{HZ}^{2-}]}{c_{\text{zuur}}}; \quad \alpha_0 = \frac{[\text{Z}^{3-}]}{c_{\text{zuur}}}$$

Op grond van de massabalans geldt:  $\alpha_3 + \alpha_2 + \alpha_1 + \alpha_0 = 1$

Met behulp van de evenwichtsvergelijkingen (1) t/m (3) kunnen we nu alle fracties als functie van  $\alpha_3$  en  $\text{H}^+$  uitdrukken:

$$\alpha_2 = \frac{[\text{H}_2\text{Z}^-]}{c_{\text{zuur}}} = \frac{[\text{H}_3\text{Z}]}{c_{\text{zuur}}} \cdot \frac{[\text{H}_2\text{Z}^-]}{[\text{H}_3\text{Z}]} = \alpha_3 \cdot \frac{K_1}{[\text{H}^+]} \quad (4)$$

en op overeenkomstige wijze:

$$\alpha_1 = \alpha_2 \cdot \frac{K_2}{[\text{H}^+]} = \alpha_3 \cdot \frac{K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2} \quad (5)$$

$$\alpha_0 = \alpha_1 \cdot \frac{K_3}{[\text{H}^+]} = \alpha_3 \cdot \frac{K_1 K_2 K_3}{[\text{H}^+]^3} \quad (6)$$

Bovendien is  $1/\alpha_3$  uit te drukken als functie van  $[\text{H}^+]$ :

$$\frac{1}{\alpha_3} = \frac{c_{\text{zuur}}}{[\text{H}_3\text{Z}]}$$

Invullen van:

$$c_{\text{zuur}} = [\text{H}_3\text{Z}] + [\text{H}_2\text{Z}^-] + [\text{HZ}^{2-}] + [\text{Z}^{3-}] \text{ geeft: } \frac{1}{\alpha_3} = 1 + \frac{[\text{H}_2\text{Z}^-]}{[\text{H}_3\text{Z}]} + \frac{[\text{HZ}^{2-}]}{[\text{H}_3\text{Z}]} + \frac{[\text{Z}^{3-}]}{[\text{H}_3\text{Z}]}$$

Hieruit volgt met behulp van de vergelijkingen (1) t/m (3):

$$\frac{1}{\alpha_3} = 1 + \frac{K_1}{[\text{H}^+]} + \frac{K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2} + \frac{K_1 K_2 K_3}{[\text{H}^+]^3} \quad (7)$$

Ook voor  $1/\alpha_2$ ,  $1/\alpha_1$ ,  $1/\alpha_0$  zijn met behulp van deze vergelijking voor  $1/\alpha_3$  en de vergelijkingen (4) t/m (6) uitdrukkingen als functie van  $[\text{H}^+]$  te geven:

$$\frac{1}{\alpha_2} = \frac{[\text{H}^+]}{K_1} + 1 + \frac{K_2}{[\text{H}^+]} + \frac{K_2 K_3}{[\text{H}^+]^2} \quad (8)$$

$$\frac{1}{\alpha_1} = \frac{[\text{H}^+]^2}{K_1 K_2} + \frac{[\text{H}^+]}{K_2} + 1 + \frac{K_3}{[\text{H}^+]} \quad (9)$$

$$\frac{1}{\alpha_0} = \frac{[\text{H}^+]^3}{K_1 K_2 K_3} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_2 K_3} + \frac{[\text{H}^+]}{K_3} + 1 \quad (10)$$

We kunnen dus nu de samenstelling van de oplossing weergeven als functie van de pH. Natuurlijk ligt het maximum van  $\alpha_3$  (dus van  $[\text{H}_3\text{Z}]$ ) bij zo laag mogelijke pH en het maximum van  $\alpha_0$  (dus van  $[\text{Z}^{3-}]$ ) bij zo hoog mogelijke pH. Het lijkt echter moeilijker in te zien bij welke pH waarden de andere soorten deeltjes een rol spelen. Dit laatste blijkt toch vrij eenvoudig te zijn.

a) Herschrijven van vergelijking (4) geeft:

$$\frac{\alpha_2}{\alpha_3} = \frac{K_1}{[\text{H}^+]}$$

Voor  $\alpha_2 = \alpha_3$  geldt dus:  $\frac{K_1}{[\text{H}^+]} = 1 \Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_1$

Op overeenkomstige wijze volgt uit de vergelijkingen (5) en (6) voor  $\alpha_1 = \alpha_2$ :  $\text{pH} = \text{p}K_2$  en voor

$$\alpha_0 = \alpha_1 \Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_3$$

b) Vergelijking (8) geeft  $1/\alpha_2$  als functie van  $[\text{H}^+]$ . Voor een maximum in  $\alpha_2$  moet dus een minimum in  $1/\alpha_2$  als functie van  $[\text{H}^+]$  ontstaan. Dan moet gelden:

$$\frac{d\left(\frac{1}{\alpha_2}\right)}{d[\text{H}^+]} = \frac{1}{K_1} - \frac{K_2}{[\text{H}^+]^2} - \frac{2K_2 K_3}{[\text{H}^+]^3}$$

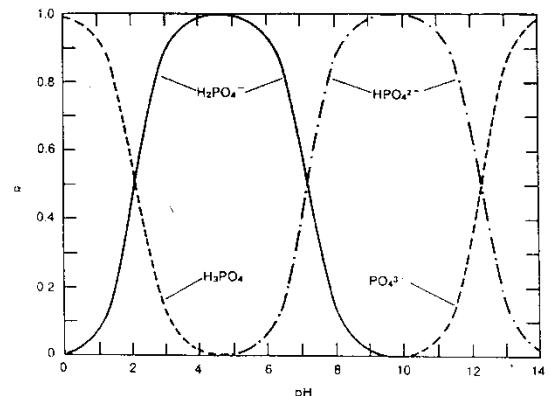
Als de derde term uit het rechterlid van deze vergelijking verwaarloosbaar is wordt  $\alpha_2$  maximaal als:

$$\frac{1}{K_1} - \frac{K_2}{[\text{H}^+]^2} = 0 \text{ en dus bij: } \text{pH} = \frac{\text{p}K_1 + \text{p}K_2}{2}$$

Op overeenkomstige wijze kan uit vergelijking (9) berekend worden dat  $\alpha_1$  maximaal is als:

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_2 + \text{p}K_3}{2}$$

In figuur 15 is het op deze manier verkregen distributiediagram voor  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $\text{p}K_1 = 2,23$ ;  $\text{p}K_2 = 7,21$  en  $\text{p}K_3 = 12,32$ ) weergegeven.



figuur 15 Distributiediagram van fosforzuur

Uit dit distributiediagram kan afgelezen worden dat er pH gebieden bestaan waar, bij benadering, slechts één soort deeltjes wordt aangetroffen, terwijl nooit meer dan twee soorten tegelijk aanwezig zijn. Daaruit blijkt dat de verschillende ionisatiestappen van  $\text{H}_3\text{PO}_4$  onafhankelijk getitreerd kunnen worden. Niet voor alle meerbasische zuren is dit het geval. Soms kunnen wel drie, of zelfs vier,



soorten deeltjes tegelijk aanwezig zijn, afhankelijk van de waarden van de diverse zuurconstanten. Als we voor een willekeurig driebasisch zuur  $H_3Z$  de eerste en de tweede ionisatiestap tot op 1 % willen scheiden, dan moet gelden:

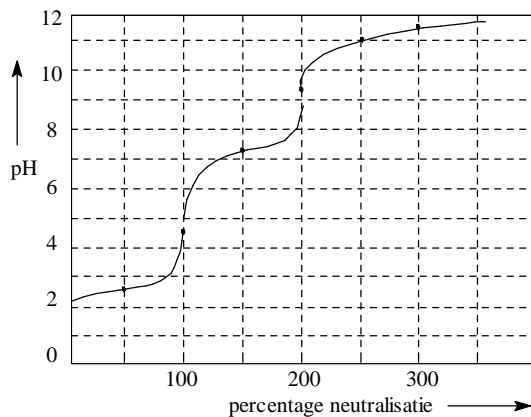
$$\frac{[H_3Z]}{[H_2Z^-]} \leq 10^{-3} \quad (11) \quad \text{en gelijktijdig:} \quad \frac{[H_2Z^-]}{[HZ^{2-}]} \geq 10^3 \quad (12)$$

Hieruit volgt dat:

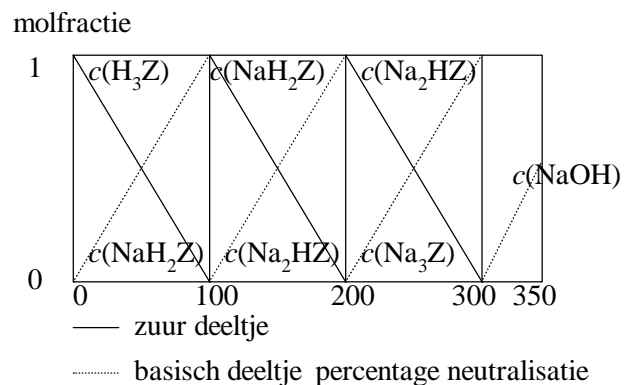
$$\frac{[H_2Z^-]}{[H_3Z]} \cdot \frac{[H_2Z^-]}{[HZ^{2-}]} = \frac{K_1}{K_2} \geq 10^6$$

Scheiden van beide ionisatiestappen tot op 1 % is dus mogelijk als:  $K_1 \geq 10^6 \cdot K_2$

### 3 titratie van een driebasisch zuur met NaOH



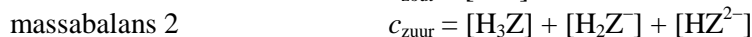
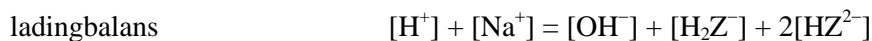
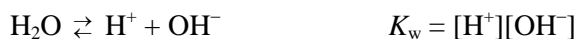
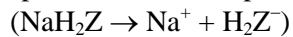
figuur 17 titratie van fosforzuur



figuur 16 titratieschema

Als we aannemen dat aan de voorwaarde voldaan is dat de verschillende ionisatiestappen voldoende gescheiden zijn ( $K_1 \geq 10^6 \cdot K_2$  en  $K_2 \geq 10^6 \cdot K_3$ ), kunnen we bij het berekenen van de titratieloom (figuur 17) van een driebasisch zuur de verschillende neutralisatiestappen als volledig op zichzelf staand beschouwen. Schematisch worden dan de stadia doorlopen zoals weergegeven in figuur 16. Bij 0% neutralisatie gaat het dan uitsluitend om de dissociatie van het éénbasische zwakke zuur  $H_3Z$ , bij 300% om de hydrolyse van het zout  $Na_3Z$  met hydrolyseconstante  $K_w/K_3$  en bij > 300% om de sterke base NaOH.

In de tussenliggende gebieden gaat het om bufferoplossingen van de zuren  $H_3Z$ ,  $NaH_2Z$  en  $Na_2HZ$ , zodat in eerste benadering bij 50% geldt  $pH = pK_1$ , bij 150%  $pH = pK_2$  en bij 250%  $pH = pK_3$ . Bijzondere aandacht verdienen de punten 100% en 200%, omdat  $NaH_2Z$  en  $Na_2HZ$  niet alleen hydrolyseren (waarbij ze zich als base gedragen), maar ook een proton afsplitsen (zuur gedrag). Zo spelen in het 100%-punt de volgende reactievergelijkingen een rol:



Indien we er echter vanuit gaan dat in het 100% punt geldt dat de fractie  $H_2Z^-$  maximaal zal zijn (maximum voor  $\alpha_2$  ( $\alpha_2 = [H_2Z^-]/c_{\text{zuur}}$ )), dan blijkt dat voor de pH in het 100% punt zal gelden:

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_1 + \text{p}K_2}{2}$$

Opmerkelijk is dat de pH voor 100% neutralisatie exact de gemiddelde waarde heeft van de pH waarden voor 50 en 150% neutralisatie.  $\text{pH}_{50\%}$  en  $\text{pH}_{150\%}$  liggen dus symmetrisch t.o.v.  $\text{pH}_{100\%}$  (in eerste benadering). Voor 200% kan op analoge wijze worden afgeleid:  $\text{pH} = \frac{\text{p}K_2 + \text{p}K_3}{2}$

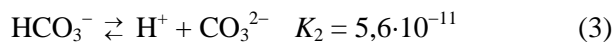
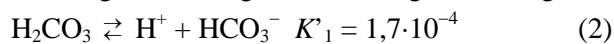
De derde sprong in de titratiecurve is niet of nauwelijks zichtbaar als de  $\text{p}K_3$  te groot is ( $\geq 10$ ). In dat geval komt de enige informatie die over  $K_3$  verkregen kan worden uit de pH bij 200% neutralisatie. geeft de titratiekromme weer voor de titratie van 0,5 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  oplossing.

### 2.1.3.2. de rol van koolzuur bij titraties

Koolstofdioxide lost enigszins op in water, waarna  $\text{H}_2\text{CO}_3$  ontstaat:  $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$

$$K = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CO}_2]} = 2,6 \cdot 10^{-3} \quad (1)$$

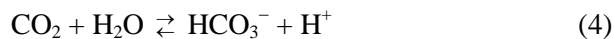
$\text{H}_2\text{CO}_3$  geeft vervolgens aanleiding tot de volgende evenwichten:



Combinatie van vergelijking (1) en (2) geeft:

$$K_1 = K_1 K = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \cdot \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CO}_2]} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]} = 4,4 \cdot 10^{-7}$$

We vervangen daarom gemakshalve de vergelijkingen (1) en (2) door:

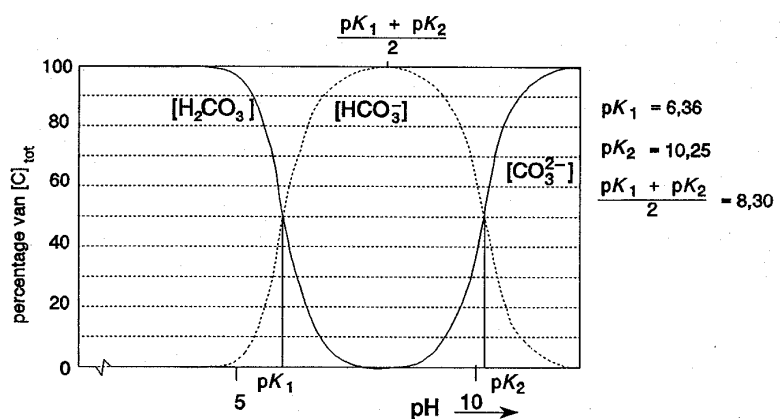


Koolstofdioxide gedraagt zich, opgelost in water, dus als een zuur en kan daardoor storend werken bij titraties. Onder normale omstandigheden is de concentratie  $\text{CO}_2$  in een oplossing ongeveer  $1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  en in een met  $\text{CO}_2$  verzadigde oplossing zelfs  $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ , zodat vrij grote fouten kunnen ontstaan als  $\text{H}_2\text{CO}_3$  bij een titratie als storende factor optreedt. Om na te gaan bij welke pH van de te titreren oplossing of de titervloeistof koolzuur mogelijk een storende rol speelt, kunnen we de fracties van de verschillende soorten deeltjes in de vergelijkingen (4) en (3) schrijven als:

$$\alpha_2 = \frac{[\text{CO}_2]}{c_{\text{koolstofdioxide}}}; \alpha_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{c_{\text{koolstofdioxide}}}; \alpha_0 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{c_{\text{koolstofdioxide}}}$$

figuur 18 Distributiediagram van koolzuur

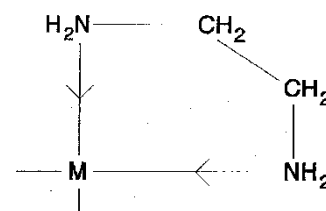
Nu kan voor de verschillende fracties een distributiediagram verkregen worden (figuur 18). Uit het distributiediagram kunnen we aflezen dat voor  $\text{pH} \leq \text{p}K_1$  ( $\text{p}K_1 = 6,36$ ) hoofdzakelijk koolzuur in niet-geïoniseerde vorm (0,3%  $\text{H}_2\text{CO}_3$  en 99,7%  $\text{CO}_2$ ) in oplossing aanwezig is. Voor  $\text{pH} \geq \text{p}K_2$  ( $\text{p}K_2 = 10,25$ ) kunnen we aflezen dat hoofdzakelijk  $\text{CO}_3^{2-}$  in oplossing aanwezig is, terwijl voor  $\text{p}K_1 \leq \text{pH} \leq \text{p}K_2$  hoofdzakelijk  $\text{HCO}_3^-$  in oplossing aanwezig is.



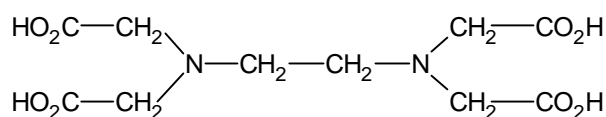
## 2.1.4. Metaalcomplexen

In het algemeen zal een metaalion met een *monodentaat* ligand, d.w.z. met een ligand dat slechts één elektronenpaar voor een complexbinding ter beschikking heeft, meerdere complexen kunnen vormen die qua stabiliteit niet ver uiteenliggen.

Zo zijn van  $\text{Ni}^{2+}$  en  $\text{NH}_3$  de structuren  $\text{Ni}(\text{NH}_3)^{2+}$ ,  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ ,  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_3^{2+}$ , ...,  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$  bekend; voegt men bepaalde concentraties van  $\text{Ni}^{2+}$  en  $\text{NH}_3$  bij elkaar, dan zullen gezien het geringe verschil in stabiliteit, verschillende van deze structuren gelijktijdig in de oplossing voorkomen. De complexvormingsreactie van  $\text{Ni}^{2+}$  en  $\text{NH}_3$  is dus bepaald niet éénzijdig te noemen. Op



figuur 19 Complex met ethaandiamine

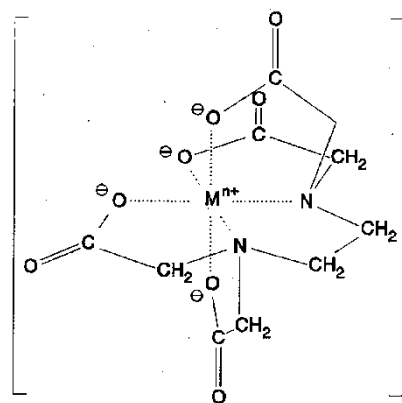


figuur 20 EDTA

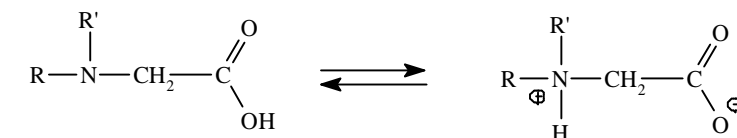
basis van die reactie is een titratie dus nauwelijks uitvoerbaar. Elk ligand stelt hier slechts één elektronenpaar ter beschikking van  $\text{Ni}^{2+}$ , dat 6 *coördinatieplaatsen* heeft. Polydentate liganden geven eenduidiger complexen. Dit soort liganden heeft per deeltje meer elektronenparen beschikbaar voor complexvorming, die het centrale ion zonder sterische problemen octaëdrisch of tetraëdrisch kunnen omringen. Een voorbeeld van een bidentaat is 1,2-ethaandiamine (ethyleendiamine, figuur 19). Bij dit ligand kunnen beide stikstofatomen een coördinatieve binding met het metaalion aangaan, vanwege de ethyleenbrug. Methaan- en propaandiamine zijn als bidentaat veel minder geschikt.

Een zeer bekend ligand dat zorgt voor een octaëdrische omringing is EDTA (ethaandiaminetetraazijnzuur, figuur 20).

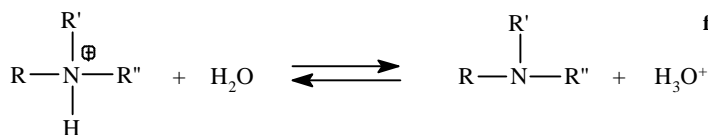
figuur 21 Zestendig complex met EDTA



(n-4)<sup>+</sup> Dit is een vierwaardig zuur, dat in volledig gedissocieerde vorm als hexadentaat kan optreden, figuur 21.



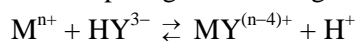
figuur 22



figuur 23

De complexvorming met EDTA is dus pH afhankelijk. Geven we EDTA weer als  $\text{H}_4\text{Y}$ , dan is dus alleen  $\text{Y}^{4-}$  geschikt voor complexvorming.  $\text{H}_4\text{Y}$  heeft in water bij kamertemperatuur de volgende  $pK_z$  waarden:  $pK_1 = 2,0$ ;  $pK_2 = 2,7$ ;  $pK_3 = 6,2$ ;  $pK_4 = 10,3$ .

De eerste twee tamelijk lage waarden komen overeen met een dissociatie van een relatief sterk carbonzuur. De laatste twee (met name  $pK_4$ ) zijn onverwacht hoog, misschien door een zwitterionstructuur met een geprotoneerd stikstofatoom (figuur 22). De zuurconstante heeft dan betrekking op het evenwicht in figuur 23). Het distributiediagram van EDTA (figuur 24) is nu eenvoudig samen te stellen. Bij een gebufferde oplossing met  $\text{pH} \approx 8,5$  met voornamelijk  $\text{HY}^{3-}$  wordt het complex gevormd volgens:



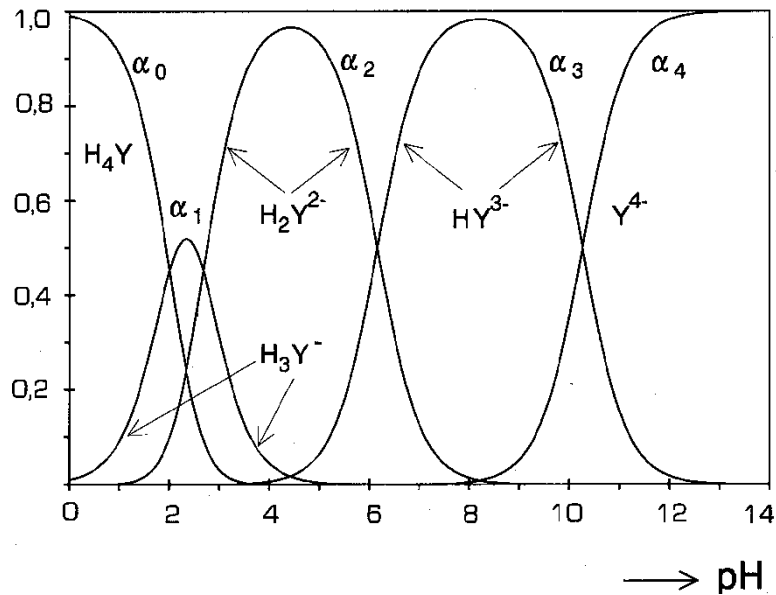
Voor de dissociatieconstante geldt dan:  $K_{\text{diss}}(\text{pH} = 8,5) = \frac{K_{\text{diss}}}{K_4}$

$K_{\text{diss}}$  heeft betrekking op  $\text{MY}^{(n-4)+} \rightleftharpoons \text{M}^{n+} + \text{Y}^{4-}$

Bij een gebufferde oplossing met  $\text{pH} \approx 4,5$  is voornamelijk  $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$  aanwezig en geldt:

$$K_{\text{diss}}(\text{pH} = 4,5) = \frac{K_{\text{diss}}}{K_3 K_4}$$

- Het gebruik van een gebufferde oplossing bij de complexvorming met EDTA is belangrijk vanwege het vrijkomen van  $\text{H}^+$ .
- EDTA complexeert met zeer veel metaalionen. Vaak werkt men bij zo laag mogelijke pH om vorming van ongewenste metaalhydroxiden tegen te gaan.



figuur 24 Distributiediagram van EDTA

## 2.2. Thermodynamica

### 2.2.1. Enthalpie

Volgens de eerste hoofdwet van de thermodynamica geldt  $\Delta U = q + w$  of in woorden: de verandering van de inwendige energie van een systeem is gelijk aan de hoeveelheid warmte die aan het systeem wordt overgedragen plus de op de het systeem verrichte arbeid. Bij volumearbeid geldt  $\Delta w = -p\Delta V$ . Hierin is  $\Delta V$  de volumeverandering van het systeem: als de volumearbeid positief is, wordt het systeemvolume kleiner. Bij een proces waarbij de druk constant wordt gehouden – bijvoorbeeld in een reageerbuis – geldt:  $\Delta q = \Delta U + p\Delta V = \Delta(U + pV) = \Delta H$  (want  $V\Delta p = 0$ ). De toestandsgröotheid  $H$  noemt men de *enthalpie*.

De verandering van de enthalpie bij een chemische reactie wordt de *reactie-enthalpie* genoemd. De grootte ervan wordt uitgedrukt in  $\text{J mol}^{-1}$  en is afhankelijk van de temperatuur en, in mindere mate, de druk.

De standaard reactie-enthalpie  $\Delta_r H^\circ$  heeft betrekking op de reactie bij standaarddruk  $p^\circ$ , waarvan de internationaal overeengekomen waarde 1 bar ( $10^5$  Pa) bedraagt (vroeger 1 atm = 101325 Pa) en standaardtemperatuur 25 °C (298,15 K).

Met de wet van Hess kunnen verbanden tussen de reactie-enthalpieën worden gelegd. Daarom is het zinvol van elke verbinding de standaardvormingsenthalpie  $\Delta_f H^\circ$  (ook wel met  $H^\circ$  aangeduid) te kennen. Dit is de enthalpieverandering bij de vorming van 1 mol van een verbinding uit de elementen in hun referentietoestand (temperatuur is 25 °C en druk is 1 bar).

Voor een chemische reactie: reactanten  $\rightarrow$  producten geldt:

$$\Delta_r H^\circ = -H^\circ_{\text{reactanten}} + H^\circ_{\text{producten}}$$

$H^\circ_{\text{reactanten}}$  is de som van de vormingsenthalpieën van alle reactanten ofwel:  $\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H^\circ(i)$

Hierin is  $i$  elke aan de reactie deelnemende stof is en  $\nu_i$  de erbij horende stoichiometrische coëfficiënt ( $> 0$  voor producten,  $< 0$  voor reactanten).

**voorbeeld:**  $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{NH}_3$

$$\Delta_r H^\circ = 2\Delta_f H^\circ(\text{NH}_3) = -0,924 \cdot 10^5 \text{ J mol}^{-1}$$

### 2.2.2. Entropie

De grootte van de *entropie*  $S$  ( $dS$  wordt gedefinieerd als  $\frac{dq}{T}$ ) van een stof kan experimenteel worden

bepaald en hangt af van temperatuur en druk. De entropie bij  $p^\circ$  en 25 °C wordt de standaard- (of absolute) entropie  $S^\circ$  genoemd. De verandering van de entropie bij een chemische reactie wordt gegeven door:

$$\Delta_r S^\circ = -S^\circ_{\text{reactanten}} + S^\circ_{\text{producten}} \text{ ofwel:}$$

$$\Delta_r S^\circ = \sum_i \nu_i S^\circ(i)$$

**voorbeeld:**  $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{NH}_3$

$$\Delta_r S^\circ = -S^\circ(\text{N}_2) - 3S^\circ(\text{H}_2) + 2S^\circ(\text{NH}_3) = -191 - 3 \cdot 131 + 2 \cdot 193 = -198 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

### 2.2.3. Gibbsenergie

Een belangrijke grootheid bij chemische reacties is de *Gibbs energie*  $G$ , ook wel de vrije energie of de vrije enthalpie genoemd. Bij constante temperatuur kunnen  $\Delta_r G$  en  $\Delta_r G^\circ$  worden berekend.

$\Delta G$  = verandering van Gibbs energie (gedeelte van de energie dat kan worden omgezet in arbeid)

Bij benadering geldt ook:  $\Delta_r G(T) = \Delta_r H^\circ(298) - T\Delta_r S^\circ(298)$

Met andere woorden in een niet al te groot temperatuurgebied zijn  $\Delta_r H^\circ$  en  $\Delta_r S^\circ$  constant en dus tamelijk onafhankelijk van de temperatuur.

**voorbeeld:**  $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{NH}_3$

$$\Delta_r G(400 \text{ K}) = -0,924 \cdot 10^5 - 400 \cdot -198 = -1,32 \cdot 10^4 \text{ J mol}^{-1}$$

#### 2.2.4. Evenwichtsconstante

Voor een component  $i$  in een systeem geldt:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \text{ ofwel } g_i = g_i^0 + RT \ln a_i$$

$\mu_i = g_i = G$  per mol  $i$ : de *chemische potentiaal*

$a_i$  is de activiteit van component  $i$ .

De activiteit of effectieve concentratie is een dimensieloze grootheid die afhankelijk is van de concentratie van de desbetreffende stof. Het verband met de concentratie wordt gegeven door de activiteitscoëfficiënt  $\gamma$ . Deze laatste is gedefinieerd door  $a = \gamma(c/c^0)$  met  $c^0 \equiv 1 \text{ mol dm}^{-3}$ . De activiteitscoëfficiënt van een opgeloste stof is afhankelijk van de concentratie, het soort oplosmiddel en uiteraard de druk en temperatuur.

Toepassen op de reactie  $aA + bB \rightleftharpoons pP + qQ$

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i g(i); \text{ dit levert na enig herschrijven:}$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln \frac{a_P^p \cdot a_Q^q}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

Bij het verloop van veel chemische reacties gaat de waarde van  $G$  door een minimum. Dan is er sprake van een chemisch evenwicht en  $\Delta_r G = 0$

$$(\Rightarrow \Delta_r H - T_{ev} \Delta_r S = 0 \Rightarrow \Delta_r S = \frac{\Delta_r H}{T_{ev}})$$

$$\text{Bij chemisch evenwicht geldt dus: } \Delta_r G^0 = -RT \ln \frac{a_{P,e}^p \cdot a_{Q,e}^q}{a_{A,e}^a \cdot a_{B,e}^b} = -RT \ln K$$

Hierin is  $K$  de thermodynamische evenwichtsconstante. Deze kan geschreven worden als:

$$K = \frac{c_{P,e}^p \cdot c_{Q,e}^q}{c_{A,e}^a \cdot c_{B,e}^b} (c^0)^{-\nu_{tot}} \cdot \frac{\gamma_{P,e}^p \cdot \gamma_{Q,e}^q}{\gamma_{A,e}^a \cdot \gamma_{B,e}^b}; \quad \nu_{tot} = \sum_i \nu_i = p + q - a - b$$

$c^0$  is referentieconcentratie (vaak  $1 \text{ mol L}^{-1}$ ).

Het eerste lid aan de rechterzijde van de vergelijking (de concentratiebreuk) wordt in de praktijk gebruikt als (meestal niet dimensieloze) concentratie evenwichtsconstante  $K_c$ .

Voor verdunde oplossingen van niet-elektrolyten is  $\gamma$  gelijk aan 1. Bij elektrolyten is dit pas het geval bij uiterst lage concentraties.

Indien  $\gamma = 1$  wordt  $a$  gelijk aan de dimensieloze concentratie  $c/c^0$ .

Bij gasreacties gebruikt men in plaats van de activiteit  $a$  de eveneens dimensieloze grootheid  $p_i/p^0$ ; hierin is  $p_i$  de partiële druk van component  $i$  en  $p^0$  de referentiedruk (vaak 1 bar).

Een analoge afleiding levert dan:

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln \frac{(p_{P,e}/p^0)^p \cdot (p_{Q,e}/p^0)^q}{(p_{A,e}/p^0)^a \cdot (p_{B,e}/p^0)^b} = -RT \ln K$$

$K$  is de evenwichtsconstante, uitgedrukt in de partiële drukken bij evenwicht  $p_{A,e}$  etc. Het is weer een dimensieloze grootheid, die afhankelijk is van de gekozen standaarddruk  $p^0$ .

Vaak wordt  $p^0$  in deze betrekking weggelaten. Men werkt dan met de meestal niet dimensieloze evenwichtsconstante  $K_p$  (zie onder).

De (thermodynamische) evenwichtsconstante  $K$  en de (praktische) evenwichtsconstante  $K_p$  zijn aan elkaar gerelateerd via:

$$K = K_p (p^0)^{-\nu_{tot}}; \quad \nu_{tot} = \sum_i \nu_i$$

Als  $\Delta_r G^\circ \approx 0$  (mogelijk als het teken van  $\Delta_r H$  en  $\Delta_r S$  hetzelfde is) leidt dit vaak tot evenwicht.

Als  $\Delta_r G^\circ < 0$  ( $\Delta_r H < 0$  en  $\Delta_r S > 0$ ) aflopende reactie (beter: de reactie *kan* spontaan verlopen; de thermodynamica doet geen uitspraak over de reactiesnelheid)

Als  $\Delta_r G^\circ > 0$  ( $\Delta_r H > 0$  en  $\Delta_r S < 0$ ) géén spontane reactie

$$\Delta_r G^\circ(T) = -RT \ln K \text{ kan geschreven worden als } \Delta_r S^\circ - \frac{\Delta_r H^\circ}{T} = \Delta_r S_{\text{tot}} = R \ln K$$

**voorbeeld:**  $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{NH}_3$

$$R \ln K(400 \text{ K}) = -198 + \frac{0,924 \cdot 10^5}{400} = 33,0 \Rightarrow K = 53,0$$

### 2.2.4.1. verband tussen $K_c$ en $K_p$

Voor een homogeen evenwicht  $a \text{ A} + b \text{ B} \rightleftharpoons p \text{ P} + q \text{ Q}$  geldt:

$$\text{De (concentratie)evenwichtsconstante } K_c = \frac{[\text{P}]_e^p \cdot [\text{Q}]_e^q}{[\text{A}]_e^a \cdot [\text{B}]_e^b}$$

Bij gasreacties wordt ook vaak de (druk)evenwichtsconstante  $K_p = \frac{p_{\text{P,e}}^p \cdot p_{\text{Q,e}}^q}{p_{\text{A,e}}^a \cdot p_{\text{B,e}}^b}$  gebruikt.

Er is een verband tussen  $K_c$  en  $K_p$ :

$$\text{Voor ideale gassen geldt: } pV = nRT \Rightarrow p_i = \frac{n_i}{V} RT = c_i RT$$

$p_i$  = partiele druk van gas  $i$ ;  $c_i$  = concentratie van gas  $i$

$$K_p = \frac{p_{\text{P}}^p \cdot p_{\text{Q}}^q}{p_{\text{A}}^a \cdot p_{\text{B}}^b} = \frac{[\text{P}]^p [\text{Q}]^q}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b} \cdot \frac{(RT)^{p+q}}{(RT)^{a+b}} \Rightarrow K_p = K_c \cdot (RT)^{\nu_{\text{tot}}} \text{ waarin } \nu_{\text{tot}} = \sum_i \nu_i$$

In plaats van de molariteit  $c$  in  $\text{mol L}^{-1}$  wordt in de fysische chemie vaak de *molaliteit*  $m$  in  $\text{mol kg}^{-1}$  gebruikt; de hoeveelheid opgeloste stof *per kg oplosmiddel*. Het voordeel van deze maat voor de concentratie is de onafhankelijkheid van de temperatuur.

## 2.3. Gaswet en kinetische gastheorie

De kinetische gastheorie tracht macroscopische eigenschappen van gassen, zoals druk, temperatuur, en volume te verklaren vanuit de samenstelling en de bewegingen van gasmoleculen. In wezen veronderstelt de theorie dat druk niet het resultaat is van een statische afstoting tussen moleculen, zoals Isaac Newton vermoedde, maar van botsingen van rondbewegende moleculen.

### 2.3.1. Algemene gaswet

De algemene gaswet, ook wel ideale gaswet of Wet van Boyle-Gay-Lussac genoemd, beschrijft het gedrag van ideale gassen onder invloed van druk, volume, temperatuur en aantal deeltjes en luidt:

$$pV = nRT$$

Daarin is:

- $p$  de druk in Pa ( $\text{N/m}^2$ )
- $V$  het volume in  $\text{m}^3$
- $n$  de hoeveelheid gas in mol
- $R$  de gasconstante ( $8,314472 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$  of  $0,082057 \text{ L atm/mol K}$ )
- $T$  de absolute temperatuur in K

Uit de algemene gaswet kunnen de volgende wetten worden afgeleid:

1. de wet van Boyle, die de relatie tussen volume en druk beschrijft bij constante temperatuur ( $pV$  is constant)
2. de druk wet van Gay-Lussac, die de relatie tussen temperatuur en druk beschrijft bij constant volume ( $\frac{p}{T}$  is constant)
3. de relatie tussen druk en aantal deeltjes ( $\frac{p}{n}$  is constant) als de verhouding van het volume tot de temperatuur constant is.

Geen enkel bestaand gas voldoet geheel aan de algemene gaswetten omdat:

- de moleculen zelf een volume innemen, dat bij (zeer) hoge druk niet te verwaarlozen is;
- de moleculen krachten op elkaar uitoefenen, die bij (zeer) lage  $T$  niet meer te verwaarlozen zijn.

#### 2.3.1.1. Ideaal gas

Een ideaal gas is een theoretisch gas, waarvan de moleculen geen volume innemen en geen invloed op elkaar uitoefenen. Dit gas voldoet aan de algemene gaswet.

#### 2.3.1.2. Praktische toepassing

Ondanks het feit dat ideale gassen niet bestaan, heeft de algemene gaswet wel nut als eerste benadering. Bij lage of matige drukken is deze benadering beter dan bij hoge druk. Als men de algemene gaswet bijvoorbeeld toepast op lucht bij atmosferische druk en kamertemperatuur, zal de fout niet meer dan een fractie van een procent bedragen.

#### 2.3.1.3. Niet ideaal gas

##### Vanderwaalsformule

Een voorbeeld van een empirische formule met de kritieke temperatuur als parameter is de zogenaamde van-der-Waalsvergelijking. Deze vergelijking geeft het verband aan tussen druk ( $p$ ), molair volume ( $V$ ) en temperatuur ( $T$ ) voor een groot aantal niet-ideale gassen

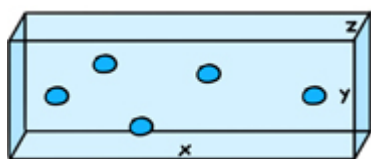
$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (1)$$

Voor een zeer groot aantal stoffen blijkt de van der Waals vergelijking goed te werken wanneer  $a$  en  $b$  op de volgende manier van de kritieke temperatuur ( $T_{kr}$ ) en druk ( $p_{kr}$ ) afhangen:

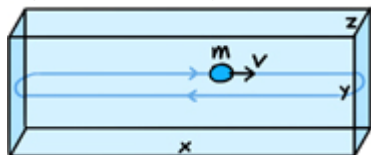
$$a = \frac{17R^2T_{kr}^2}{64p_{kr}} \quad (2) \quad b = \frac{RT_{kr}}{8p_{kr}} \quad (3)$$



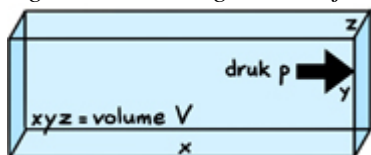
### 2.3.2. Kinetische gastheorie – kwantitatief



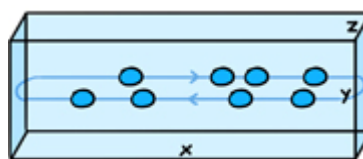
Figuur 10a. Deeltjes in volume  $xyz$



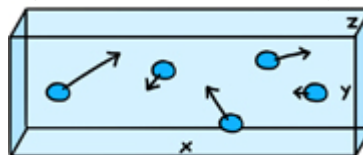
Figuur 10b. Bewegend deeltje



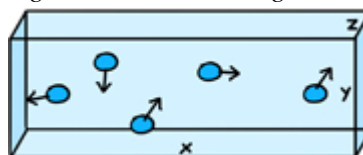
Figuur 10c. Druk op een wand



Figuur 10d. Meerdere deeltjes



Figuur 10e. Willekeurige snelheid



Figuur 10f. Willekeurige richting

#### Opgave 10. Opbouw van de kwantitatieve kinetische gastheorie

Om een kwantitatieve afleiding te kunnen maken, moeten we de zaken wel wat formeler aanpakken. We gaan uit van een groot aantal deeltjes – zeg  $N$  in totaal – dat opgesloten zit in een rechthoekig volume  $V = xyz$  (figuur 1). Botsingen tussen deeltjes onderling, en van een deeltje met de wanden zijn *volledig elastisch*. Dat wil zeggen dat er geen kinetische energie verloren gaat. Om het rekenwerk te vereenvoudigen gaan we er ten slotte vanuit dat de deeltjes *puntvormig* zijn.

Allereerst bekijken we slechts één deeltje dat horizontaal heen en weer beweegt. Zijn massa is  $m$  en zijn snelheid is  $v$  (figuur 2). Eenvoudig is in te zien dat een deeltje heen en weer beweegt in een tijd  $\Delta t = 2x/v$ . De tijd tussen twee botsingen met de rechterwand is dus ook gelijk aan  $\Delta t = 2x/v$ .

Bij zo'n botsing verandert de snelheid van het deeltje telkens van  $+v$  naar  $-v$ . Een totale snelheidsverandering van  $\Delta v = 2v$  dus. Maar wacht eens... snelheidsverandering? Dat betekent dat er een versnelling is! En waar versnelling is, is kracht:  $F = ma$ . Omdat  $a = \Delta v / \Delta t$  betekent dit dat een deeltje bij een botsing met de wand een kracht uitoefent van:

$$F = m \frac{\Delta v}{\Delta t} = m \frac{2v}{2x/v} = \frac{mv^2}{x}$$

Deze kracht wordt verspreid over een wand met oppervlakte  $A = yz$  en dus is er een druk van (zie ook figuur 3):

$$p = \frac{F}{A} = \frac{mv^2/x}{yz} = \frac{mv^2}{xyz} = \frac{mv^2}{V}$$

Je ziet, de wet van Boyle krijgt langzaam maar gestalte. Maar we zijn er nog niet! Tot nu toe hebben we namelijk slechts één deeltje in de  $x$ -richting bekeken. Laten we het aantal deeltjes toenemen tot  $N$ , dan zal de druk ook  $N$  keer zo groot worden (figuur 4). En laten we de deeltjes in willekeurige richtingen bewegen, dan zal *gemiddeld* 1/3 van deze deeltjes in de  $x$ -richting bewegen (figuur 5). De druk wordt daardoor 1/3 keer zo groot, en we krijgen als resultaat:

$$p = \frac{1}{3} N \frac{mv^2}{V}$$

Tot slot laten we de deeltjes met *willekeurige* snelheden bewegen (figuur 6). Dit verandert uiterlijk weinig aan de vergelijking, alleen dat we nu de *gemiddelde* (kwadratische) snelheid gebruiken:

$$p = \frac{1}{3} N \frac{m\langle v^2 \rangle}{V}$$

Deze laatste vergelijking schrijven we meestal als

$$\text{Kinetische gastheorie: } pV = (2/3) N \langle E_{\text{kin}} \rangle$$

**Symbolen:**  $p$  staat voor de druk in Pa,  $V$  staat voor het volume in  $\text{m}^3$ ,  $N$  is het aantal deeltjes in dat volume en  $\langle E_{\text{kin}} \rangle$  de gemiddelde kinetische energie van die deeltjes in J.

**Doel:** de kinetische gastheorie geeft weer hoe druk en volume van een gas afhangen van het aantal gasdeeltjes en de gemiddelde kinetische energie van die deeltjes.

### 2.3.3. Kinetische gastheorie - conclusies

Met het symbool  $\langle \rangle$  geven we een gemiddelde aan. In het geval van de kinetische gastheorie het gemiddelde van de kwadratische snelheid  $\langle v^2 \rangle$ . Let op dat  $\langle v^2 \rangle$  **niet** hetzelfde is als  $\langle v \rangle^2$ , het kwadraat van de gemiddelde snelheid! We nemen *eerst* het kwadraat van de snelheden en *daarna* het gemiddelde, niet andersom.<sup>1</sup>

Dit betekent ook dat we bij het uitrekenen van  $\sqrt{\langle v^2 \rangle}$  **niet** de gemiddelde snelheid vinden, maar een grootte die in het Engels *root-mean-square velocity* heet: de wortel uit het gemiddelde van de kwadraten van de snelheden. In het Nederlands spreken we wel van de 'middelbare snelheid'.

Dat was stevig rekenwerk. Maar het resultaat mag er zijn! We hebben, door een gas te beschouwen als een verzameling door elkaar heen bewegende deeltjes, laten zien dat het product  $pV$  inderdaad constant is. Tenminste, als aan twee voorwaarden wordt voldaan:

1. Het aantal gasdeeltjes in het volume blijft gelijk.
2. De gemiddelde kinetische energie van de gasdeeltjes blijft gelijk.

### 2.3.4. Elektrische arbeid

Op een systeem verrichte elektrische arbeid is gelijk aan het product van lading en het doorlopen potentiaalverschil:  $w = q \cdot \Delta V$

Een elektrochemische cel is een systeem dat *zelf* elektrische arbeid verricht. Ten gevolge daarvan daalt de Gibbs energie (vrije enthalpie) van dat systeem  $\Rightarrow \Delta_r G = -q \cdot \Delta V$

Bij overdracht van  $n$  mol elementairladingen over een potentiaalverschil  $\Delta V$  geldt:

$$\Delta_r G = -n \cdot N \cdot e \cdot \Delta V = -n \cdot F \cdot \Delta V$$

Hierin is  $F$  het getal van Faraday.

Dezelfde relatie kan ook via de vergelijking van Nernst worden afgeleid.

$$V_{\text{red/ox}} = V_{\text{red/ox}}^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}$$

$$\text{Bij evenwicht geldt: } V_{\text{red1/ox1}} = V_{\text{red2/ox2}} \Rightarrow V_{\text{red1/ox1}}^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox1}}}{a_{\text{red2}}} = V_{\text{red2/ox2}}^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox2}}}{a_{\text{red2}}}$$

Na enig herschrijven levert dit:  $\frac{RT}{nF} \ln K = \Delta V^\circ$

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nF \Delta V^\circ$$

<sup>1</sup> Een simpel voorbeeldje: het gemiddelde van 2 en 4 is 3. Gekwadrateerd levert dat 9 op. Het gemiddelde van 22 en 42 is juist 10. De volgorde 'kwadrateren – gemiddelde nemen' maakt dus wel degelijk uit!

## 2.4. Kinetiek

### 2.4.1. Snelheidsvergelijkingen

De snelheid  $s$  van een chemische reactie kan men experimenteel bepalen. Deze hangt af van de concentratie van de reactanten. Indien de snelheidsvergelijking voor de reactie  $A \rightarrow P$  is:

$\frac{-d[A]}{dt} = k[A]$  spreken we van een eerste ordereactie. Indien  $\frac{-d[A]}{dt} = k[A]^2$  is de reactie van de tweede orde.

Binas 36 geeft ook het algemene geval  $\frac{-d[A]}{dt} = k[A] \cdot [B]$

De orde van een reactie is gelijk aan de som van de exponenten in de snelheidsvergelijking. In de snelheidsvergelijkingen is  $k$  de reactieconstante.

#### 2.4.1.1. 1<sup>e</sup> orde reactie

Integratie van een eerste-orde snelheidsvergelijking geeft  $[A]_t = [A]_0 e^{-kt}$  waarbij  $[A]_0$  en  $[A]_t$  de concentraties van reactant A zijn op de tijdstippen 0 en  $t$ . (afleiding zie onder)

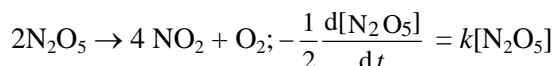
De waarde van  $k$  wordt gegeven door de helling van de rechte lijn in een plot van  $\ln[A]_t$  tegen  $t$ , zie figuur 25.

Het tijdstip waarop  $[A]_t = \frac{1}{2} [A]_0$  wordt de *halveringstijd*  $t_2$  van de reactie genoemd.

Hieruit is  $k$  te berekenen via:  $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$  (zie de afleiding hieronder);  $t_2$  is onafhankelijk van de

beginconcentratie  $[A]_0$ . Diverse chemische reacties vertonen een eerst-orde verloop.

#### voorbeeld



Ook het radioactieve verval van instabiele atoomkernen gaat volgens een eerst-orde snelheidsvergelijking. Hierbij wordt de snelheid meestal uitgedrukt in het aantal deeltjes dat per tijdseenheid desintegreert (eenheid becquerel  $Bq = s^{-1}$ ), zodat  $N_t = N_0 e^{-kt}$ .  $N_0$  en  $N_t$  zijn de aantallen atomen op de tijdstippen 0 en  $t$ . De variatie in halveringstijden/halveringstijden bij radioactief verval is enorm groot.

#### afleiding

De reactiesnelheid  $s$  na  $t$  seconden is:  $s = \frac{-d[A]_t}{dt} = k[A]_t$  ofwel:  $\frac{-d[A]_t}{[A]_t} = k dt$

integreren:  $-\ln [A]_t = kt + \text{constante}$

randvoorwaarde: als  $t = 0$  dan is  $[A]_t = [A]_0 \Rightarrow \text{constante} = -\ln [A]_0 \Rightarrow \ln \frac{[A]_0}{[A]_t} = kt \Rightarrow$

Bij  $t = t_{1/2}$  is  $[A]_t = \frac{1}{2} [A]_0 \Rightarrow$  dus  $\ln \frac{[A]_0}{[A]_t} = kt \Rightarrow \ln \frac{[A]_0}{\frac{1}{2}[A]_0} = \ln 2 = kt_{1/2}$

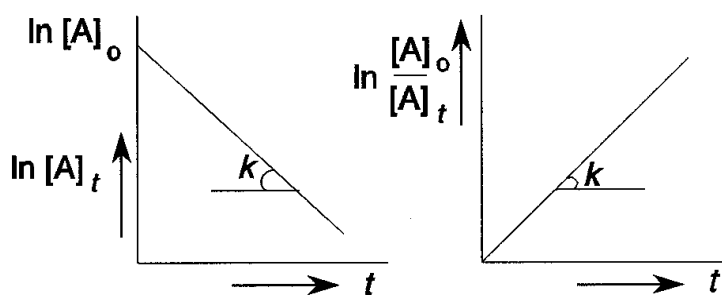
#### 2.4.1.2. 2<sup>e</sup> orde reactie

Voor een tweede-orde reactie geldt:  $\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} = kt$  en  $t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$  (afleiding zie onder, zie Binas

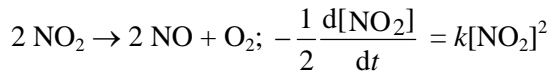
voor het algemene geval)

Hier levert een plot van  $1/[A]_t$  tegen  $t$  een rechte lijn op met helling  $k$  en is de halveringstijd afhankelijk van de beginconcentratie.

figuur 25 1<sup>e</sup> orde reactie



### voorbeeld



### afleiding

$$s = -\frac{d[\text{A}]}{dt} = k[\text{A}][\text{B}]; \text{stel: } [\text{A}]_0 = [\text{B}]_0;$$

$$\text{dan geldt: } -\frac{d[\text{A}]}{dt} = k[\text{A}]^2; \frac{d[\text{A}]}{[\text{A}]^2} = k dt; \int_0^{t_1} -\frac{1}{[\text{A}]^2} d[\text{A}] = \int_0^{t_1} k dt; \left[ \frac{1}{[\text{A}]} \right]_0^{t_1} = [kt]_0^{t_1}$$

### 2.4.2. Steady-state model

De meeste chemische reacties zijn opgebouwd uit een aantal deel- of elementaire reacties. Samen vormen deze het reactiemechanisme. In dit mechanisme kunnen tussenproducten voorkomen die na hun ontstaan direct doorreageren tot een ander tussenproduct of tot (één van de) eindproduct(en). Kort na het begin van de reactie ontstaat een stationaire situatie, waarbij de snelheid waarmee een bepaald tussenproduct wordt gevormd even groot is als die van verder reageren. De concentratie ervan blijft

$$\text{dan constant en: } \frac{d[\text{tussenproduct}]}{dt} = 0.$$

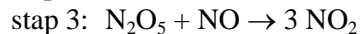
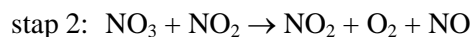
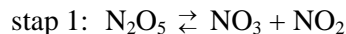
Met behulp van deze 'steady-state' benadering kunnen ingewikkelde reactiemechanismen worden geanalyseerd en reactiesnelheidsvergelijkingen worden afgeleid. Dikwijls blijkt dan de experimenteel bepaalde reactieconstante te zijn opgebouwd uit een aantal termen die de reactieconstanten van de deelreacties bevatten.

### voorbeeld

De thermische ontleding van  $\text{N}_2\text{O}_5$  in de gasfase (zie) verloopt volgens een eerste orde

$$\text{snelheidsvergelijking: } -\frac{1}{2} \frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = k_{\text{exp}} [\text{N}_2\text{O}_5]$$

Het reactiemechanisme is:



$$\text{Nu is: } -\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = k_1[\text{N}_2\text{O}_5] - k_{-1}[\text{NO}_3][\text{NO}_2] + k_3[\text{NO}][\text{N}_2\text{O}_5]$$

Voor het reactieve tussenproduct  $\text{NO}_3$  geldt:

$$\frac{d[\text{NO}_3]}{dt} = k_1[\text{N}_2\text{O}_5] - k_{-1}[\text{NO}_3][\text{NO}_2] - k_2[\text{NO}_3][\text{NO}_2] = 0 \text{ zodat: } [\text{NO}_3] = \frac{k_1[\text{N}_2\text{O}_5]}{(k_{-1} + k_2)[\text{NO}_2]}$$

$$\text{Voor NO geldt: } \frac{d[\text{NO}]}{dt} = k_2[\text{NO}_3][\text{NO}_2] - k_3[\text{NO}][\text{N}_2\text{O}_5] = 0, \text{ waardoor:}$$

$$k_3[\text{NO}][\text{N}_2\text{O}_5] = k_2[\text{NO}_3][\text{NO}_2]$$

Combinatie met de eerste vergelijking levert:

$$-\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = k_1[\text{N}_2\text{O}_5] + (k_2 - k_{-1}) \frac{k_1[\text{N}_2\text{O}_5]}{k_{-1} + k_2} = \frac{2k_1k_2}{k_{-1} + k_2} [\text{N}_2\text{O}_5] \text{ zodat: } k_{\text{exp}} = \frac{k_1k_2}{k_{-1} + k_2}$$

De activeringsenergie voor terugreactie 1 is veel kleiner dan die voor stap 2. Daardoor verloopt de

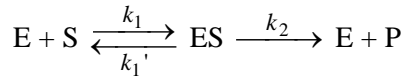
$$\text{terugreactie in stap 1 veel sneller dan stap 2 en is } k_{-1} \gg k_2, \text{ waardoor: } k_{\text{exp}} = \frac{k_1k_2}{k_{-1}}$$

$k_1$  en  $k_{-1}$  horen bij dezelfde reactie: de eerste bij de heengaande deelreactie, de tweede bij de teruggaande. De snelheid van de heengaande reactie is gelijk aan  $k_1[\text{N}_2\text{O}_5]$ , die van de teruggaande:  $k_{-1}[\text{NO}_3][\text{NO}_2]$ . In een evenwichtssituatie zijn deze gelijk, zodat:

$$\frac{[\text{NO}_3][\text{NO}_2]}{[\text{N}_2\text{O}_5]} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K_c \text{ en } k_{\text{exp}} = K_c k_2$$

### 2.4.3. Michaelis Menten

Een ander voorbeeld van een reactie waarbij een intermediair gevormd wordt is de werking van een enzym volgens het Michaelis-Menten mechanisme. De snelheid van een enzym-gecatalyzeerde reactie waarin een substraat S wordt omgezet in een product P hangt af van de enzymconcentratie (en de eventuele aanwezigheid van een inhibitor), zelfs als het enzym daarbij geen netto-verandering ondergaat. Het mechanisme verloopt als volgt (zie ook de figuur rechts onder).



Het enzym heeft zo'n grote omzetsnelheid ( $\approx 10^6$  moleculen  $s^{-1}$ ) dat je kunt aannemen dat het gevormde enzym-substraatcomplex ogenblikkelijk weer omgezet wordt:  $\frac{d[ES]}{dt} = 0$

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1[E][S] - k_1'[ES] - k_2[ES]$$

Verder geldt:  $[E]_0 = [E] + [ES]$

$$k_1([E]_0 - [ES])[S] - k_1'[ES] - k_2[ES] = 0 \Rightarrow$$

$$[ES](k_1' + k_2 + k_1[S]) = k_1[E]_0[S] \Rightarrow [ES] = \frac{k_1[E]_0[S]}{k_1' + k_2 + k_1[S]}$$

$$s = \frac{d[P]}{dt} = k_2[ES] = \frac{k_1 k_2 [E]_0 [S]}{k_1' + k_2 + k_1 [S]} = \frac{k_2 [E]_0 [S]}{\frac{k_1' + k_2}{k_1} + [S]}$$

Dit kun je schrijven als  $\frac{V[S]}{K_M + [S]}$  (Michaelis Menten)

waarin  $V = k_2[E]_0$  en  $K_M = \frac{k_1' + k_2}{k_1}$

Als  $[S] \gg K_M$  geldt:  $s = V$  (nulde orde)

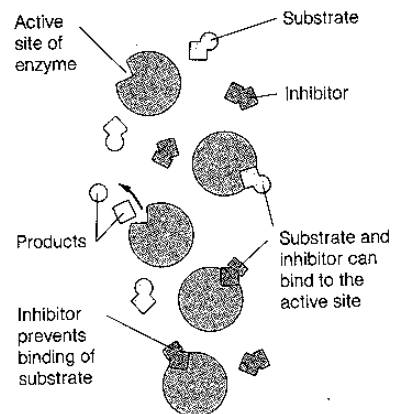
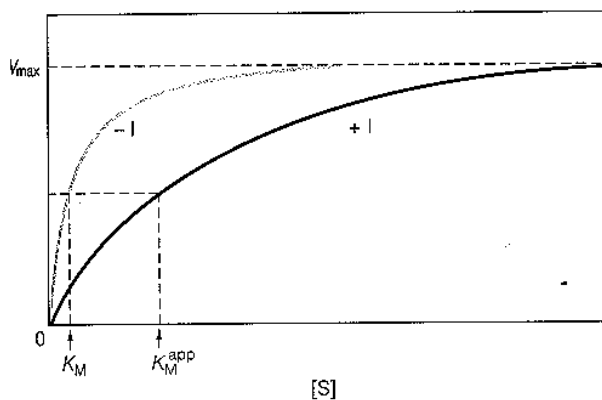
Als  $[S] \ll K_M$  geldt  $s = \frac{V}{K_M} [S]$  (eerste orde)

$V$  = grenssnelheid voor  $[S] \rightarrow \infty$  is  $V_{max}$  in de grafiek links; - I is zonder inhibitor, + I is met inhibitor.

$K_M$  is de  $[S]$  waarvoor geldt  $s = \frac{V}{2}$  (notatie  $[S]_{K_M}$ )

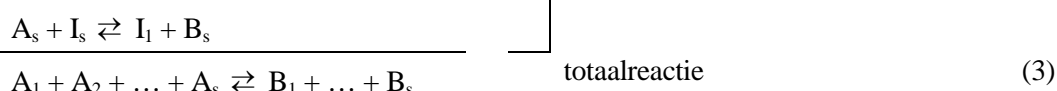
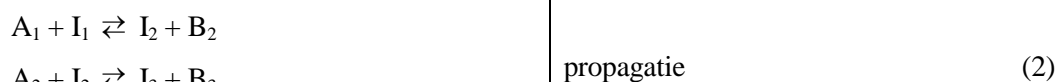
want invullen in Michaelis Menten levert dan:

$$\frac{V}{2} = \frac{V[S]_{K_M}}{K_M + [S]_{K_M}} \Rightarrow K_M + [S]_{K_M} = 2[S]_{K_M} \Rightarrow K_M = [S]_{K_M}$$



#### 2.4.4. Kettingreacties

Kettingreacties vertonen een zekere analogie met gekatalyseerde reacties. Ook hier is de totale reactie het resultaat van het doorlopen van een gesloten reeks deelstappen. De actieve centra worden hier echter niet geleverd door een katalysator maar door een zogenaamde initiatie. Hierbij worden actieve centra, ook wel kettingdragers genoemd, gevormd vanuit de reactanten zelf of vanuit een initiatormolecuul, dat in kleine hoeveelheden toegevoegd wordt. De energie nodig voor de initiatie wordt thermisch, door elektromagnetische (bijv. UV) of door ioniserende straling (bijv. gammastralen) geleverd. In tegenstelling tot een katalysator wordt de initiator wel verbruikt. Formules (1), (2) en (4) geven schematisch het verloop van een onvertakte kettingreactie weer.



Een initiatiestap wordt gevolgd door een gesloten reeks waarin de tijdens initiatie gevormde kettingdragers reageren en uiteindelijk geregenereerd worden. Deze gesloten reeks bestaat uit de zogenaamde propagatiestappen. Bij een onvertakte kettingreactie worden de reactie-intermediären hierbij in elkaar omgezet, d.w.z. blijft de totale concentratie van reactie-intermediären constant tijdens de propagatie. In de praktijk is de snelheid,  $r_p$ , waarmee elk van deze propagatiestappen plaatsvindt veel groter dan de initiatiesnelheid,  $r_i$ . De verhouding  $r_p/r_i$  wordt de kinetische kettinglengte genoemd. Voor voldoende grote kinetische kettinglengte wordt de stoichiometrie van de reactie volledig bepaald door de gesloten reeks propagatiestappen, d.w.z. gegeven door (3) en mag de reactiesnelheid gelijk gesteld worden aan de propagatiesnelheid. Tenslotte treden ook terminaties op, d.w.z. stappen waarbij reactie-intermediären omgezet worden in stabiele moleculen. In de stationaire toestand geldt voor een onvertakte kettingreactie met initiatie en terminatie zoals voorgesteld door (1) en (4):

$$r_i = 2r_t \quad (5)$$

met:

$r_t$  = de snelheid van de terminatie.

Vergelijking (5) drukt uit dat het aantal kettingdragers constant is in de stationaire toestand:

$$\frac{d[I]_f}{dt} = 0 \quad (6)$$

Bovendien moet voor een stoichiometrisch enkelvoudige reactie, die verloopt via één enkele gesloten reeks propagatiestappen, in de stationaire toestand gelden dat:

$$r_p = r_{p,i} \quad i = 1, s \quad (7)$$

Dit laatste uiteraard in het geval dat de stoichiometrische getallen van de propagatiestappen gelijk zijn aan elkaar. Voor voldoende grote kinetische kettinglengte is deze propagatiesnelheid tevens gelijk aan de snelheid van de corresponderende globale reactie.

Vertakte kettingreacties zijn kettingreacties waarbij propagatiestappen optreden die gepaard gaan met een toename van het aantal kettingdragers:



Bij een vertakte kettingreactie gekenmerkt door (1), (4) en (8) geldt in de stationaire toestand:

$$r_i + r_{br} = 2r_t \quad (5bis)$$

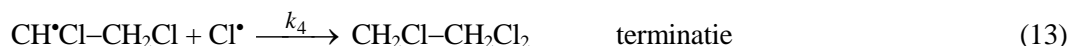
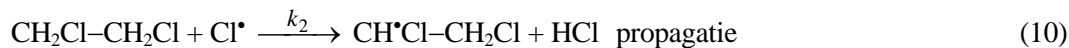
met:

$r_{br}$  = de snelheid van de vertakking (8).

Industrieel belangrijke voorbeelden van kettingreacties zijn het thermische kraken en de polymerisatie.

#### 2.4.4.1. Chlooretheen uit dichloorethaan

Het thermisch kraken van 1,2-dichloorethaan tot chlooretheen (vinylchloride) verloopt volgens:



Gelijkstellen van de initiatie- aan de terminatiesnelheid en van de beide propagatiesnelheden aan elkaar levert voor de snelheid van de globale reactie op:

$$r = \sqrt{\frac{k_1 k_2 k_3}{k_4}} [\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2] \quad (14)$$

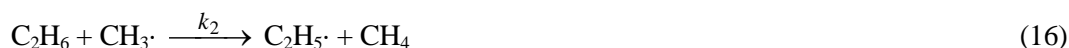
Merk op dat in (14) alleen de concentratie van de reactant en niet van reactie-intermediären voorkomt. Deze vaststelling kan veralgemeend worden: reactiesnelheden worden bepaald door Arrhenius-parameters en de concentraties van reactanten en reactieproducten.

#### 2.4.4.2. Etheen uit ethaan

Het thermisch kraken van ethaan tot etheen wordt geïnitieerd in twee stappen namelijk een primaire initiatie vanuit de reactant alleen:



onmiddellijk gevolgd door een secundaire initiatie, bestaande uit een H-abstractie door het primair gevormde methylradicaal:



met  $k_2 [\text{CH}_3\cdot] \gg k_1$

De gesloten reeks, die leidt tot de totaalreactie (16), bestaat uit twee propagatiestappen:



Voor de terminatie bestaan er verschillende mogelijkheden. De koppeling van twee ethylradicalen tot n-butaan overheerst bij ethaanpartiaalspanningen rond 100 kPa omdat de concentratie aan H-atomen dan verwaarloosbaar is:



Gelijkstellen van de snelheid van de primaire initiatie (15) aan de terminatiesnelheid levert  $[\text{C}_2\text{H}_5\cdot]$  op en leidt tot volgende snelheidsvergelijking voor de globale reactie na substitutie in (17):

$$r = k_3 \left( \frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} [\text{C}_2\text{H}_6]^{1/2} \quad (21)$$

Merk op dat dit niet verwacht wordt wanneer de wet van de massawerking op (19) zou toegepast worden. Een alternatieve terminatie bestaat uit:



De verhouding van de terminatiesnelheden wordt gegeven door:

$$\frac{r_5}{r_6} = \frac{k_5 [\text{C}_2\text{H}_5\cdot]}{k_6 [\text{H}\cdot]} \quad (23)$$

waarbij de verhouding  $[\text{C}_2\text{H}_5\cdot]/[\text{H}\cdot]$  volgt uit het uitdrukken van de stationaire toestand:

$$r_3 = r_4 \quad (24)$$

of, gelijkwaardig daarmee:

$$\frac{d[\text{H}\cdot]}{dt} = 0 \quad (25)$$

wat leidt tot:

$$k_3[\text{C}_2\text{H}_5\cdot] - k_4[\text{H}\cdot][\text{C}_2\text{H}_6] = 0 \quad (26)$$

zodat:

$$\frac{[\text{C}_2\text{H}_5\cdot]}{[\text{H}\cdot]} = \frac{k_4}{k_3} [\text{C}_2\text{H}_6] \quad (27)$$

Bij lagere ethaanpartiaalspanningen kan dus (21) de overheersende terminatie worden. Dit leidt op analoge wijze als voor (20) tot een snelheidsvergelijking voor de globale reactie (19):

$$r = \left( \frac{k_1 k_3 k_4}{k_6} \right)^{1/2} [\text{C}_2\text{H}_6] \quad (28)$$

Merk op dat de wijze van terminatie de partiële reactieorde t.o.v. ethaan bepaalt. Een snelheidsvergelijking die geldig is voor een brede variatie van de ethaanpartiaalspanning moet gebaseerd zijn op een reactieschema dat rekening houdt met zowel terminatie (20) als terminatie (22).

Deze vaststelling kan veralgemeend worden: hoe groter het gebied waarover de reactiecondities gevarieerd worden, hoe groter het aantal elementaire stappen dat moet beschouwd worden bij het opstellen van een reactiesnelheidsvergelijking.

Tenslotte dient opgemerkt dat  $k_2$  noch in snelheidsvergelijking (21) noch in snelheidsvergelijking (28) voorkomt. Dit is een gevolg van de aanname dat  $k_2[\text{CH}_3\cdot] \gg k_1$ .

Ook deze opmerking kan veralgemeend worden: niet alle snelheidscoëfficiënten van de bij een reactiemechanisme optredende elementaire stappen komen voor in de snelheidsvergelijking van de corresponderende globale reactie. Dergelijke stappen zijn kinetisch niet significant. Kinetisch niet-significante stappen worden dikwijls niet expliciet vermeld in een reactiemechanisme. Zo is de initiatiestap (9) duidelijk de som van:



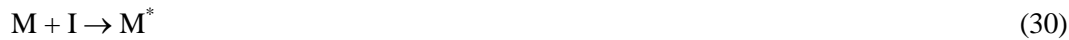
#### 2.4.4.3. Additiepolymerisatie

Verschillende industrieel belangrijke polymeren zoals polyetheen en polyfenyletheen (polystyreen) ontstaan uit het corresponderend monomeer door additiepolymerisatie. Deze bestaat weer uit elementaire stappen die onder de categorieën initiatie, propagatie en terminatie vallen. De initiatie start vanuit een initiator,  $I_0$ , bijvoorbeeld een peroxide dat relatief gemakkelijk gesplitst wordt in reactieve deeltjes,  $I$ :



Deze reactieve deeltjes activeren het monomeer  $M$  in een stap die potentieel veel sneller is dan de primaire initiatie (29) en daardoor kinetisch niet significant is:





Het reactieve monomeer  $M^*$  addeert aan een monomeer tot een dimeer. Dit laatste is eveneens reactief en kan dus verder adderen. Aldus ontstaat een groeiend polymeermolecuul dat onafhankelijk van het aantal monomeereenheden waaruit het is opgebouwd, de zogenaamde polymerisatiegraad, voorgesteld wordt door  $M^*$ . Dit is redelijk indien aangenomen wordt dat de reactiviteit van het groeiend polymeer onafhankelijk is van de polymerisatiegraad. De groei van het polymeer volgend op (5-41) kan dan door één propagatiestap voorgesteld worden:



Terminatie treedt op door koppelen van twee groeiende polymeren:



In tegenstelling tot de eerste twee voorbeelden corresponderen de stappen (29)-(32) niet met een stoichiometrisch enkelvoudige globale reactie. Een polymerisatie die volgens (29)-(32) verloopt, geeft geen aanleiding tot een polymeer met één polymerisatiegraad, en dus één moleculaire massa, maar tot een polymeer met een polymerisatiegraad die gedistribueerd is volgens 'Schulz-Flory'. Deze distributie hangt enkel af van de groei kans  $\alpha$  van het groeiend polymeer:

$$\alpha = \frac{r_p}{r_p + r_t} \quad (33)$$

De totale verdwijnsnelheid van het monomeer,  $-R_M$ , kan bij voldoende grote kinetische kettinglengte gelijkgesteld worden aan de propagatiesnelheid:

$$-R_M = k_p [M][M^*] \quad (34)$$

$$k_t [I_o] = k_t [M^*]^2 \quad (35)$$

Oplossen van (35) naar  $C_{M^*}$  en substitutie in (34) levert een uitdrukking voor de monomeerverdwijnsnelheid op waarin enkel snelheidscoëfficiënten en meetbare en/of instelbare grootheden voorkomen:

$$-R_M = k_p \left( \frac{k_i}{k_t} \right)^{1/2} [I_o]^{1/2} [M] \quad (36)$$

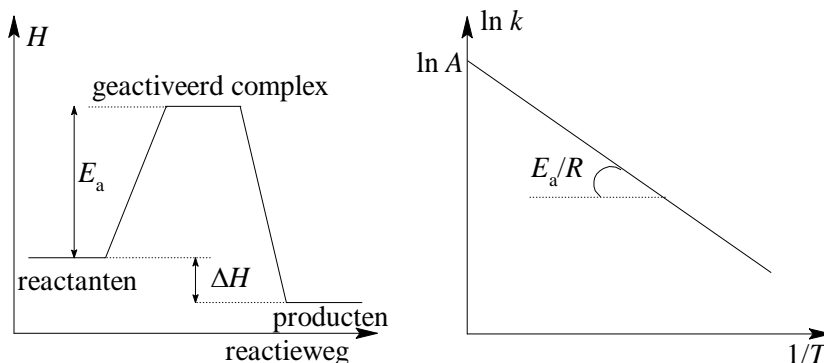
Merk tenslotte op dat de propagatiestap dikwijls gekatalyseerd wordt. Ziegler-Natta-katalyse is hier een voorbeeld van.

### 2.4.5. Vergelijking van Arrhenius

De grootte van een reactieconstante is in hoge mate afhankelijk van de temperatuur. Het verband wordt gegeven door de Arrheniusvergelijking:

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

Hierbij is  $E_a$  de activeringsenergie van de reactie in  $\text{kJ mol}^{-1}$ ,  $R$  de gasconstante in  $\text{J (mol K)}^{-1}$ , en  $T$  de absolute temperatuur in K. In deze vergelijking is:  $A$



figuur 26 Bepaling reactieconstante

de frequentiefactor (een maat voor het totaal aantal botsingen tussen de moleculen) en  $e^{\frac{-E_a}{RT}}$  is de

fractie gunstige botsingen dus  $A e^{\frac{-E_a}{RT}}$  is het aantal botsingen dat als resultaat het te vormen product heeft.

Deze activeringsenergie kan bepaald worden door  $k$  bij verschillende temperaturen te bepalen en  $\ln k$  te plotten tegen  $\frac{1}{T}$  (figuur 26), want  $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$

Ook geldt:  $E_a = R \frac{T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{k_{T_1}}{k_{T_2}}$  want:

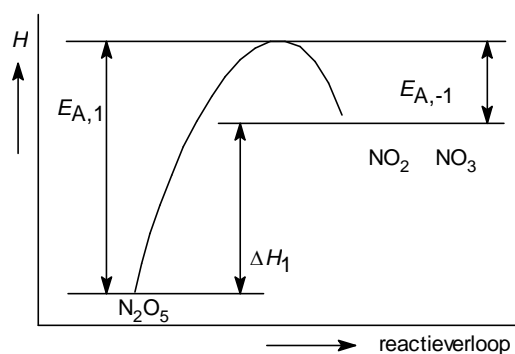
$$\ln k_{T_1} - \ln k_{T_2} = \ln A - \frac{E_a}{RT_1} - \left( \ln A - \frac{E_a}{RT_2} \right) \Rightarrow \ln \frac{k_{T_1}}{k_{T_2}} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Bij ingewikkelde reactiemechanismen volgt de temperatuurafhankelijkheid van  $k_{\text{exp}}$  vaak niet meer uit de Arrheniusvergelijking.

Deze vergelijking geldt wel voor de afzonderlijke deelreacties, omdat dit elementaire reacties zijn.

Afhankelijk van het reactiemechanisme is de Arrheniusvergelijking in sommige gevallen echter ook voor de overall reactieconstante toepasbaar.

In overeenstemming met de experimentele resultaten kan men bij de bovengenoemde thermische ontleding van  $\text{N}_2\text{O}_5$  de temperatuurafhankelijkheid van  $k_{\text{exp}}$  met een Arrheniusvergelijking beschrijven, waarbij  $E_{A,\text{exp}} = E_{A,1} - E_{A,B1} + E_{A,2} = \Delta H_1 + E_{A,2}$  (figuur 27)



figuur 27 Experimentele activeringsenergie

### 2.4.6. Methoden van snelheidsmeting

1. Titrimetrie: hydrolyse van ethylacetaat  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

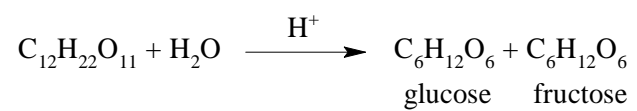
Het gevormde azijnzuur kan getitreerd worden met loog

2. Manometrie (meten van drukveranderingen):  $2 \text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3 \text{H}_2$

3. Dilatometrie (meten van volumeveranderingen)

4. Volumetrie (meten van de geproduceerde hoeveelheid gas):  $2 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2(\text{g})$

5. Polarimetrie (meten van de optische rotatie): hydrolyse van sacharose



6. Colorimetrie (meten van de lichtabsorptie)



### 3. Organische Chemie

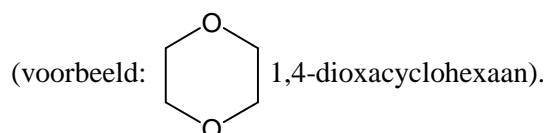
3

o  
r  
g  
a  
n  
i  
s  
c  
h  
e  
c  
h  
e  
m  
i  
e

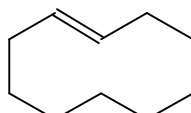
### 3.1. Naamgeving

#### 3.1.1. Alkanen en derivaten

- Zoek de langste keten van koolstofatomen in het molecuul en benoem die.
- Benoem alle groepen die aan deze langste keten gehecht zijn als alkylsubstituenten.
- Nummer de koolstofatomen van de langste keten te beginnen met het uiteinde dat het dichtst bij de substituent ligt. (Bij drie of meer substituenten zó nummeren dat het eerste optredende verschil zo laag mogelijk is.)
- Rangschik alle substituenten in alfabetische volgorde (elk voorafgegaan door het nummer van de koolstof waar de tak aan vastzit en een liggend streepje). Voeg dan de stamnaam toe. Bij meer substituenten van een soort aan de naam ervan vooraf laten gaan di, tri, tetra, etc. Plaatsnummers gescheiden door komma. Prefixen (maar ook sec, tert) mogen niet gealfabetiseerd worden (behalve als deze deel uitmaken van een ingewikkelde substituentnaam). Bij vaker voorkomen van zelfde soort complexe substituent (omsloten door haakjes) prefixen bis, tris, tetrakis, etc. gebruiken. Koolstof 1 in substituent is de koolstof aan de stam. Prefix cyclo voor ringvormige structuren. Bij monogesubstitueerde ringstructuren is de koolstof met de tak nummer 1. Anders laagst mogelijke nummeringvolgorde (eventueel alfabetisch). Radicalen van cycloalkanen heten cycloalkylradicalen. Grote ringen hebben voorrang (voorbeeld: cyclobutylcyclohexaan). *Cis/trans* in ring.
- halogeen wordt beschouwd als substituent aan het alkaanskelet. Eerste substituent zo laag mogelijk genummerd, alfabetische volgorde. (voorbeeld: 5-butyl-3-chloor-2,2,3-trimethyldecaan). Halogeensubstituenten worden dus op dezelfde manier behandeld als alkylsubstituenten.
- alcohol is derivaat van alkaan. Functionele groep wordt aangeduid met -ol achter stamnaam. Bij ingewikkelde, vertakte structuren is de stam de langste keten die de -OH substituent bevat (niet noodzakelijk de langste koolstofketen). Nummering beginnend zo dicht mogelijk bij -OH. Naam van andere substituenten als voorvoegsel. Bij cycloalkanolen is koolstof met -OH nr. 1. OH als substituent heet hydroxy.
- ether is alkaan met alkoxy substituent (de kleinste). Cyclische ethers worden beschouwd als cycloalkanen waarbij een of meer C-atomen door hetero-atomen (niet C,H) vervangen zijn

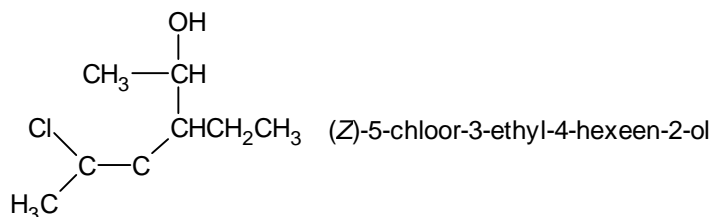


#### 3.1.2. Alkenen en derivaten

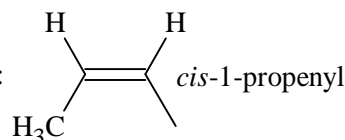
- Stam is de langste keten inclusief de dubbele binding (functionele groep).
- Plaats van dubbele binding aangeven vanaf dichtstbijzijnde uiteinde. (Bij cycloalkenen bepaalt de dubbele binding posities 1 en 2. Dubbele binding isomeren (voorbeeld 1-buteen is terminaal en 2-buteen is intern)
- Substituent met positie als voorvoegsel aan alkeenstam (zo laag mogelijke nummering bij symmetrische alkeenstam)
- *cis-trans* regel (pag. 59). In grotere ringstructuren is *trans*isomeer mogelijk 
- Meer ingewikkelde systemen volgen het *E/Z* systeem (bij drie of meer verschillende substituenten aan de dubbele binding) volgens prioriteitregels (zie ook *R/S*).

trans-cyclodeceen

- Hydroxy-functionele groep -OH gaat voor op dubbele band (alkenol) (voorbeeld:



- Substituenten met dubbele binding heten alkenyl (voorbeeld:



voorbeeld:  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}=\text{CH}_2$  3-(ethenyloxy)-1-propeen (allylvinylether)

- bij een drievoudige binding  $\equiv$  komt uitgang yn in plaats van de uitgang voor de dubbele binding = een; substituent met drievoudige band heet alkynyl

voorbeeld: 2-propyn-1-ol  $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$  en 2-propynylcyclopropaan

- Een koolwaterstof met zowel een dubbele als een drievoudige binding heet alkenyn. Nummering begint vanaf het uiteinde zo dicht mogelijk bij een van de functionele groepen. Liggen deze beide even ver weg dan gaat de dubbele binding -een voor. Alkynen met een OH-groep heten alkynolen (OH bepaalt de nummering)

voorbeeld  $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$  1-penteen-4-yn  $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$  5-hexyn-2-ol

### 3.1.3. Overige

#### 3.1.3.1. anhydriden

**esters** alkylalkanoaat; -COOR als substituent: alkoxycarbonyl  
cyclische ester lacton (oxa-2-cycloalkanon)

voorbeeld: 5-methyl-oxa-2-cyclopentanon

**amides** alkaanamide

bij cyclische structuren: -carboxamide *N*- en *N,N*-  
cyclische amide: lactam (aza-2-cycloalkanon)

#### 3.1.3.2. amines

alkaanamines (amino als substituent) alkylamines

#### 3.1.3.3. allerlei

**aromatische alcoholen en ethers**

OH-gesubstitueerd areen heet fenol (benzenol)

hydroxybenzeencarbonsuur/hydroxybenzeensulfonzuur

fenylethers alkoxybenzenen  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$  fenoxo

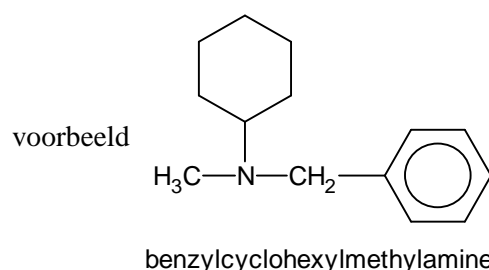
**koolhydraat** o.a. suikers, sachariden (mono, di, tri, etc.)

aldose

aldotriose

ketose

ketotetrose etc.



## hetero-ringen

O oxa  
S thia  
P fosfa  
N aza



pyrrool



furan



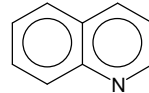
thiofeen



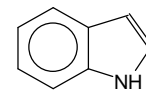
pyridine

## onverzadigde ringstructuren

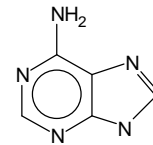
benzeen als stamnaam met substituent als voorvoegsel;  
substituenten in alfabetische volgorde  
algemene naam voor gesubstitueerde benzenen is areen



chinoline



indool



adenine

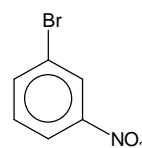
areen als substituent heet aryl

benzeen als substituent: fenyl; fenylmethyl is  
benzyl

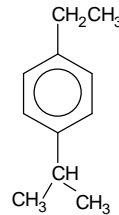
## aldehyden/ketonen

naamgeving al volgt ol

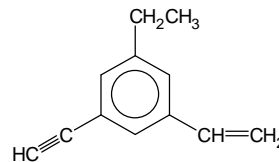
aldehyden die niet gemakkelijk naar alkanen  
vernoemd kunnen worden heten carbaldehyden  
carbonyl-C krijgt laagste nummer in keten  
(ongeacht OH, C=C, C≡C)



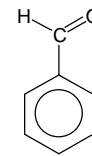
1-broom-3-nitrobenzeen



1-ethyl-4-(1-methylethyl)benzeen

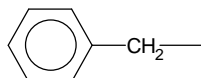


1-ethenyl-3-ethyl-5-ethynylbenzeen

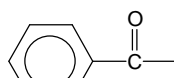


benzeencarbaldehyde (benzaldehyde)

aromatische ketonen; arylgesubstitueerde  
alkanonen



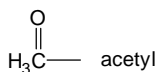
fenylmethyl/benzyl



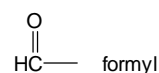
fenon (maar karakteristieke C hoort bij stam)



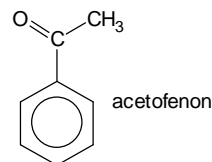
alkanoyl/acyl



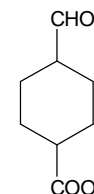
acetyl



formyl



acetofenon



4-formylcyclohexaancarbonsuur

## carbonzuren

Neem zoveel mogelijk karakteristieke groepen op in stamnaam  
Bij cyclische/aromatische structuren gebruikt men -carbonzuur

dizuren

oxaalzuur            adipinezuur  
malonzuur          maleïnezuur  
barnsteenzuur      fumaarzuur  
glutaarzuur



## 3.2. Stereoisomerie

### 3.2.1. Overzicht stereoisomerie

isomeren—	structuur- of constitutionele	vb. $C_2H_5OH$ , $CH_3OCH_3$	deze isomeren hebben andere atoombindingen
	* stereo *	syn/anti conformeren	'draai' isomeren kunnen zonder breken van binding in elkaar overgaan; geen echte isomeren
		<i>E/Z</i> of <i>cis/trans</i> of geometrische	bij alkenen en cyclische verbindingen
		<i>exo/endo</i>	bij gebrugde ringsystemen
	<i>R/S</i>	hebben een of meer asymmetrische centra of missen een inwendig spiegelvlak	
** of	enantiomeren	optische antipoden of spiegelbeeldisomeren	
	diastereomeren	alle andere stereoisomeren	

- 
- \* niet-rigide indeling: er is tussen de verschillende categorieën een overlap mogelijk  
\*\* rigide indeling: deze twee categorieën sluiten elkaar uit

verdere opmerkingen t.a.v. stereoisomerie bij moleculen met meerdere asymmetrische centra:

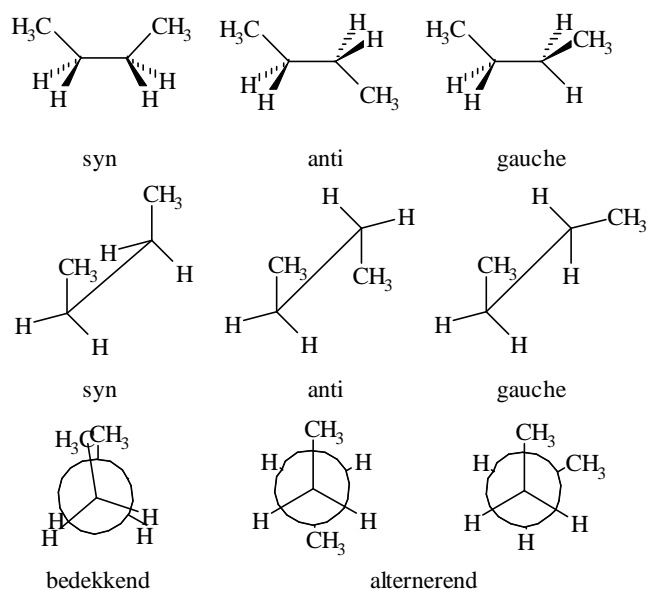
- een *meso*verbinding is een molecuul met meerdere asymmetrische centra dat niet optisch actief is door inwendige symmetrie
- epimeren zijn moleculen met meerdere asymmetrische centra die slechts op één asymmetrisch centrum van configuratie verschillen
- anomeren zijn epimeren die via een tautomere omlegging in elkaar kunnen overgaan: bijv.
- $\alpha$ -D-glucose en  $\beta$ -D-glucose

### 3.2.2. Conformatie-isomeren/conformeren

figuur 28 Benamingen van conformaties

#### 3.2.2.1. *syn/anti/gauche*

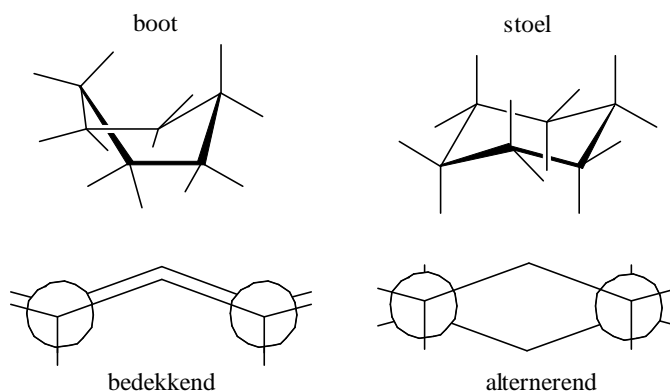
- bij alifatische verbindingen (figuur 28)
- geen echte isomeren; bij draaiing breekt geen enkele binding
- bedekkend: gezien langs de bindingsas liggen de substituenten op voorste en achterste atoom achter elkaar,
- alternerend: gezien langs de bindingsas liggen de substituenten op voorste en achterste atoom onder een hoek van  $60^\circ$



figuur 29 Conformaties van cyclohexaan

#### 3.2.2.2. *stoel/boot*

- bij 6-ringverbindingen (figuur 29)
- de conformatie wordt bepaald door:
  - ringspanning
  - sterische interacties
- bij 5-ringverbindingen envelopconformatie

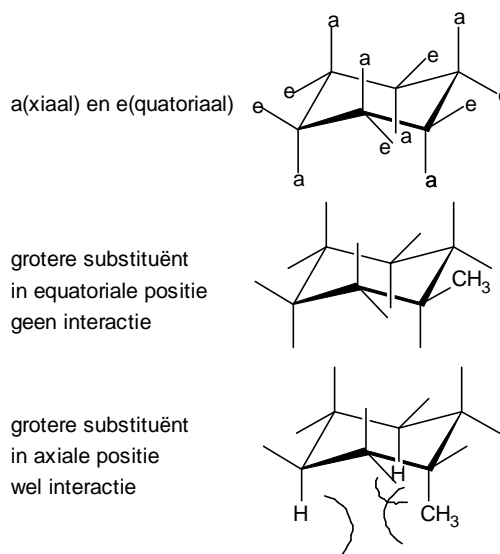


figuur 30 Axiaal en equatoriaal

#### 3.2.2.3. *1,3-diaxiale interactie*

(figuur 30)

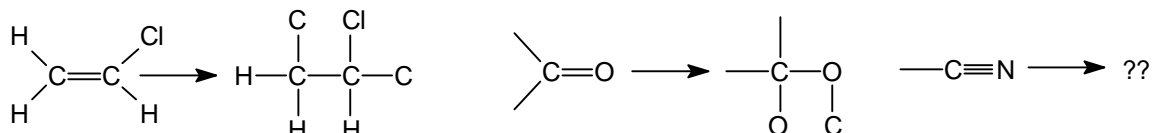
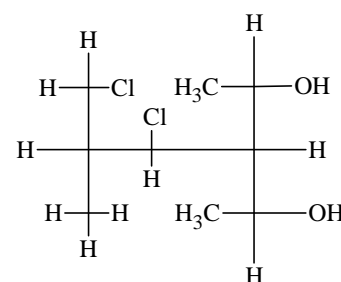
- equatoriaal: ligging in het molecuulvlak
- axiaal: ligging loodrecht op molecuulvlak
- bij overgang stoel naar boot gaat equatoriaal over in axiaal
- equatoriaal gunstigst voor substituenten (weinig sterische interactie)
- 1,3-diaxiale interacties zijn ongunstig



### 3.2.3. Prioriteitenregel

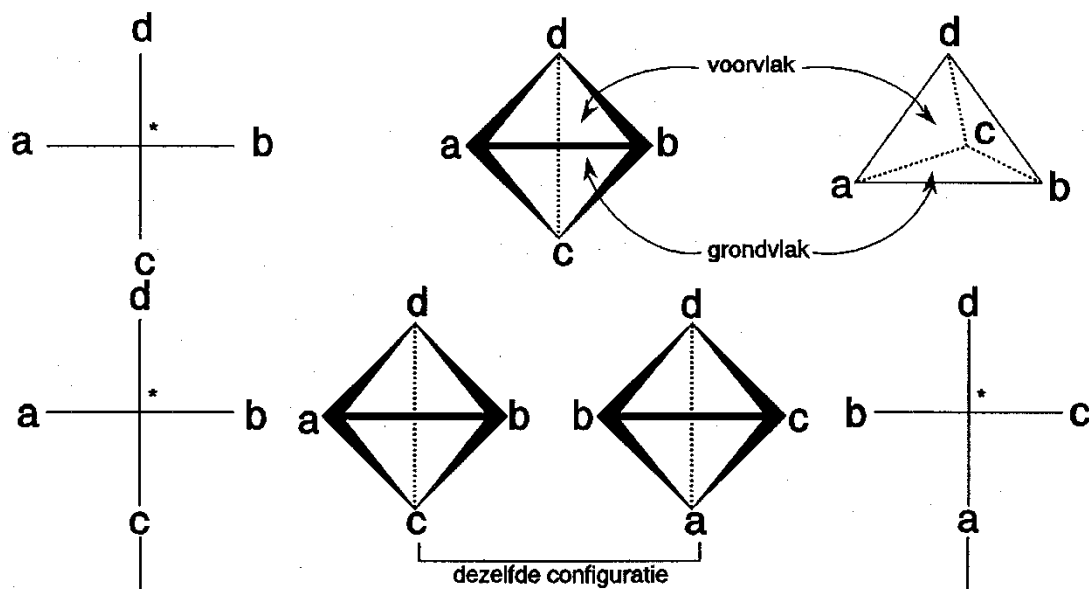
figuur 31 Prioriteitenregel

- Bij *E/Z* en *R/S*-isomeren
- Het atoom dat grenst aan het chirale centrum (bij *R/S*) of aan het atoom met de dubbele binding (bij *E/Z*) met het hoogste atoomnummer heeft de hoogste prioriteit (bij isotopen het hoogste massagetal);  $\text{Br} > \text{Cl} > \text{O} > \text{N} > \text{C} > \text{T} > \text{D} > \text{H} > \text{niet-bindend elektronenpaar}$
- Bij gelijke atomen directe buuratomen vergelijken waarbij het eerste optredende verschil maatgevend is (figuur 31)
- Meervoudige bindingen naar een atoom tellen als een overeenkomstig aantal enkelvoudige bindingen naar atomen van hetzelfde soort (figuur 32)



figuur 32 Prioriteitenregel en dubbele bindingen

### 3.2.4. Fischerprojectie



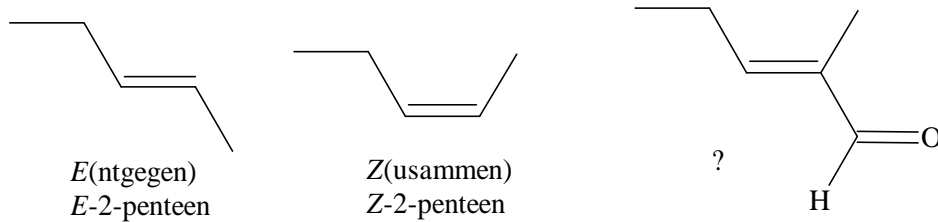
figuur 33 Fischerprojectie

- Horizontale substituenten komen naar je toe; verticale wijken van je vandaan
- Bij voorkeur de langste C-keten verticaal en het laagste plaatsnummer boven
- Je kunt een Fischerprojectie bij een willekeurige substituent beetpakken en de andere substituenten cyclisch doordraaien. De ene substituent vormt namelijk de top van een tetraëder, de andere drie samen het grondvlak (figuur 33).

### 3.2.5. Starre systemen

#### 3.2.5.1. E/Z

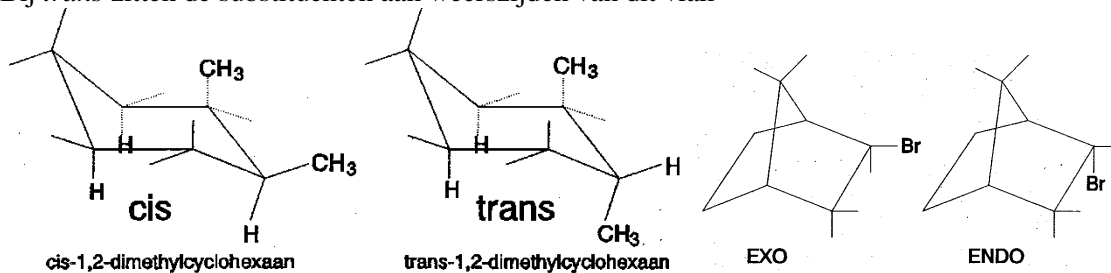
- Bij dubbele binding (figuur 34)
- *Z* betekent dat op beide atomen van de dubbele binding de substituenten met de hoogste prioriteit naast elkaar zitten
- Bij *E* zitten de substituenten aan weerszijden van de dubbele binding



figuur 34 Dubbele bindingen *Z* en *E*

#### 3.2.5.2. cis/trans

- In ringstructuur (figuur 35)
- *cis* betekent beide gesubstitueerde atomen hebben de substituenten met de hoogste prioriteit aan dezelfde zijde van het ringvlak
- Bij *trans* zitten de substituenten aan weerszijden van dit vlak



figuur 35 Ringstructuren *cis* en *trans*

figuur 36 Gebrugde ringsystemen *exo* en *endo*

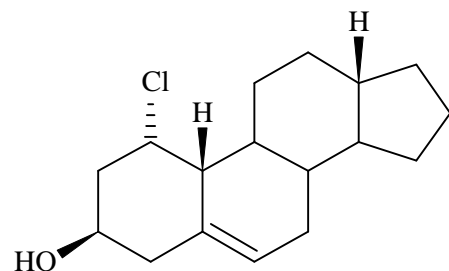
#### 3.2.5.3. endo/exo

- In gebrugde ringsystemen (figuur 36)
- *exo*-1-broombicyclo[2,2,1]heptaan en *endo*-1-broombicyclo[2,2,1]heptaan
- *exo* = zelfde kant als de kortste brug: substituent equatoriaal (steekt naar buiten)
- *endo* = van deze brug vandaan; substituent axiaal

#### 3.2.5.4. $\alpha$ en $\beta$

- Bij steroiden (figuur 37)
- met  $R = \text{CHCH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  heet het molecuul hiernaast  $\alpha$ -1-chloorcholesterol
- $\alpha$  = substituent onder het ringvlak
- $\beta$  = substituent boven het ringvlak

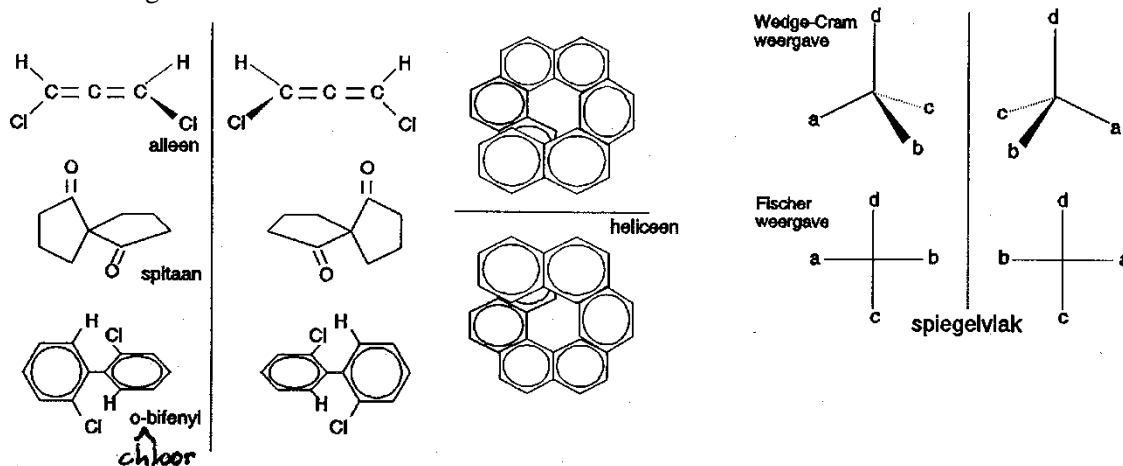
figuur 37 Steroiden  $\alpha$  en  $\beta$



### 3.2.6. Optische isomerie

#### 3.2.6.1. Algemeen

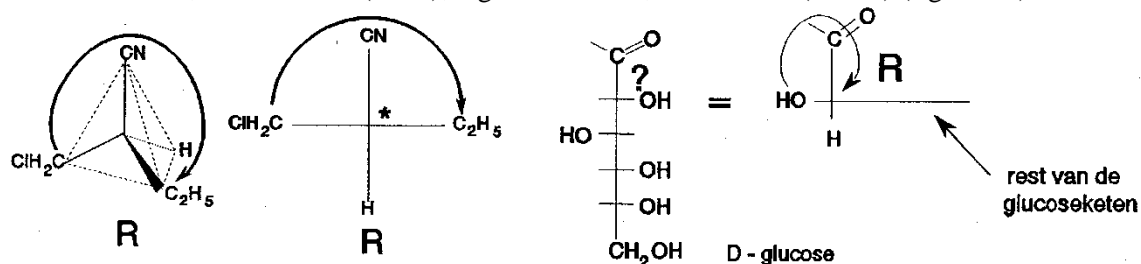
- een molecuul is optisch actief (chiraal) als het door rotatie niet in dekking te brengen is met zijn spiegelbeeld (enantiomeer of optische antipode)
- in figuur 38 zijn verschillende mogelijkheden voor chiraliteit gegeven
- meestal heeft een chiraal molecuul een sterisch (chiraal of asymmetrisch) centrum (een atoom met vier verschillende substituenten). In de figuur staan de twee enantiomeren in de Wedge-Cram- en in de Fischer-weergave



figuur 38 Chirale moleculen

#### 3.2.6.2. R/S-nomenclatuur (Cahn-Ingold-Prelog)

- In één molecuul zijn meerdere chirale centra mogelijk. Elk afzonderlijk chiraal centrum wordt met *R* of *S* aangeduid:
- Ken prioriteiten toe aan de substituenten.
- Draai de laagste prioriteit naar achter (in Fischerprojectie naar onder).
- Ga bij de overige substituenten van de hoogste, via de middelste naar de laagste prioriteit:
- Met de klok mee, rechtsom = *R*(ectus); tegen de klok in, linksom = *S*(inister) (figuur 39)



figuur 39 R/S-nomenclatuur

Laat zien: D-glucose = (2*R*,3*S*,4*R*,5*R*)-2,3,4,5,6-pentahydroxyhexanal.

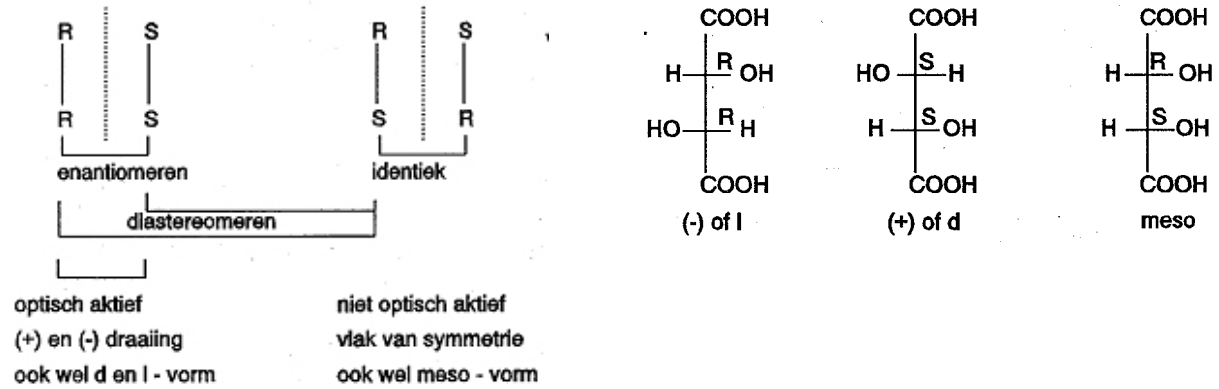
### 3.2.6.3. Moleculen met twee chirale centra

#### enkele bijzondere gevallen

##### meso

- bij moleculen met twee sterische centra met drie gelijke substituenten
- meso = niet optisch actieve verbinding met chirale centra
- één meso-vorm (niet chiraal) in figuur 40 en figuur 41; twee meso in Figuur 42

figuur 40 Wijnsteenzuur

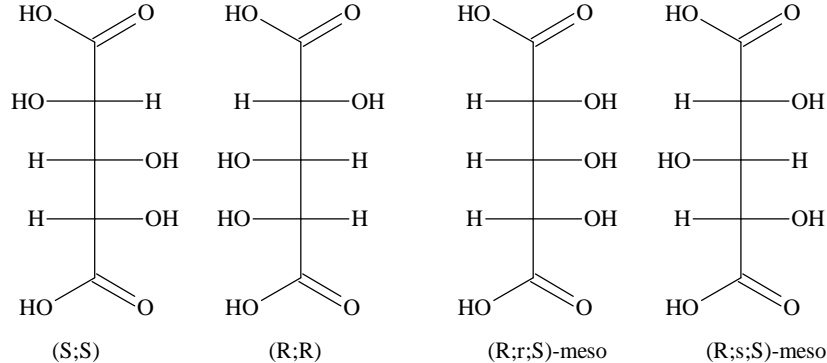


figuur 41 Twee chirale centra

##### pseudo-asymmetrisch centrum

Figuur 42 geeft het bijzondere geval van een molecuul waarbij het middelste koolstofatoom in het inwendige spiegelvlak ligt en vier verschillende substituenten heeft –H, OH en de twee enantiomere substituenten–. Men noemt dit atoom pseudo-asymmetrisch en geeft de configuratie ervan aan met *r* of *s*. Dit molecuul kent dus twee meso-vormen.

- Extra prioriteitsregel: bij twee enantiomere substituenten gaat *R* voor *S*.



Figuur 42 Pseudo-asymmetrisch centrum

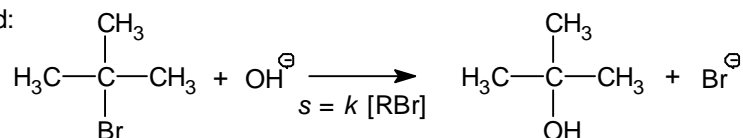
### 3.3. Reactiemechanismen

#### 3.3.1. Substitutie, nucleofiel

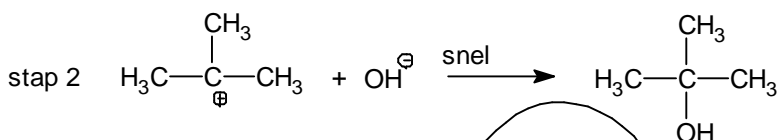
##### 3.3.1.1. $S_N1$

- substitutie: atoom- of atoomgroep wordt vervangen door ander atoom of atoomgroep
- nucleofiel: aanvallende deeltje heeft een niet-bindend elektronenpaar dat graag een binding wil aangaan met een atoom dat een elektronentekort heeft. Het nucleofiel is dus een Lewisbase.
- 1 duidt op de reactieorde (de som van de exponenten in de snelheidsvergelijking). Deze reactie is van de eerste orde.

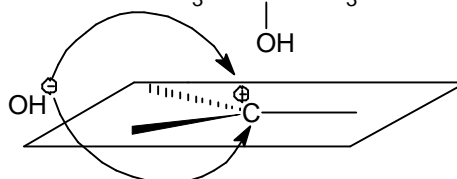
voorbeeld:



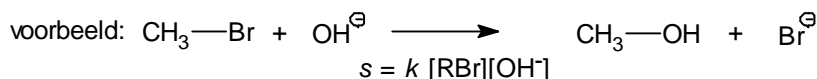
mechanisme:



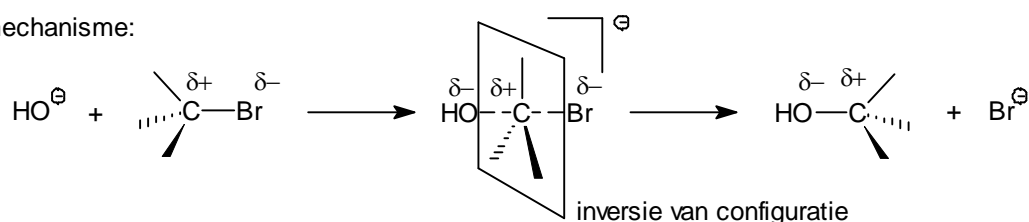
racemisatie door vlakke structuur



##### 3.3.1.2. $S_N2$



mechanisme:



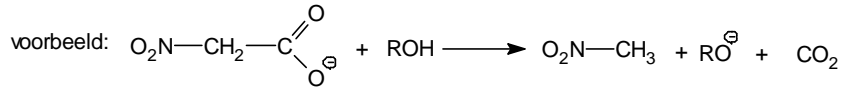
##### 3.3.1.3. Competitie bij nucleofiele substitutie

- karakteristieke koolstof is het koolstofatoom met de karakteristieke groep
- als de karakteristieke koolstof één, twee of drie alkyl/arylgroepen gebonden heeft, noemen we hem primair, secundair of tertiair
- bij  $S_N1$  is stabilisatie van het carbokation door *elektronenstuwend* alkyl/arylgroepen heel belangrijk
- bij  $S_N2$  is er geen elektronenstuwend of -zuigend effect van de substituenten, maar spelen de *sterische* effecten wel een belangrijke rol
- reactiviteit van R-X neemt bij  $S_N1$  toe van primair naar tertiair, die van  $S_N2$  juist af. Er is een minimum reactiviteit bij secundaire koolstofatomen

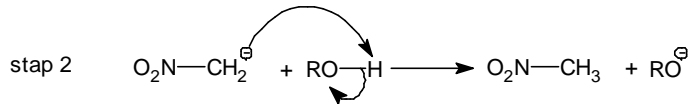
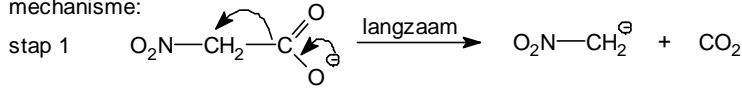
### 3.3.1.4. Substitutie, elektrofiel

#### S<sub>E</sub>1

- het aanvallende deeltje heeft een elektronentekort (Lewiszuur)
- de reactie is van de eerste orde; er is slechts een deeltje betrokken bij de langzaamste stap

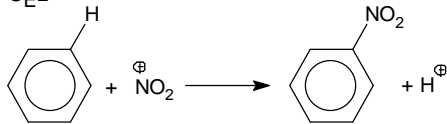


mechanisme:

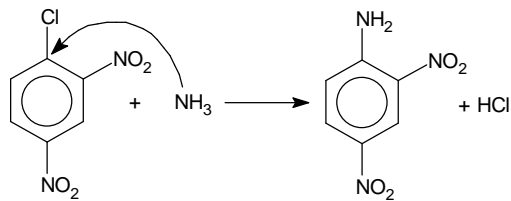


### 3.3.2. Substitutie bij aromaten, elektrofiel en nucleofiel

#### S<sub>E</sub>2

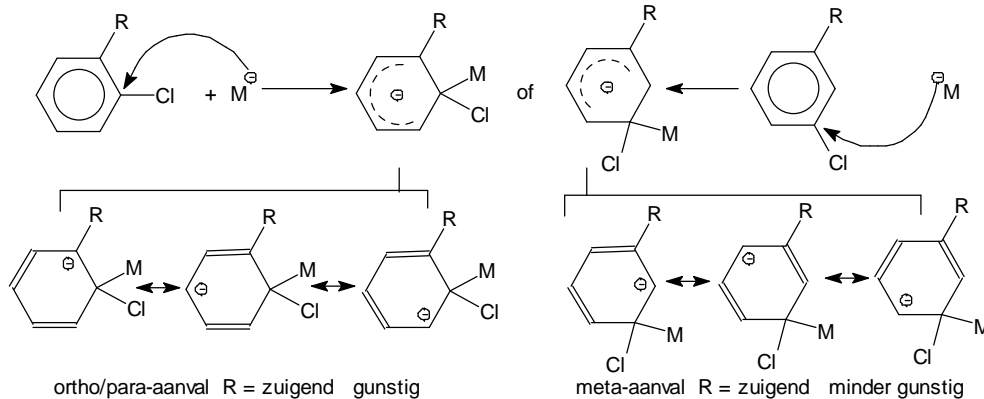


#### S<sub>N</sub>2

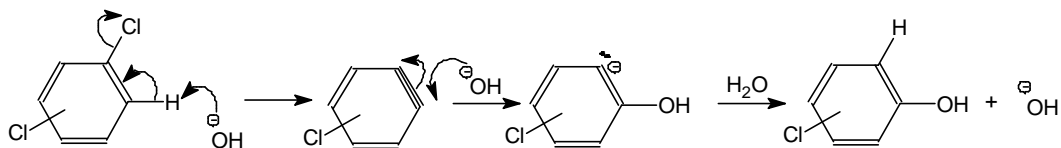


#### 3.3.2.1. Oriëntatie bij S<sub>N</sub>2Ar

- te verklaren door te kijken naar de meest gunstige *overgangstoestand*

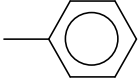


Het getoonde mechanisme verloopt via additie/eliminatie AE. Dit komt voor bij elektronenzuigende substituenten. Een tweede mechanisme via eliminatie/additie EA heeft benzyn (dehydrobenzeen) als intermediair

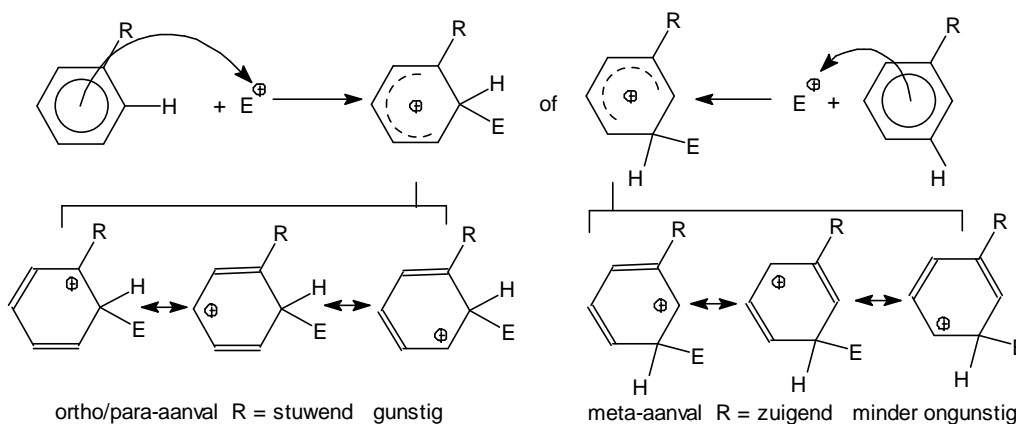




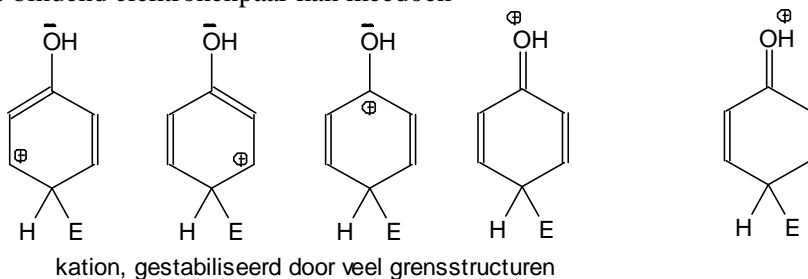
### 3.3.2.2. Oriëntatie bij $S_E2Ar$

—NH <sub>2</sub> —NHR —NR <sub>2</sub>	↑ <b>elektronenstuwende groepen</b> <b>meestal d.m.v. mesomerie</b>	
—OH —OR		
—OCH <sub>3</sub>		
—NHCOCH <sub>3</sub>		
		
—CH <sub>3</sub>	toenemende elektronenstuwende werking	
—N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	↑ <b>elektronenzuigende groepen</b> <b>d.m.v. mesomerie of mesomerie</b>	
—NO <sub>2</sub>		
—CN		
—SO <sub>3</sub> H		
—COOH		
—CHO		
—COR		
—X (halogenide)		toenemende elektronenzuigende werking
		al deze groepen zijn ortho/para-richtend en activerend
		al deze groepen zijn meta-richtend en desactiverend
	ortho/pararichtend door mesomerie, maar desactiverend door inductie	

- te verklaren door te kijken naar de meest gunstige *overgangstoestand*



- De sterke stuwings van —NH<sub>2</sub>, —NHR, —NR<sub>2</sub>, —OH en —OR kan worden verklaard door *mesomere* effecten: het niet-bindend elektronenpaar kan meedoen

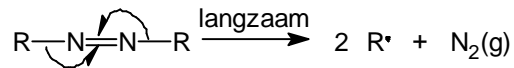


- de OH-groep zelf is inductief zuigend (zuurstof is elektronegatiever dan koolstof), maar het mesomere effect is veel belangrijker
- hetzelfde effect zorgt ervoor dat halogenen toch ortho/pararichters zijn, ondanks de grote elektronegativiteit.

### 3.3.3. Substitutie, radicaal

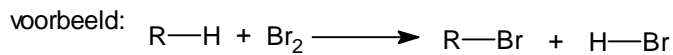
- radicaalreactie wordt ook wel homolytische reactie genoemd
- wordt algemeen gevonden bij *azo-* of *peroxide*verbindingen die onder invloed van temperatuur of van een reductor ontleden

S<sub>R</sub>1

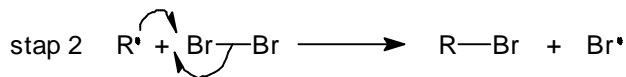
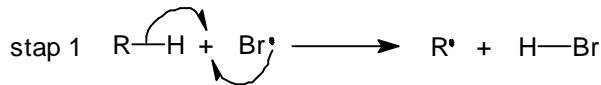


S<sub>R</sub>2

halogenering onder invloed van licht



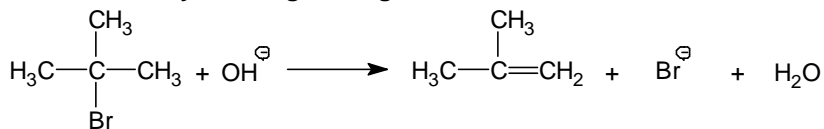
mechanisme:



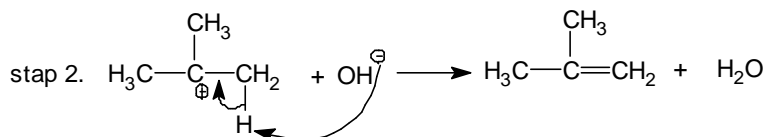
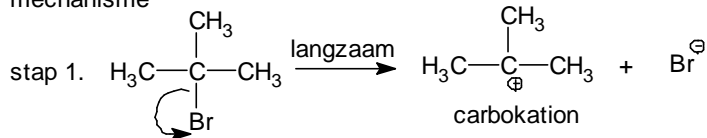
### 3.3.4. Eliminatie

E1

voorbeeld: dehydrohalogenering



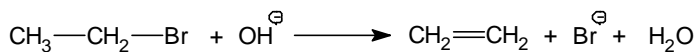
mechanisme



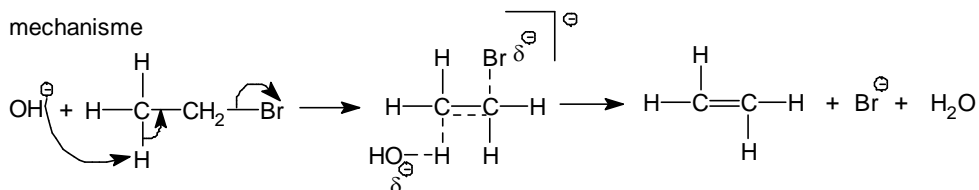
- vergelijk S<sub>N</sub>1 mechanisme
- belangrijk is de stabiliteit van het carbokation: 3° > 2° > 1° koolstofatoom

E<sub>2</sub>

voorbeeld: dehydrohalogenering



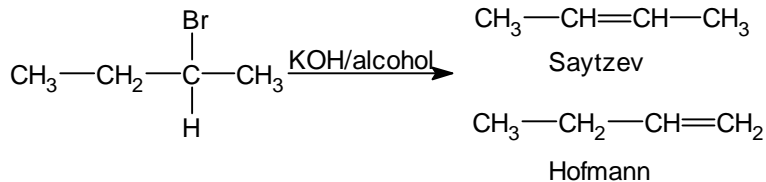
mechanisme



- vergelijk met S<sub>N</sub>2 mechanisme.

### 3.3.4.1. Competitie bij eliminatie

- bij E<sub>1</sub> is de stabilisatie van het carbokation door substituenten erg belangrijk (zie ook: S<sub>N</sub>1)
- E<sub>2</sub> kan twee soorten reactieproducten opleveren. Het mechanisme kan *thermodynamisch* bepaald zijn (Saytzeff-mechanisme): er ontstaan dan de meest stabiele reactieproducten, dus het meest gesubstitueerde alkeen. Ofwel *kinetisch* bepaald: dan ontstaat de snelst te vormen verbinding (Hofmann-mechanisme): het minst gesubstitueerde alkeen met weinig sterische hindering ontstaat.
- bij E<sub>1</sub> neemt de reactiviteit van RX toe van primaire naar tertiair; bij E<sub>2</sub> neemt deze af.

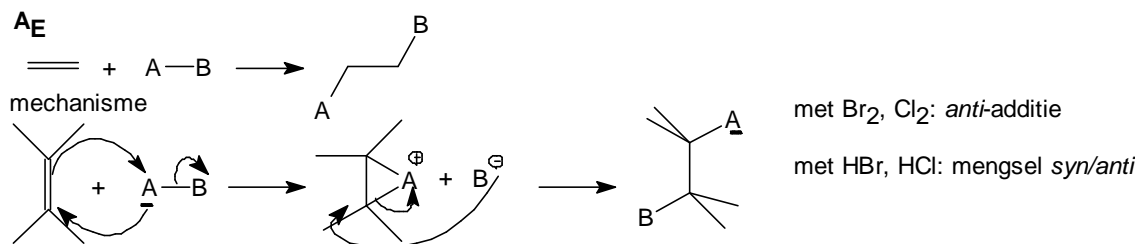


- de aard van de overgangstoestand is erg belangrijk

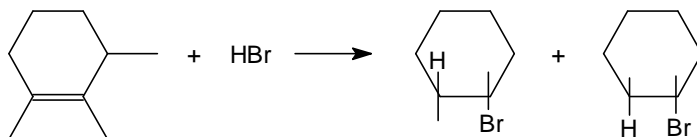
### 3.3.4.2. Stereochemie van de eliminatie

- E<sub>1</sub> niet stereospecifiek vanwege vlak intermediair
- E<sub>2</sub> wel stereospecifiek
- spiegelbeelden (enantiomeren/optische antipoden) leveren hetzelfde stereoisomeer
- diastereomeren leveren verschillende stereoisomeren

### 3.3.5. Additie, elektrofiel en radicaal



voorbeeld 1

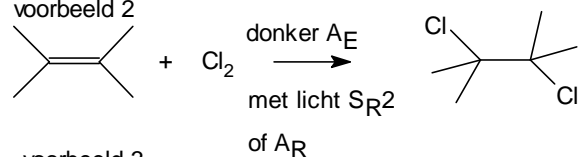


Markovnikov-oriëntatie

met BH<sub>3</sub>: *syn*-additie

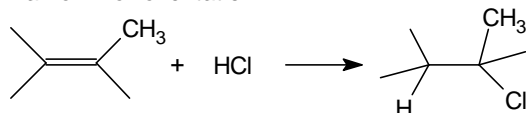
anti-Markovnikov-oriëntatie

voorbeeld 2



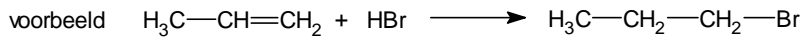
voorbeeld 3

Markovnikov-oriëntatie

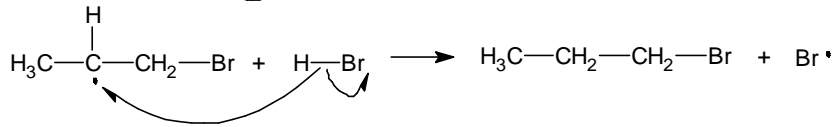
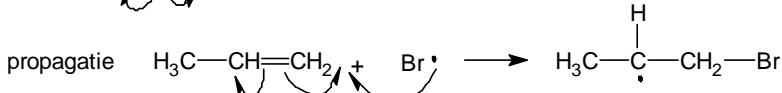
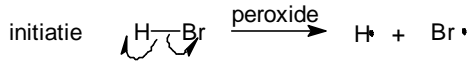


- Markovnikov: proton addeert aan de koolstof met de meeste protonen.
- anti-Markovnikov: komt voor in speciale gevallen, zoals bij de additie van HCl in aanwezigheid van peroxides.

### A<sub>R</sub> radicaal-ketting additie

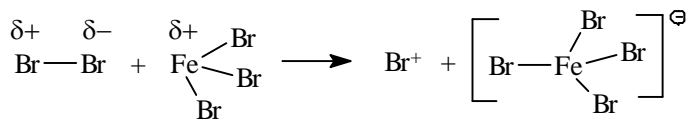


mechanisme

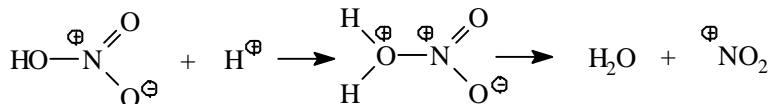


### 3.3.6. Hoe maak je elektrofielen geschikt voor S<sub>E</sub>2?

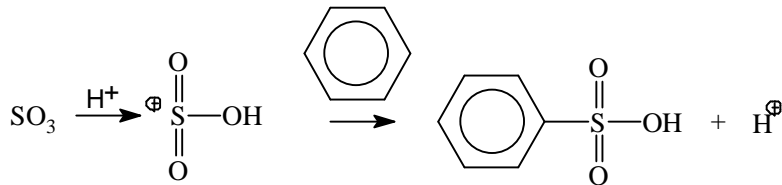
- Halogenering: Br<sub>2</sub> en Cl<sub>2</sub> worden geactiveerd met FeBr<sub>3</sub> en FeCl<sub>3</sub>



- Nitriering: HNO<sub>3</sub> wordt reactiever door H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

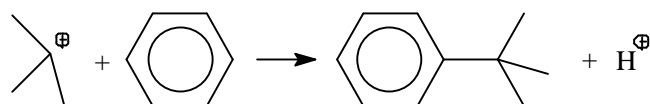
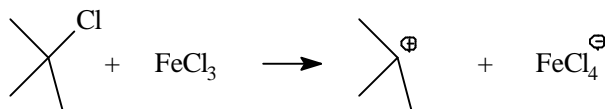


- Sulfonering: SO<sub>3</sub> activeren met H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

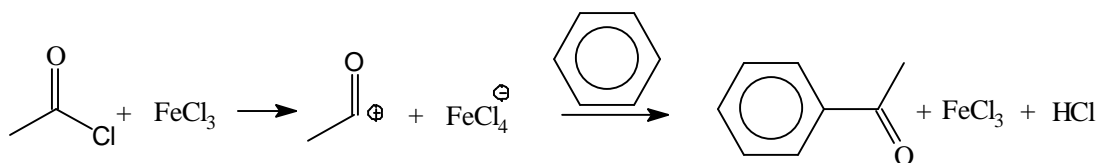


### Friedel-Craftsreactie

- Alkylering: Het is ook mogelijk om secundaire en tertiaire halogeenalkanen te activeren.



- Acylering. Dezelfde methode is te gebruiken voor zuurhalogeniden

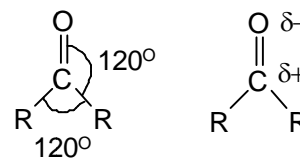


### 3.4. Reacties, concreet

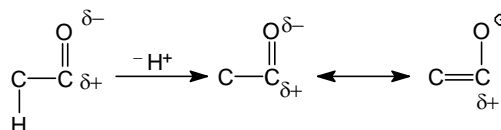
#### 3.4.1. Reacties van carbonylverbindingen

De carbonylgroep C=O komt in heel veel verschillende soorten organische verbindingen voor. Deze structuureenheid is een wezenlijk onderdeel van bijvoorbeeld aldehyden, ketonen, carboxuren, esters, zuurchloriden, amides, lactonen, anhydriden enz.

Carbonylverbindingen hebben een vlakke structuur en de hoeken tussen de gebonden groepen zijn 120° of dicht daarbij. We hebben te maken met een heteronucleaire dubbele binding en omdat de elektronegativiteit van de elementen C en O verschilt, zal de binding polair zijn. De elektronegativiteit van zuurstof is behoorlijk veel groter dan die van koolstof. Koolstof wordt dus  $\delta^+$  en zuurstof  $\delta^-$ . Het dipoolmoment van aldehyden en ketonen ligt in het gebied van 2,3 – 2,8 D. Dit laat zien dat de C=O binding behoorlijk polair is.



Het is deze polarisatie die heel veel van de chemie van de carbonylverbindingen bepaalt. Het is duidelijk dat het negatief geladen zuurstofatoom zal reageren met elektrofiële deeltjes zoals  $H^+$  of  $AlCl_3$ . Het positief



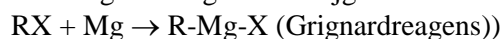
geladen koolstofatoom zal reacties aangaan met nucleofielen zoals  $OH^-$ ,  $R^-$  en  $NH_3$ . We kunnen de C=O groep ook beschouwen als een elektronenzuigende groep. Dit betekent dat deze groep carboanionen kan stabiliseren. De negatieve lading wordt verder gestabiliseerd door mesomerie zoals in het carbonaation.

#### 3.4.2. Nucleofiele addities

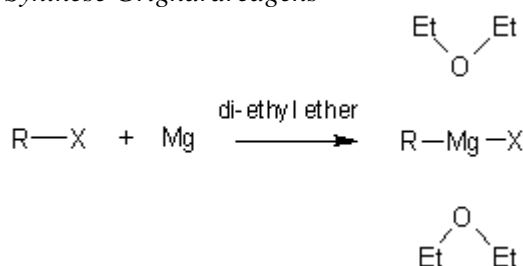
##### 3.4.2.1. Grignardreacties

Met een grignardreactie kan men een carbonyl (C = O) omzetten in een alcohol. Daartoe zal eerst een grignardreagens gemaakt moeten worden. Hierna kan men met de daadwerkelijke omzetting beginnen. De grignardreactie kan op een aantal verschillende verbindingen met een C = O groep toegepast worden. Denk hierbij aan een aldehyde, keton, epoxide en een ester. Hieronder staan alle mechanismen (eigenlijk komt het steeds op hetzelfde neer, maar voor de volledigheid worden ze toch maar vermeldt).

Het Grignardreagens verkrijgt men door reactie van halogeenaalkaan met magnesium.

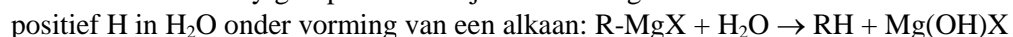


Synthese Grignardreagens

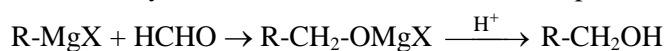


Door de binding van magnesium wordt de alkylgroep van elektrofiel een nucleofiel (ompoling).

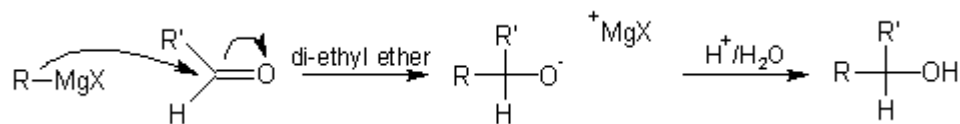
Deze nucleofiele alkylgroep kan dan bijvoorbeeld regeren met:



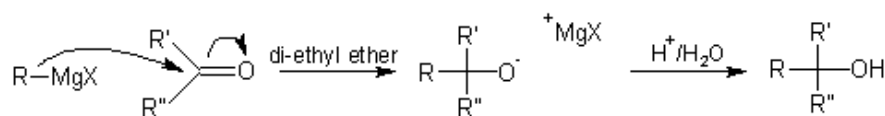
C in carbonyl HCHO, RCHO of RCOR' tot een primaire, secundaire of tertiaire alcohol, bijv:



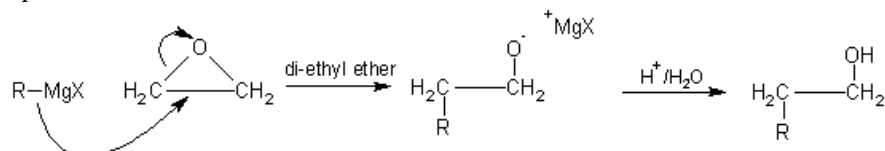
Aldehyd



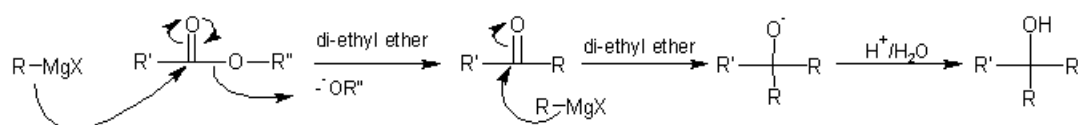
*Keton*



*Epoxide*



*Ester*



### 3.4.3. Dehydratatie van alkanolen

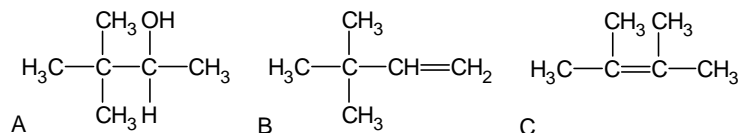
Zuren protoneren de alcoholgroep, waarna water wordt afgesplitst. De snelheid van waterafplitsing neemt toe van primaire alcohol naar tertiaire alcohol, omdat een stabielere carbokation gevormd wordt.

Tabel 7 Stabieleit carbokation en snelheid dehydratatie

snelheid van waterafplitsing →  
 stabieleit van het gevormde carbokation

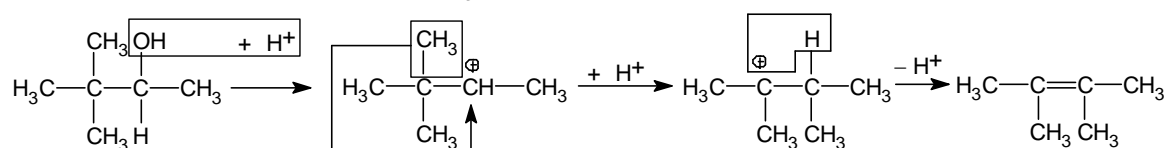
primair OH	<	secundair OH	<	tertiair OH
RCH <sub>2</sub> -OH	<	R <sub>2</sub> CH-OH	<	R <sub>3</sub> C-OH

Als een alkanol onder invloed van een zuur water heeft afgesplitst, dan blijft een primair, secundair of tertiair carbokation over. Van deze carbokationen is de stabiliteit verschillend (Tabel 7). Het ontstane



carbokation reageert verder door afsplitsing van een proton. Dit leidt tot de vorming van een alkeen. Bij behandeling van primaire en secundaire alkanolen met zuur ontstaan vaak bijproducten, omdat de gevormde primaire en secundaire carbokationen minder stabiel zijn dan de tertiaire. Door hydrideverschuiving ontstaat een zo stabiel mogelijk carbokation.

Bij behandeling van 3,3-dimethyl-2-butanol (A) met zuur wordt geen 3,3-dimethyl-2-buteen (B), maar 2,3-dimethyl-2-buteen (C) gevormd. De vorming van dit product kan alleen verklaard worden door aan te nemen dat er in het secundaire carbokation dat ontstaan is na afsplitsing van water een methylgroep verhuist. Dit leidt tot een stabielere tertiair carbokation. Ook de afsplitsing van het proton verloopt volgens een bepaald patroon:

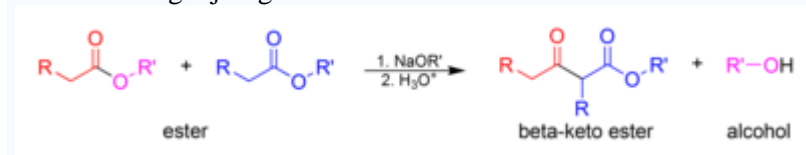


Uit de resultaten van additiereacties van zuren aan dubbele bindingen heeft Markovnikov zijn zogenaamde Markovnikovregel opgesteld: additie van HX aan een asymmetrische dubbele binding heeft tot gevolg dat het proton van HX verhuist naar het koolstofatoom met de meeste protonen. Er ontstaat zo een stabielere carbokation, dat afgevangen wordt door in de oplossing aanwezige

nucleofielen, zoals  $X^-$ . Zijn er meerdere nucleofielen aanwezig ( $Cl^-$ ,  $Br^-$ , etc.) dan zullen naast broomalkanen ook chlooralkanen gevormd worden. Additie van  $HX$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $HOCl$ , etc. gaat op deze manier.

### 3.4.4. Claisencondensatie

De reactievergelijking voor de klassieke Claisencondensatie



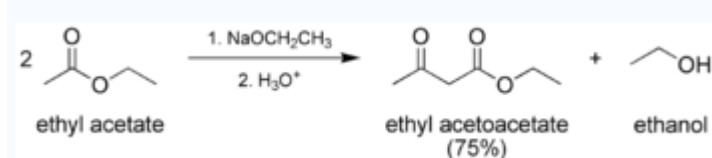
De Claisen-condensatie is een reactie waarbij een koolstof-koolstof binding wordt gevormd; daarbij vindt een reactie plaats tussen twee esters of een ester en verbinding met een carbonylgroep. Bij de reactie, die plaatsvindt door de toevoeging van een sterke base, wordt een  $\beta$ -keto ester of een  $\beta$ -diketon gevormd. De reactie is vernoemd naar Rainer Ludwig Claisen, die als eerste zijn onderzoek naar deze reactie publiceerde in 1881.

#### 3.4.4.1. Reactieomstandigheden

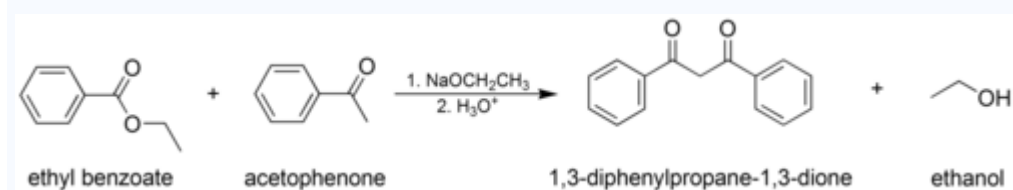
Ten minste één van de reactanten moet een enoliseerbare functionaliteit bezitten, d.w.z. de verbinding moet een  $\alpha$ -proton hebben en bovendien moet het mogelijk zijn om een enolaat te vormen van de verbinding. Er zijn een aantal combinaties mogelijk van enoliseerbare en niet-enoliseerbare ketoverbindingen, waarbij de Claisencondensatie toegepast kan worden.

#### 3.4.4.2. Types

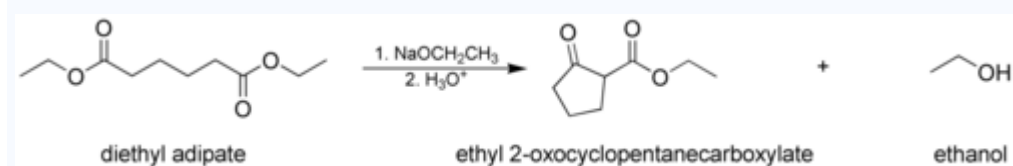
De klassieke Claisencondensatie waarbij één enoliseerbare ester wordt gebruikt:



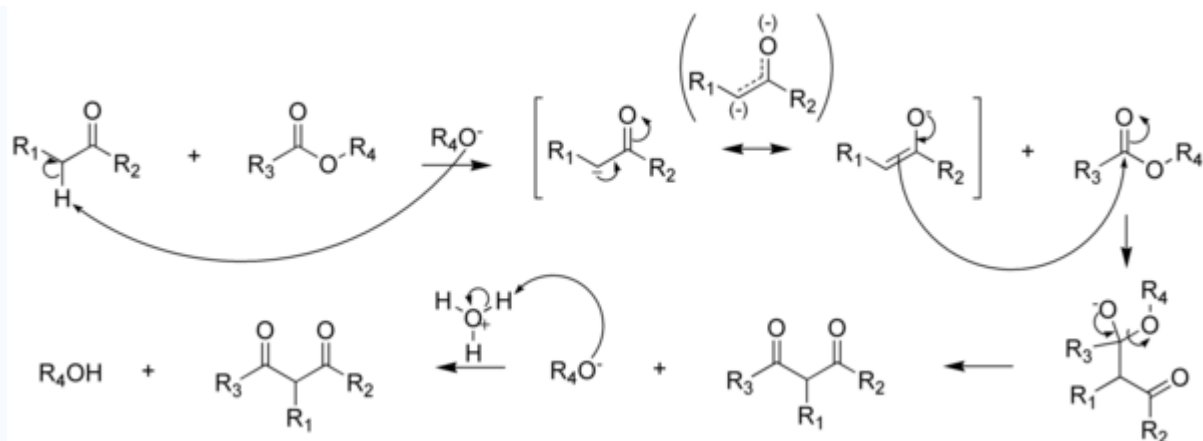
De gemengde of mixed Claisencondensatie, waarbij een enoliseerbare ester of keton met een niet-enoliseerbare ester worden gebruikt.



The Dieckmanncondensatie, feitelijk een intramoleculaire condensatie van twee esters.



Mechanisme



In de eerste stap vindt deprotonering plaats van een ester met een  $\alpha$ -proton, waarbij een ester-enolaat wordt gevormd. Vervolgens vindt een nucleofiele aanval van dit enolaat plaats op de carbonylgroep van een tweede ester. Een alkoxy-groep dient als leaving groep waarna het gevormde enolaat van een  $\beta$ -keto ester of  $\beta$ -diketon geïsoleerd kan worden door toevoeging van een zuur.



## **4. Macromoleculen**

**4**

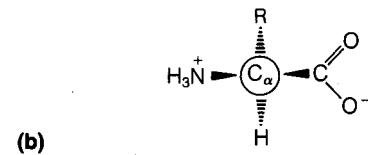
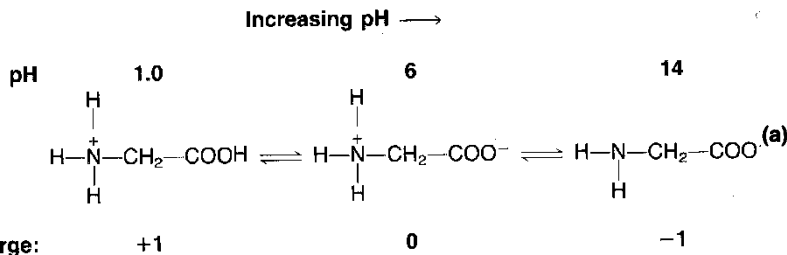
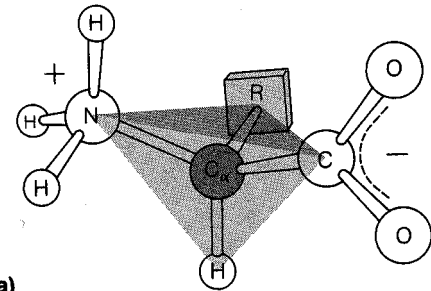
**M  
a  
c  
r  
o  
m  
o  
l  
e  
c  
u  
l  
e  
n**



## 4.1. Aminozuren en peptiden

### 4.1.1. Eigenschappen van een $\alpha$ -aminozuur

Een  $\alpha$ -aminozuur heeft een centrale C met een amino- en een carboxylgroep. Het centrale C-atoom is asymmetrisch (behalve bij glycine). Het heeft een S-configuratie (Fischer: L-aminozuur).



In neutraal milieu komt het voor met twee ladingen (positief en negatief, zwitterion, zie hierboven). Bij lage pH zijn alle basische groepen geprotoneerd, bij hoge pH alle zure groepen gedeprotoneerd.

Een titratie van het aminozuur glycine levert onderstaande titratiekromme.

Voor een zwak zuur HZ

$$\text{geldt: } K_z = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot \frac{[\text{Z}^-]}{[\text{HZ}]}$$

$$\text{dus: } \text{p}K_z = \text{pH} - \log \frac{[\text{Z}^-]}{[\text{HZ}]}$$

$\Rightarrow$

$$\text{pH} = \text{p}K_z + \log \frac{[\text{Z}^-]}{[\text{HZ}]}$$

Dit is de **Henderson-Hasselbalchvergelijking**.

Bij een bepaalde pH in de titratiekromme van glycine is de gemiddelde lading van glycine gelijk aan 0. Deze pH noemt men het iso-elektrische punt, pI. Bij deze pH hebben de meeste glycinemoleculen de zwitterionstructuur en er zijn zeer weinig moleculen met een pluslading en met een minlading (evenveel van beide). De Henderson-Hasselbalchvergelijking gaat voor beide ioniserende groepen op; dat wil zeggen dat, als  $\text{pH} = \text{pI}$

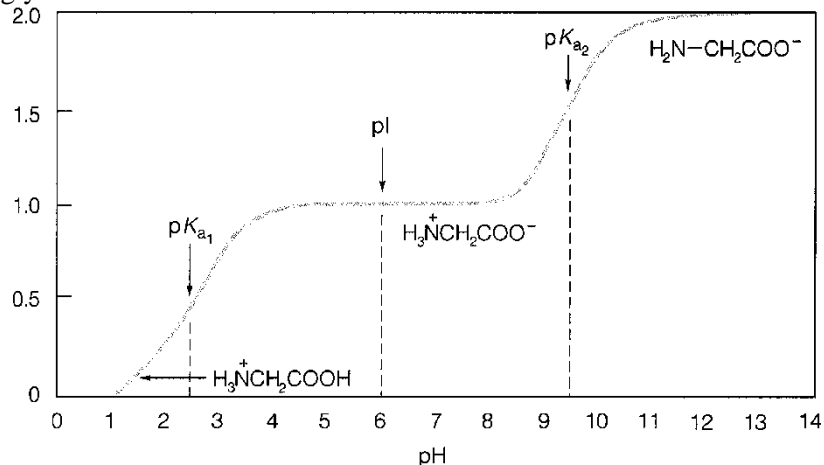
$$\text{pI} = \text{p}K_{\text{COOH}} + \log \frac{[\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-]}{[\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COOH}]} \quad \text{en} \quad \text{pI} = \text{p}K_{+\text{NH}_3} + \log \frac{[\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^-]}{[\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-]}$$

Merk op dat onder het logteken in beide gevallen [geconjugeerde base]/[zuur] staat. Optellen van beide vergelijkingen (de som van twee logaritmen is gelijk aan de log van het product) levert:

$$2\text{pI} = \text{p}K_{\text{COOH}} + \text{p}K_{+\text{NH}_3} + \log \frac{[\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^-]}{[\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COOH}]}$$

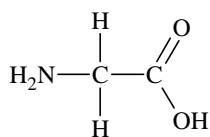
Bij pI geldt ook:  $[\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COOH}]$ . De logterm is dan 0 en dus:

$\text{pI} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{\text{COOH}} + \text{p}K_{+\text{NH}_3})$ . Het iso-elektrisch punt is dus het gemiddelde van de twee  $\text{p}K_z$ -waarden.

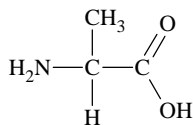


## 4.1.2. Indeling van de aminozuren

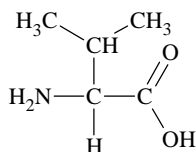
### alifatische aminozuren



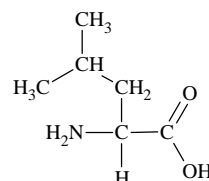
glycine (Gly) G 6,06



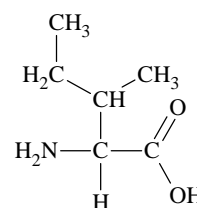
alanine (Ala) A 6,11



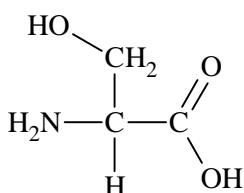
valine (Val) V 6,00  
leucine (Leu) L 6,04



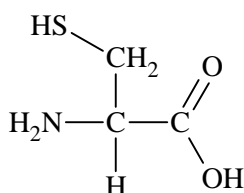
isoleucine (Ile) I 6,04



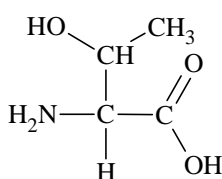
### aminozuren met hydroxyl- of zwavelhoudende zijketen



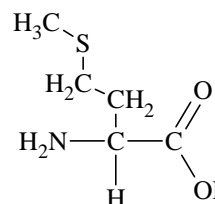
serine (Ser) S 5,68



cysteine (Cys) C 5,02

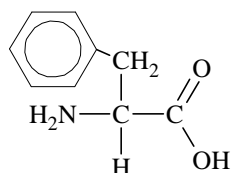


threonine (Thr) T 5,60

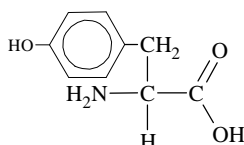


methionine (Met) M 5,74

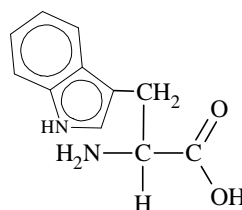
### aromatische aminozuren



fenylalanine (Phe) F 5,91

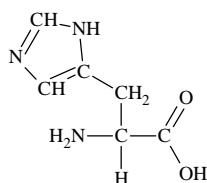


tyrosine (Tyr) Y 5,63

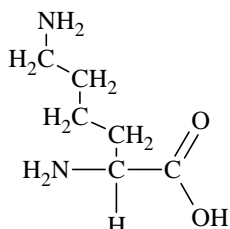


tryptofaan (Trp) W 5,88

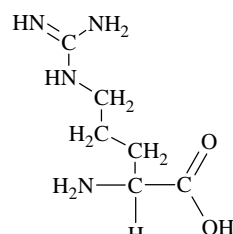
### basische aminozuren



histidine (His) H 7,64

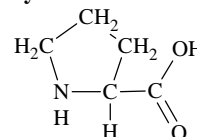


lysine (Lys) K 9,47



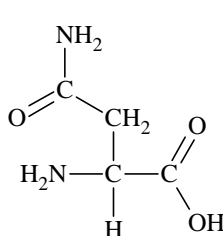
arginine (Arg) R 10,76

### cyclisch aminozuur

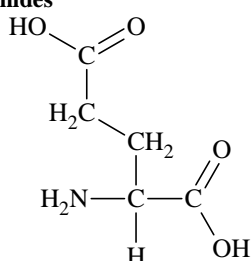


proline (Pro) P 6,30

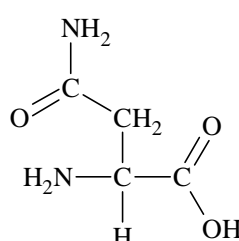
### zure aminozuren en hun amides



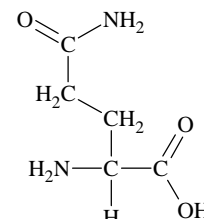
asparaginezuur (Asp) D 2,98



glutaminezuur (Glu) E 3,08



asparagine (Asn) N 5,41



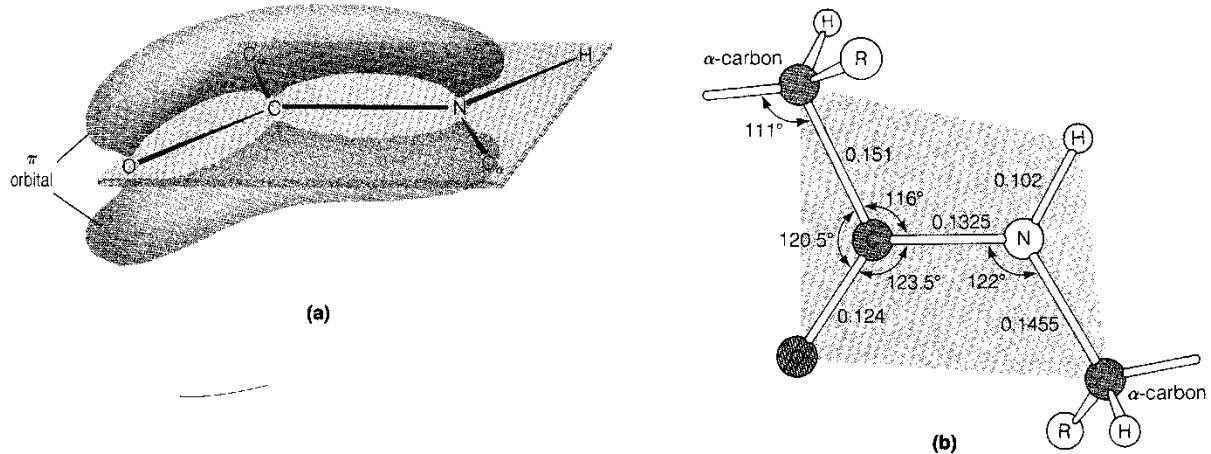
glutamine (Gln) Q 5,65

Er zijn dus 6 soorten aminozuren:

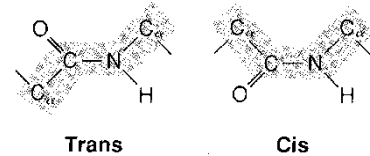
alifatisch	Gly, Ala, Val, Leu, en Ile	cyclisch = iminozuur	Pro
OH- of S-bevattend	Ser, Cys, Thr, en Met	basisch	His, Lys, en Arg
aromatisch	Phe, Tyr, en Trp	zuur en de amides daarvan	Asp, Glu, Asn, en Gln

### 4.1.3. Peptidebinding en peptide

De COOH-groep van een aminozuur kan een condensatiereactie geven met de NH<sub>2</sub>-groep van een ander aminozuur, waarbij een CONH<sub>2</sub>-groep (amide of peptide) gevormd wordt. De ruimtelijke structuur van zo'n peptidebinding is:

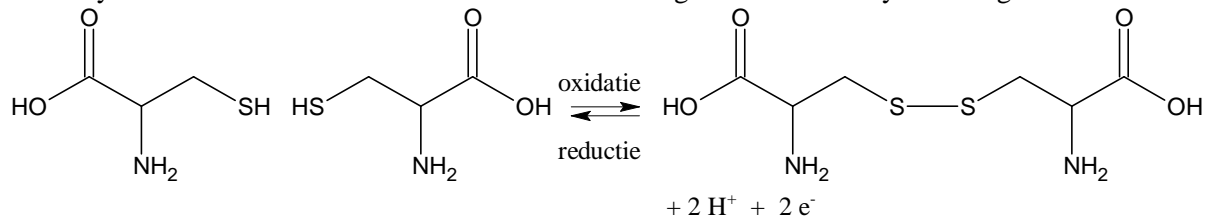


Zoals je ziet treedt er in de peptidebinding delocalisatie op: er is sprake van mesomerie. De C-N-binding is dus tamelijk star, waardoor *cis-trans*isomerie optreedt. Peptidebindingen in eiwitten zijn meestal *trans* omdat in de *cis*-conformatie de dikke R-groepen op naast elkaar gelegen  $\alpha$ -C's elkaar ruimtelijk hinderen. De belangrijkste uitzondering is de peptidebinding in de volgorde X-Pro. X stelt elk ander aminozuur voor. Hier heeft de *cis*-vorm de voorkeur.

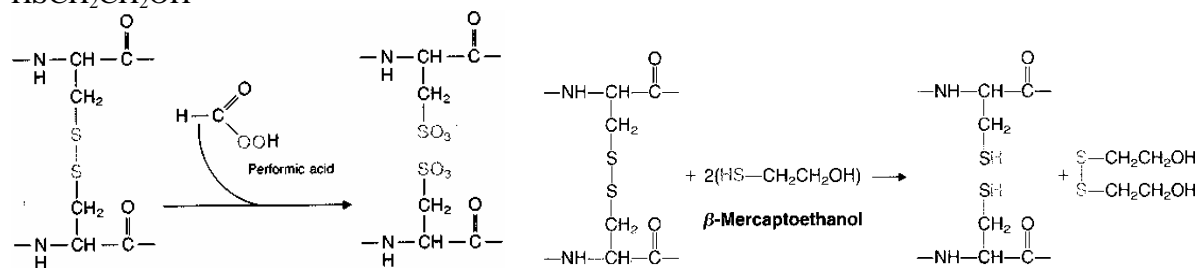


### 4.1.4. De zwavelbrug

Twee cysteinemoleculen kunnen m.b.v. een oxidator omgezet worden in cystine volgens:



Met zulke zwavelbruggen kunnen peptideketens aan elkaar gekoppeld worden. De eerste stap bij de bepaling van de volgorde van de aminozuren in een peptide (primaire structuur) is het breken van deze zwavelbinding met een oxidator, bijvoorbeeld met permierenzuur, HCOOOH of mercaptoethanol, HSCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH





## **5. Instrumentele Analyse**

**5**

**I  
n  
s  
t  
r  
u  
m  
e  
n  
t  
e  
l  
e  
A  
n  
a  
l  
y  
s  
e**





## 5.1. Instrumentele analyse

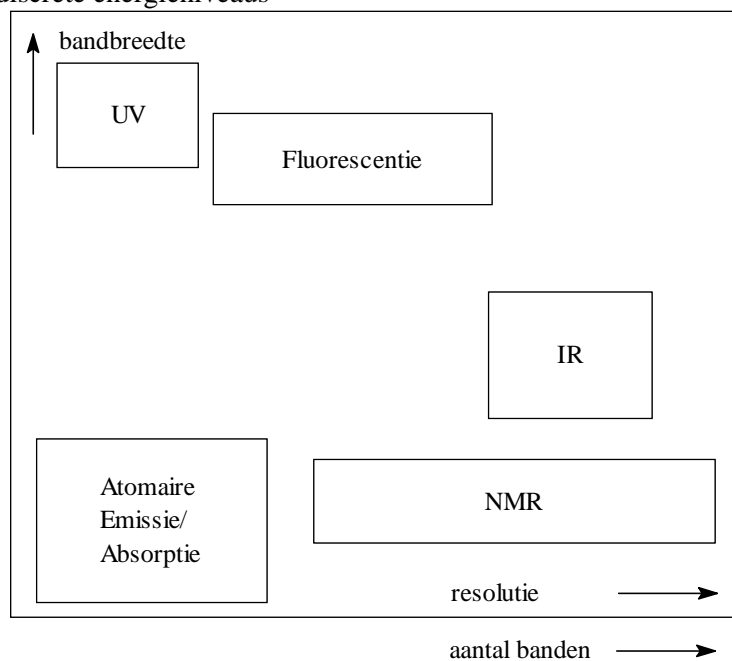
### 5.1.1. Spectrometrie, algemeen

#### interacties

- absorptie: transmissie  
reflectie
- fluorescentie
- emissie: vlam  
chemoluminescentie

#### toepassingen

- microscopie
- kwalitatieve analyse (bijv. vlammen)  
gekwantiseerd  
overgangen tussen discrete energieniveaus



figuur 43 Eigenschappen spectra bij verschillende technieken

- bandbreedte geeft aan hoe breed het golflengtegebied is van een bepaalde spectrometrische techniek.
- resolutie geeft het oplossend vermogen aan van de techniek. M.a.w. welke golflengteverschillen nog te onderscheiden zijn (figuur 43).

reproduceerbaar

- absorptie (golflengte, energie) voor de kwalitatieve analyse (interpretatie, gegevensbestanden)
- absorptie (intensiteit) voor de kwantitatieve analyse

“Spectroscopists do it with frequency and intensity”

## 5.1.2. Spectroscopische technieken en eenheden

Tabel 8 Overzicht spectroscopische technieken

$\lambda/m$	gebied	techniek	afkortingen in de spectroscopie
$10^0$	radio	NMR, NQR	AAS atomaire absorptie spectrometrie
$10^{-1}$			ESCA electron spectroscopy for chemical analysis
$10^{-2}$	MW	ESR	ESR electron spin resonance
$10^{-3}$			rotatie
$10^{-4}$	FIR	vibratie	FIR far infra red
$10^{-5}$			MW micro wave
$10^{-6}$	NIR	AAS,UV/VIS,Raman	NIR near infra red
$10^{-7}$			NMR nuclear magnetic resonance
$10^{-8}$	VACUÛM	fluor- /fosforescentie	NQR nuclear quadrupole resonance
$10^{-9}$	UV	UPS	UPS ultraviolet photoelectron spectroscopy
$10^{-10}$			UV ultraviolet
$10^{-11}$	X-straal	XPS, ESCA	VIS visual
$10^{-12}$			XPS X-ray photoelectron spectroscopy (vgl. ESCA)
$10^{-13}$			Y-straal
			X-ray röntgenstraling
			Y-ray $\gamma$ -straling

### 5.1.2.1. Enkele veel gebruikte eenheden

De karakteristieke grootheden van elektromagnetische straling kunnen zeer uiteenlopende waarden aannemen (Tabel 9). Aangezien in de dagelijkse praktijk bij voorkeur gebruik gemaakt wordt van eenvoudige gehele getallen, worden er in de diverse gebieden van het elektromagnetische spectrum verschillende eenheden gebruikt:

*Golflengte:* dimensie: meter

De golflengte wordt uitgedrukt in onderdelen of veelvoud van de meter. Hiervoor worden voorvoegsels gebruikt.

1  $\mu\text{m}$  (1 micron) =  $10^{-6}$  m; gebruikt in de IR-spectroscopie.

1 nm (1 nanometer) =  $10^{-9}$  m; Gebruikt in de UV/Vis-spectroscopie.

Zeer kleine golflengten worden nog dikwijls uitgedrukt in de eenheid Ångström.  $1 \text{ \AA} = 10^{-10}$  m = 0,1 nm; gebruikt in röntgenspectroscopie.

*Frequentie:* dimensie: Hz ( $\text{s}^{-1}$ ); gebruikt in kernspinresonantie, gewoonlijk uitgedrukt in MHz.

*Golfgetal:* dimensie:  $\text{m}^{-1}$ ; meestal wordt gebruikt  $\text{cm}^{-1}$ ; gebruikt in IR-spectroscopie; de meest karakteristieke banden liggen tussen 4000 en  $500 \text{ cm}^{-1}$ .

*Energie:* In het SI-stelsel worden energieën uitgedrukt in Joules. Voor de energieën van fotonen levert dit zeer kleine getalwaarden op. Daarom worden in de spectrometrie andere eenheden gebruikt. Voor e.m. stralen met een zeer kleine golflengte wordt de elektronvolt als energiemaat gebruikt. Deze eenheid is gedefiniëerd als de energie van een elektron dat een potentiaalverschil van één Volt heeft doorlopen. Daar de lading van een elektron  $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$  Coulomb geldt  $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ CV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

In de kernspinresonantie worden de kwanta gekarakteriseerd door hun frequentie  $\nu$ , gewoonlijk uitgedrukt in MHz.

Voor het infrarode gebied wordt vaak het golfgetal  $\sigma$  als energiemaat gebruikt. De meest karakteristieke absorptiebanden in het IR-spectrum liggen tussen 4000 en  $500 \text{ cm}^{-1}$ .

In de literatuur worden verschillende eenheden door elkaar gebruikt. Zo wordt de energie van elektronen in atomen en moleculen dikwijls opgegeven in  $\text{cm}^{-1}$  ( $1,24 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1} \div 1 \text{ eV}$ , zie ook Formule 1)

Uit de spectrometrie blijkt dat de energiebijdragen ten gevolge van de elektronenbeweging, vibraties en rotaties en van elektron- en spinoriëntaties aan de totale energie van het molecuul gekwantiseerd zijn. Dit wordt adequaat beschreven met de kwantummechanica. De frequentie waarbij absorptie of emissie plaatsvindt wordt bepaald door het energieverschil tussen de betreffende energietoestanden  $E_0$  en  $E_1$ :

$$\Delta E = E_1 - E_0 = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = hc\sigma \quad \text{Formule 1}$$

Als gevolg van absorptie of emissie van straling vinden veranderingen in de moleculen plaats. In Tabel 9 is een indeling van het elektromagnetische spectrum gegeven. Hierin zijn vermeld: de golflengte, de frequentie, het golfgetal en de energie van de straling, alsmede de aard van de overgangen die door de betreffende straling worden veroorzaakt.

### 5.1.2.2. Indeling elektromagnetisch spectrum

Tabel 9 Indeling van het elektromagnetisch spectrum

$\lambda$ (m)	$\nu$ (Hz)	$\sigma$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$E$ (eV)	gebied	bijbehorend fysisch proces
$10^{-12}$	$3 \cdot 10^{20}$	$10^{10}$	$10^6$	$\gamma$ -stralen	
$10^{-10}$	$3 \cdot 10^{18}$	$10^8$	$10^4$	----- röntgenstralen	----- overgangen van binnenelektronen in atomen
$10^{-8}$	$3 \cdot 10^{16}$	$10^6$	$10^2$	----- vacuüm-UV/UV/zichtbaar	----- overgangen van valentie- en bindingselektronen
$10^{-6}$	$3 \cdot 10^{14}$	$10^4$	1	----- nabije IR, IR	----- vibraties in moleculen
$10^{-4}$	$3 \cdot 10^{12}$	$10^2$	$10^{-2}$	----- verre IR/microgolven	----- rotatie in moleculen
$10^{-2}$	$3 \cdot 10^{10}$	1	$10^{-4}$	----- micro-/radiogolven	----- instelling van elektronspin in magneetveld
1	$3 \cdot 10^8$	$10^{-2}$	$10^{-6}$	----- radiogolven	----- instelling van kernspin in magneetveld
$10^2$	$3 \cdot 10^6$	$10^{-4}$			

### 5.1.2.3. De wisselwerking van straling en materie

De energie van atomen en moleculen is gekwantiseerd, niet alle energiewaarden kunnen worden aangenomen, er is slechts een discrete serie mogelijk. De rotatie van een molecuul rondom zijn as kan niet met alle snelheden plaats vinden, er zijn slechts een aantal, van de aard en bouw van het molecuul afhankelijke waarden te realiseren voor de omwentelingssnelheden. Ook de vibratie van molecuulgedeelten t.o.v. elkaar en de beweging en positie van de elektronen zijn gekwantiseerd. De rotatie-energie, de vibratie-energie en de elektronenenergie hebben dus een reeks separate niveau's. Bij elk elektronenenergieniveau van een molecuul behoort een aantal vibratieniveau's, waarbij het energieverschil tussen deze vibratieniveau's 10 tot 100 maal kleiner is dan het energieverschil tussen twee opeenvolgende elektronenniveau's. Evenzo behoort bij elk vibratieniveau weer een aantal rotatieniveau's, waarvan het energieverschil 100 tot 1000 maal kleiner is dan die tussen twee opeenvolgende vibratieniveau's (zie figuur 44). Bij verandering in bijv. de rotatietoestand, die dus alleen sprongsgewijs kan optreden wordt energie opgenomen of afgegeven. Dit kan gebeuren door absorptie of emissie van straling, waarbij het energieverschil tussen de begin- en eindtoestand van het molecuul correspondeert met de energie van het geabsorbeerde of geëmitteerde kwant:

$$\Delta E_{\text{rotatie}} = h\nu \quad \text{Formule 2}$$

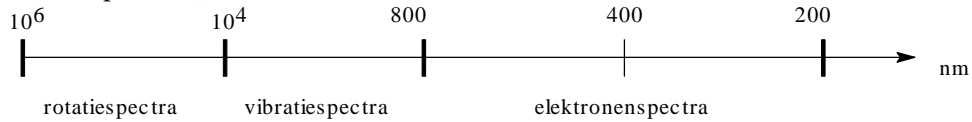
Het is dus mogelijk om door middel van het meten van de frequentie van de geabsorbeerde of geëmitteerde straling de energieverschillen tussen de verschillende rotatietoestanden te bepalen. Uiteraard kunnen we hetzelfde doen voor de vibratie- en elektronentoestanden.

Een grafisch verband tussen de intensiteit van de emissie of absorptie en de frequentie (of golflengte) van de straling duiden we aan met de term *spectrum* (figuur 52 geeft een voorbeeld van zo'n spectrum). De plaats van de lijnen of banden in het spectrum d.w.z. de frequenties waarbij absorptie of emissie optreedt, heeft iets te maken met de aard van de moleculen. De hoogte van de lijnen of banden

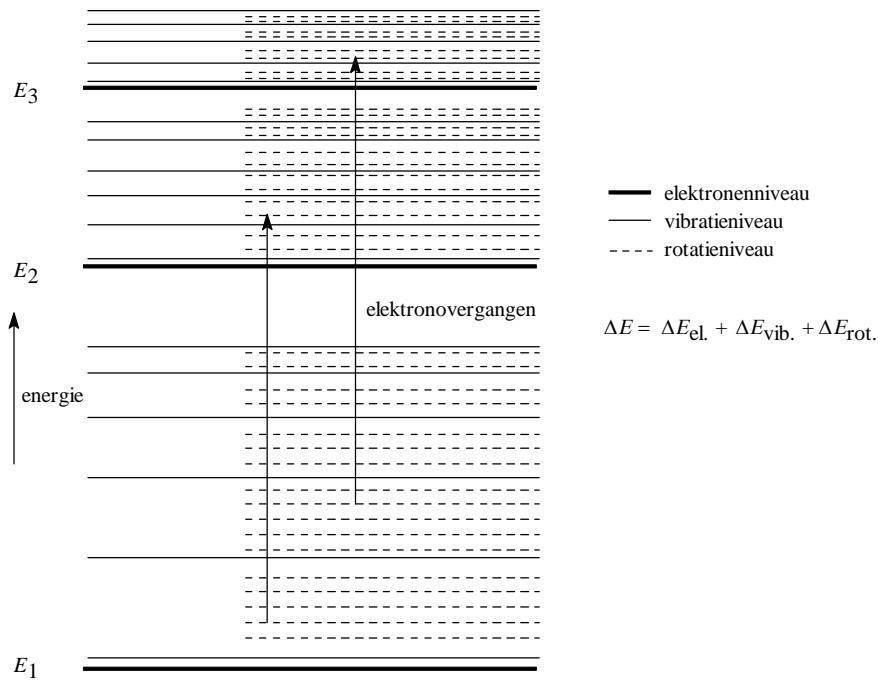
in het spectrum geeft aan in welke mate er absorptie of emissie optreedt. Dit houdt o.a. verband met het aantal moleculen dat aan de absorptie of emissie bijdraagt en hoe groot de bijdrage per verbinding is.

De spectra van moleculen bestaan in principe uit lijnen, die echter om allerlei redenen verbreed kunnen zijn. Deze verbreding is in het algemeen des te sterker naarmate de moleculen minder onafhankelijk zijn. Dit is bijv. het geval in de vloeibare en vaste fase of in oplossingen.

De rotatie-, vibratie- en elektronenspectra liggen resp. in het verre infrarode gebied, het infrarode gebied en het zichtbare/ultraviolette gebied. In figuur 44 zijn de bijbehorende golflengtegebieden aangegeven (niet op schaal).



figuur 44 Golflengtegebieden



figuur 45 Enkele energieniveau's van een molecuul

Daar de energieën gekwantiseerd zijn kunnen de elektronen-, de vibratie- en rotatie-energie slechts met bepaalde (discrete) hoeveelheden toe- of afnemen (figuur 45). Van de overgangen tussen de verschillende energieniveaus zijn er een aantal toegestaan, maar ook een aantal, op grond van theoretische verbodsregels, verboden.

Voor de overgangenergie  $\Delta E$  geldt:

$$\Delta E_{\text{tot}} = \Delta E_{\text{elektron}} + \Delta E_{\text{vibr}} + \Delta E_{\text{rot}}, \text{ waarin } \Delta E_{\text{elektron}} \gg \Delta E_{\text{vibr}} \gg \Delta E_{\text{rot}} \quad \text{Formule 3}$$

## 5.2. UV/VIS-spectrometrie

In de elektronenspectroscopie gaat het om overgangen tussen verschillende elektronentoestanden van de moleculen; de spectra liggen in het zichtbare en in het ultraviolette golflengtegebied. Als lichtbronnen worden vaak een wolframbandlamp en een waterstoflamp gebruikt. Daar glas ultraviolette straling absorbeert is het noodzakelijk bij metingen in het ultraviolette gebied een prisma en cuvetten van kwarts te gebruiken. De detector is een fotomultiplicator.

De elektronenspectra van moleculen bestaan in het algemeen uit banden (figuur 46). Dit moet worden toegeschreven aan de vibratie- en rotatieovergangen die tegelijk met de elektronenovergangen optreden (zie figuur 45).

### 5.2.1. De mogelijke elektronenovergangen in een molecuul

In een molecuul kunnen de valentie-elektronen in de volgende groepen ingedeeld worden:

- $\sigma$  (sigma) elektronen, betrokken bij alle covalente bindingen.
- n-elektronen, de zgn. niet-bindende (non-bonding) elektronen in bijv. zuurstof-, stikstof- en zwavelatomen.
- $\pi$ -elektronen, welke deel uitmaken van dubbele en drievoudige bindingen (o.a. in alkenen, alkyne) en van bindingen in aromaten.

Voor een elektronenovergang geldt dat de overgang van  $\sigma$ - en  $\pi$ -elektronen van grond- naar aangeslagen toestand gepaard gaat met verzwakking van het bindend karakter. De banen waarin zich de aangeslagen elektronen bevinden worden wel aangeduid als antibindende (antibonding) orbitals. Een aangeslagen toestand wordt met een \* aangegeven.

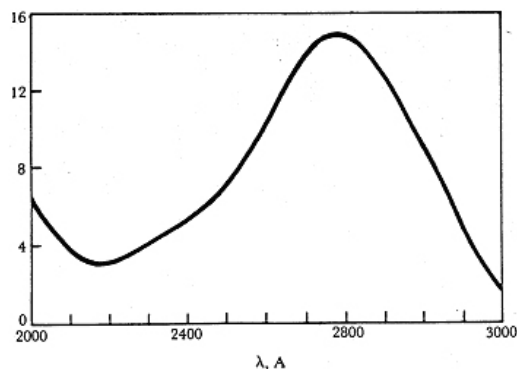
De overgang  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  kost veel energie; alle elektronen maken deel uit van een enkelvoudige binding. Alleen straling van zeer korte golflengte kan zo'n overgang bewerkstelligen. Bij alkanen bijvoorbeeld liggen de eerste banden in het verre UV bij circa 160 nm. Het zal duidelijk zijn dat verzadigde koolwaterstoffen in het nabije UV transparant zijn.

De  $\pi \rightarrow \pi^*$  overgang ligt meestal in het nabije UV en treedt alleen op als er dubbele of drievoudige bindingen in het molecuul zitten. De bindingsenergie van een C-C binding is  $-346 \text{ kJ mol}^{-1}$ , van een C=C binding  $-596 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Het is duidelijk dat de binding door de  $\pi$ -elektronen niet zo sterk is als die van de  $\sigma$ -elektronen. Dit betekent dat de verbindingen met een dubbele binding bij geringere energie, dus grotere golflengte zullen absorberen. In overeenstemming hiermee vinden we dat de eerste band van etheen (180 nm) in vergelijking met die in ethaan (160 nm) naar het zichtbare gebied is verschoven.

Indien twee dubbele bindingen gescheiden worden door één enkele binding spreken we van geconjugeerde dubbele bindingen. Door de interactie van deze bindingen – meer bewegingsvrijheid, grotere delocalisatie voor de  $\pi$ -elektronen – wordt  $\Delta E$  voor  $\pi \rightarrow \pi^*$  kleiner en de absorptie verschuift naar grotere golflengte. Dit effect is duidelijk te zien in Tabel 10. Al deze overgangen, uitgezonderd bij ethaan, zijn afkomstig van de  $\pi$ -elektronen.

Tabel 10 Effect van conjugatie

molecuul	ligging van elektronenband in nm
ethaan	160
etheen	180
butadiëen	210
benzeen	250
naftaleen	320
anthraceen	360



figuur 46 Het UV-spectrum van aceton



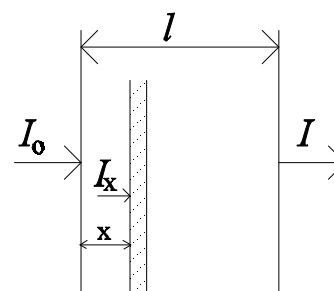
Tabel 11 Elektronovergangen in eenvoudige organische moleculen

verbinding	$\lambda_{\max}, \text{\AA}$	$\epsilon_{\max}$	oplosmiddel
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$	2800	15	cyclohexaan
	1900	1100	
	1560	sterk	
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	1620	10000	damp
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	2170	20900	hexaan
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	2270	22500	hexaan
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	1850	20000	alcohol
$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$	1865	450	cyclohexaan
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}(\text{CH}_3)$	3240	24	alcohol
	2190	3600	
$\text{CH}_4$	1219	sterk	damp
$\text{CH}_3-\text{CH}_3$	1350	sterk	damp
$\text{CH}_3-\text{Cl}$	1725	zwak	damp
$\text{CH}_3-\text{Br}$	2040	200	damp
$\text{CH}_3-\text{I}$	2575	365	pentaan
$\text{CH}_3-\text{O}-\text{H}$	1835	150	damp
$\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$	1838	2520	damp
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	2273	900	damp

figuur 47 Lambert-Beer

### 5.2.2. Wet van Lambert-Beer

Uit de straling die een stof absorbeert kunnen we gegevens verkrijgen over de aard en de hoeveelheid van de aanwezige stof. De intensiteit van een stralingsbundel zal bij het passeren van de stof in het algemeen verminderen, zelfs na verrekenen van de stralingsverliezen door reflectie of verstrooiing. Een gedeelte van de energie van de invallende straling wordt geabsorbeerd. De golflengte verandert bij het absorptieverschijnsel niet, slechts de intensiteit neemt af; hiervoor geldt de wet van Lambert-Beer. De wet van Lambert-Beer kan eenvoudig worden afgeleid uit de empirische wetten geformuleerd door resp. Lambert en Beer.



Wet van Lambert: de fractie van het opvallende licht dat geabsorbeerd wordt, is onafhankelijk van de intensiteit van het opvallende licht.

Wet van Beer: de absorptie is recht evenredig met het aantal absorberende moleculen.

We beschouwen nu een cuvet met optische weglengte  $l$  (cm) gevuld met de monsteroplossing, waarop loodrecht een lichtbundel valt met intensiteit  $I_0$  (figuur 47)

De afname van de lichtintensiteit  $-dI_x$  ter plaatse van een dun laagje  $dx$  in de cuvet op een afstand  $x$  van de voorzijde zal evenredig zijn met de lichtintensiteit van de opvallende straling  $I_x$ , met  $dx$  en met de concentratie  $c$  van de absorberende stof zodat

$$-dI_x = kI_x c dx \quad \text{of} \quad -\frac{dI_x}{I_x} = k c dx \quad \text{Formule 4}$$

$k$  is een constante, die afhangt van de absorberende stof en de golflengte van de straling.

Integratie over de totale weglengte  $l$  en tussen de grenswaarden  $I_0$  ( $x = 0$ ) en  $I$  ( $x = l$ ), de intensiteit van resp. de in- en uittredende bundel, geeft

$$I = I_0 e^{-kcl} = I_0 10^{-0,4343kcl} = I_0 10^{-\epsilon cl} \quad \text{Formule 5}$$

Hierin is  $\epsilon$  de molaire extinctiecoëfficiënt, die de dimensie van  $\text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$  heeft als  $c$  wordt uitgedrukt in  $\text{mol L}^{-1}$  en  $l$  in cm.

Per definitie geldt:

$$E = -10 \log \frac{I}{I_0} = -10 \log T \quad \text{Formule 6}$$

Hierin is  $T = \frac{I}{I_0}$  de transmissie met waarden van 0–1 of van 0–100 (in procenten);  $E$  is de extinctie.

De meest gebruikelijke vorm van de wet van Lambert-Beer wordt dan:  $E = \epsilon cl$

De extinctie  $E$  (in de Engelse literatuur aangeduid met  $A$  van absorbance) is dus recht evenredig met de concentratie. Voor de kwantitatieve analyse is dit een voordeel, omdat ijklijnen lineair zullen zijn. De detectoren reageren echter in eerste instantie op de lichtintensiteit  $I$  en leveren derhalve de transmissie. Strikt genomen geldt voor  $c$  de concentratie van de absorberende moleculen in de grondtoestand. Daar bij kamertemperatuur hogere elektronenniveaus nauwelijks bezet zijn mag voor  $c$  de totale concentratie genomen worden.

De molaire extinctiecoëfficiënt  $\epsilon$  bepaalt de mate van absorptie; deze grootte is gekoppeld aan de overgangswaarschijnlijkheid van de beschouwde elektronenovergang. In de praktijk zijn de getalwaarden voor  $\epsilon$ :  $10 - 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Lage  $\epsilon$ -waarden komen voor bij 'verboden' overgangen. De wet van Lambert-Beer geldt alleen exact als aan de volgende twee voorwaarden is voldaan:

- de gebruikte straling moet monochromatisch zijn
- er mag geen interactie zijn tussen de opgeloste moleculen.

Aan geen van beide voorwaarden kan geheel worden voldaan. Niettemin is het in zeer veel gevallen mogelijk (althans in het UV en zichtbare deel van het elektromagnetische spectrum) de gebruikte straling zó monochromatisch en de gebruikte oplossing zó verdund te maken dat geen waarneembare afwijkingen optreden. Overigens kunnen in de gevallen dat wél waarneembare afwijkingen optreden juist uit die afwijkingen van de wet van Lambert-Beer vaak conclusies getrokken worden met name betreffende interactieverschijnselen tussen de opgeloste moleculen.

### 5.2.2.1. *Eén-component analyse, colorimetrisch*

De concentratie van de verbinding in oplossing kunnen we bepalen door gebruik te maken van de wet van Lambert-Beer. We moeten bij een bepaalde golflengte de extinctie van de oplossing meten. De moleculaire extinctiecoëfficiënt van de verbinding moet bij diezelfde golflengte en in hetzelfde oplosmiddel bekend zijn. De concentratie is dan te berekenen.

Deze rekenmethode is alleen dan gerechtvaardigd als we er zeker van zijn dat de wet van Lambert-Beer bij de te bepalen concentratie geldig is. Dit kunnen we nagaan door de oplossing te verdunnen en te controleren of de extinctie evenredig aan de concentratie is afgenomen.

### 5.2.2.2. *Multi-component analyse*

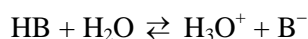
Bij de kwantitatieve analyse van een mengsel van  $N$  componenten maken we gebruik van het feit dat de wet van Lambert-Beer een additiviteitswet is:

$$E = \epsilon_1 c_1 l + \epsilon_2 c_2 l + \epsilon_3 c_3 l + \dots + \epsilon_N c_N l \quad \text{Formule 7}$$

Als er  $N$  componenten zijn, dus  $N$  onbekende concentraties, dan moeten we de extinctie van het mengsel bij  $N$  golflengten bepalen. Dan hebben we  $N$  vergelijkingen met  $N$  onbekende concentraties, die met een computer zijn op te lossen, als tenminste de moleculaire extinctiecoëfficiënten van de  $N$  onbekende verbindingen bij de  $N$  gebruikte golflengten bekend zijn.

### 5.2.2.3. *Bepaling dissociatieconstanten van zuren en basen*

De dissociatie van een zuur in water kan worden geschreven als



De evenwichtsconstante in verdunde oplossingen is gelijk aan:

$$K_z = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{B}^-]}{[\text{HB}]}; \text{ hieruit volgt dat } \text{p}K_z = \text{pH} + \log \frac{[\text{HB}]}{[\text{B}^-]} \quad \text{Formule 8}$$

Om de  $\text{p}K_z$  te kunnen berekenen moeten we drie spectra (Figuur 48) opnemen, en wel:

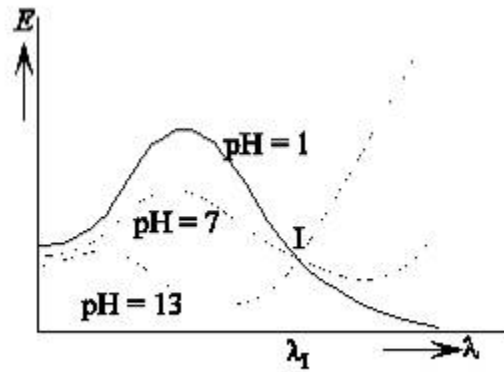
- Spectrum 1 van een oplossing van het zuur in een buffer van bekende pH (deze pH waarde moet niet te veel verschillen van de  $\text{p}K_z$ ).
- Spectrum 2 van een oplossing waarvan de pH zo veel kleiner is dan de  $\text{p}K_z$ , dat in de oplossing vrijwel uitsluitend HB aanwezig is.
- Spectrum 3 van een oplossing waarvan de pH zo veel groter is dan de  $\text{p}K_z$ , dat in de oplossing vrijwel uitsluitend  $\text{B}^-$  aanwezig is.



Uit de spectra 2 en 3 bij pH = 1 en pH = 13 (fig 70) kunnen we de molaire extinctiecoëfficiënten bepalen van het zuur (HB) en de geconjugeerde base (B<sup>-</sup>), bij twee golflengten, die niet willekeurig zijn te kiezen; het zijn de golflengten in de absorptiemaxima van HB resp. B<sup>-</sup>. Bij dezelfde twee golflengten bepalen we de extincties van oplossing waarin zowel HB als B<sup>-</sup> aanwezig zijn (spectrum 1). Met behulp van de wet van Lambert-Beer voor een mengsel kunnen we nu uit twee vergelijkingen de twee onbekenden, namelijk de concentraties van HB en van B<sup>-</sup> in deze oplossing, berekenen. De logaritme van het quotiënt van deze twee concentraties opgeteld bij de pH van de oplossing levert de waarde van pK<sub>a</sub>. Het spreekt vanzelf dat de hier besproken methode alleen toepasbaar is als de verbinding in het ultraviolette of zichtbare gebied een absorptie vertoont en als de absorptie van zuur en geconjugeerde base van elkaar verschillen, zodat

$$E = \varepsilon_{\text{HIn}} cl + (\varepsilon_{\text{In}^-} - \varepsilon_{\text{HIn}}) \alpha cl \quad \text{Formule 9}$$

Wanneer  $\varepsilon_{\text{In}^-} = \varepsilon_{\text{HIn}}$  gaat Formule 11 over in  $E = \varepsilon_{\text{HIn}} cl$



Figuur 48 Absorptiespectra van HIn

## 5.3. NMR-spectrometrie

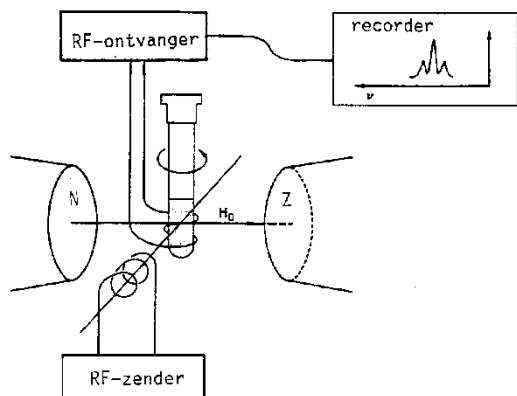
### 5.3.1. Inleiding

Protonen en neutronen draaien om een inwendige as (spin). Omdat een proton (waterstofkern) een (positieve) lading heeft, veroorzaakt deze spin een magnetisch moment langs deze as; dat wil zeggen dat een waterstofatoom zich gedraagt als een klein magneetje. Deze eigenschap werd door Pauli in 1924 gepostuleerd. Pas in 1946 echter waren Bloch in Stanford en Purcell in Harvard onafhankelijk van elkaar in staat deze eigenschap experimenteel te bewijzen. Niet alleen waterstof, maar alle kernen met een oneven aantal kerndeeltjes (neutronen en protonen) hebben een magnetisch moment (Tabel 12).

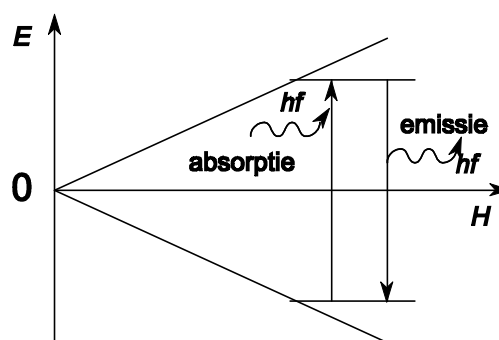
Tabel 12 Magnetisch moment van kernen

kern	voorkomen %	protonen	neutronen	magnetisch
$^1\text{H}$	99,984	↑		ja
$^2\text{H}$	0,016	↑	↑	ja
$^4\text{He}$	100	↑↓	↑↓	nee
$^{10}\text{B}$	19,61	2↑↓+↑	2↑↓+↑	ja
$^{11}\text{B}$	80,39	2↑↓+↑	3↑↓	ja
$^{12}\text{C}$	98,89	3↑↓	3↑↓	nee
$^{13}\text{C}$	1,11	3↑↓	3↑↓+↑	ja
$^{14}\text{N}$	99,64	3↑↓+↑	3↑↓+↑	ja
$^{15}\text{N}$	0,36	3↑↓+↑	4↑↓	ja
$^{16}\text{O}$	99,76	4↑↓	4↑↓	nee
$^{19}\text{F}$	100	4↑↓+↑	5↑↓	ja
$^{31}\text{P}$	100	7↑↓+↑	8↑↓	ja
$^{32}\text{S}$	95,06	8↑↓	8↑↓	nee

De atoomsoorten waterstof en koolstof komen het meest voor in organische moleculen. Omdat het belangrijkste koolstofatoom niet magnetisch is, beperken we onze aandacht tot het magnetisch gedrag van de waterstofkernen.



figuur 49 Schema van een NMR spectrometer



figuur 50 Resonantie vs veldsterkte

Het 'protonmagneetje' kan in een uitwendig magnetisch veld maar twee oriëntaties (figuur 50) hebben: gericht met het uitwendige veld mee (stabiële toestand) of er tegen in (onstabiële toestand). In een NMR apparaat wordt een monster (dat waterstof bevat) bestraald met elektromagnetische straling van een (radio)frequentie die overeenkomt met het energieverval tussen deze twee toestanden (figuur 49).

### 5.3.2. Chemische verschuiving

Niet alle waterstofatomen absorberen straling van exact dezelfde frequentie. Dat komt omdat het proton een effectief magnetisch veld  $H$  voelt. En dit effectieve magneetveld is niet exact gelijk aan het uitwendige veld  $H_0$ . De effectieve veldsterkte die een proton voelt hangt af van zijn omgeving, onder meer van de elektronendichtheid bij het proton en de aanwezigheid van andere protonen in de directe omgeving. Bij een gegeven radiofrequentie absorberen alle protonen bij *dezelfde effectieve* veldsterkte, maar ze absorberen bij *verschillende aangelegde* veldsterkte.

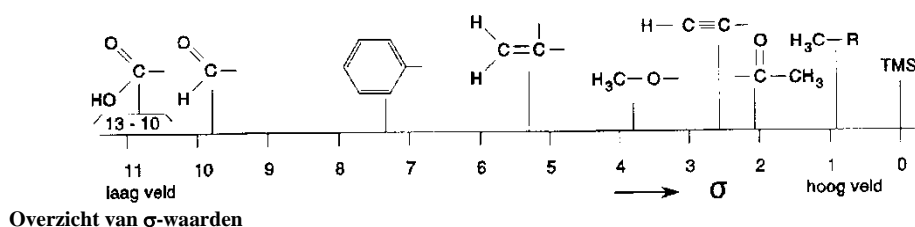
Als een molecuul in een magnetisch veld geplaatst wordt –zoals bij het maken van een NMR-spectrum– gaan zijn elektronen rondcirkelen en deze veroorzaken een geïnduceerd magnetisch veld. Als het geïnduceerde magnetische veld is gericht tegen het aangelegde veld (dit is het geval als de elektronen om het proton zelf cirkelen) wordt de effectieve veldsterkte kleiner. Men zegt in dat geval dat het proton wordt afgeschermd (shielded); het absorbeert dan bij een sterker aangelegd veld (hoger veld). Cirkelen van (vooral  $\pi$ -)elektronen rond kernen in de buurt veroorzaakt (afhankelijk van de oriëntatie van deze  $\pi$ -elektronen ten opzichte van de H-kernen) een versterking (deshielding; bijvoorbeeld bij benzeenringen) of een verzwakking (shielding; bijvoorbeeld bij ethyn) van de effectieve veldsterkte. Hierdoor verschuift de absorptie naar een respectievelijk lager en hoger veld. De chemische verschuiving  $\sigma$  wordt gedefinieerd in ppm –miljoenste delen van het aangelegde veld  $H_0$  (vaak 60 MHz).

$$\sigma = \frac{\text{waargenomen verschuiving (Hz)} \cdot 10^6}{60 \cdot 10^6 \text{ Hz}}$$

Als referentie neemt men tetramethylsilaan  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$  met  $\sigma = 0,0$ . Vanwege de geringe elektronegativiteit van silicium is de afscherming van zijn protonen groter dan in de meeste andere moleculen: een grotere \* betekent dus een grotere verschuiving naar laag veld. Meestal ligt  $\sigma$  tussen 0 en 10.

**Voorbeeld 1:** Protonen in een methylgroep hebben een kleinere chemische verschuiving dan protonen in een fenylgroep; de elektronen in een methylgroep (met enkelvoudige bindingen) rond de H-kernen zelf schermen af (maar minder dan bij TMS), terwijl de  $\pi$ -elektronen in de fenylgroep (met dubbele bindingen) rond de kernen in de buurt het effectief magnetisch veld juist versterken.

figuur 51



**Voorbeeld 2:** Doordat zuurstof elektronegatiever is dan koolstof zal de elektronendichtheid van het proton in -OH bindingen kleiner zijn dan van een proton in C-H-bindingen. Het proton in C-H-bindingen wordt daardoor meer afgeschermd van het magneetveld en zal bij een hoger veld energie opnemen (resoneren) dan het -OH proton.

Tabel 13 Karakteristieke waarden van de chemische verschuiving  $\sigma$

karakteristieke  $\sigma$ - (chemische verschuiving) waarden  
(verdunde oplossing in chloroform)

soort proton <sup>a</sup>	chemische verschuiving <sup>b</sup> ppm	Hz <sup>c</sup>	soort proton <sup>a</sup>	chemische verschuiving <sup>b</sup> ppm	Hz <sup>c</sup>
R-CH <sub>3</sub>	0,9	54	RCO-CH <sub>3</sub>	2,3	126
R-CH <sub>2</sub> -R	1,3	78	R-CH <sub>2</sub> -Cl	3,7	220
R <sub>3</sub> CH	2,0	120	R-CH <sub>2</sub> -Br	3,5	210
R <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>	≈5,0	300	R-CH <sub>2</sub> -I	3,2	190
R <sub>2</sub> C=CHR	≈5,3	320	R-CH(-Cl) <sub>2</sub> <sup>d</sup>	5,8	350
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -H	7,3	440	R-O-CH <sub>3</sub>	3,8	220
RC≡CH	2,5	150	(R-O) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> <sup>d</sup>	5,3	320
R <sub>2</sub> C=CRCH <sub>3</sub>	≈1,8	108	RCO-H	9,7	580
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>3</sub>	2,3	140	R-O-H	≈5 <sup>e</sup>	300 <sup>e</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -OH	≈7 <sup>e</sup>	420 <sup>e</sup>	RCO-OH	≈11 <sup>e</sup>	660 <sup>e</sup>

- <sup>a</sup> Het proton dat resonanceert is dik aangegeven. Groep R is een verzadigde koolwaterstofketen.
- <sup>b</sup> Ten opzichte van tetramethylsilaan (= 0,00 ppm).
- <sup>c</sup> Spectrometerfrequentie is 60 MHz.
- <sup>d</sup> Merk op dat de verschuiving veroorzaakt door twee chlooratomen of twee RO-groepen weliswaar groter is dan die van één atoom of atoomgroep, maar zeker niet tweemaal zo groot.
- <sup>e</sup> Afhankelijk van het oplosmiddel, de concentratie en de temperatuur.

Binnen een groep (bijvoorbeeld een methylgroep) zijn de protonen equivalent. Ze hebben dan ook dezelfde chemische verschuiving. Het aantal signalen geeft aan hoeveel verschillende ‘soorten’ protonen er zijn. De positie van de signalen geeft informatie over de elektronenomgeving van elk soort proton. Ethanol heeft drie verschillende soorten protonen: die van de CH<sub>3</sub>-, de CH<sub>2</sub>- en de OH-groep. Dit geeft drie lijnen in het NMR spectrum van ethanol.

Belangrijk: de exacte positie is afhankelijk van de aard van de buuratomen!

### 5.3.3. Spin-spinkoppeling

Bij NMR-instrumenten met een hoog oplossend vermogen blijken de pieken fijnstructuur te vertonen. Dit wordt veroorzaakt doordat het effectieve veld van kern A beïnvloed wordt door de spins van naburige kernen B. Een verschil in spinoriëntatie veroorzaakt een klein verschil in effectieve veldsterkte en dus ook in de positie van het signaal. Het effectieve veld dat een proton ‘voelt’ wordt groter en kleiner door het magnetische veld dat door de omringende protonen wordt veroorzaakt (Tabel 14). De opsplitsing van een signaal in meerdere pieken zegt iets over de omgeving van een proton met betrekking tot andere naburige protonen. Het patroon van een piek geeft informatie over het *aantal buurkernen*.

Zo blijkt in het NMR-spectrum van ethanol bij toenemend oplossend vermogen de CH<sub>3</sub>-lijn en de CH<sub>2</sub> lijn een fijnere structuur te bezitten. De CH<sub>3</sub>-lijn vormt een triplet en de CH<sub>2</sub>-lijn een kwartet. Dit effect staat bekend als spin-spin koppeling. Het OH-proton laat geen meervoudige lijn zien omdat het zeer snel uitwisselt met het oplosmiddel.

Tabel 14 Multipliciteit ten gevolge van spin-spinkoppeling

totale spin	CH <sub>2</sub> -protonen	totale spin	CH <sub>3</sub> -protonen
+1	↑↑	+3/2	↑↑↑
0	↑↓ ↓↑	+1/2	↑↑↑ ↑↓ ↓↑↑
-1	↓↓	-1/2	↑↓↓ ↓↑ ↓↓↑
		-3/2	↓↓↓

### 5.3.4. Piekoppervlak

De intensiteit van de signalen geeft aan hoeveel protonen van elk soort (equivalente protonen) er zijn. Het oppervlak van een piek is evenredig met het aantal equivalente protonen.

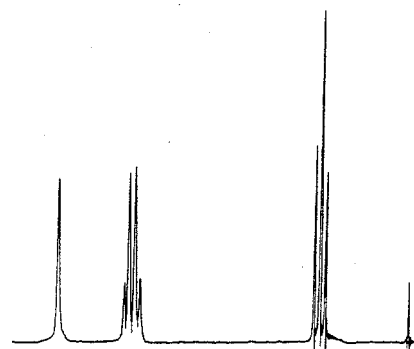
Equivalente protonen zijn protonen met dezelfde chemische omgeving; als je in elk van twee moleculen van een stof in gedachte een willekeurig proton vervangt door een ander atoom Z en je krijgt daarbij hetzelfde product (of een enantiomeer), dan was er sprake van equivalente protonen.

Door de *verhouding* van de integralen te bepalen is ook de *verhouding* van de aantallen equivalente protonen te bepalen. Als het totale aantal protonen bekend is (bijvoorbeeld via massaspectrometrie), dan kunnen de absolute aantallen berekend worden.

Bovenstaande leidt tot het bijgaande piekenpatroon bij ethanol.

Elk proton in CH<sub>2</sub> ‘voelt’ vier verschillende spinrangschikkingen van CH<sub>3</sub> en elk proton in CH<sub>3</sub> ‘voelt’ drie verschillende spinrangschikkingen van CH<sub>2</sub>.

De piekhoogten verhouden zich volgens een binomiale verdeling. Dit geeft het volgende opsplitsingsschema.



figuur 52 NMR-spectrum van ethanol

verhouding piekhoogten	aantal buren		
1	0		
1 1	1		
1 2 1	2	1:3:3:1	1:2:1
1 3 3 1	3	-OH -CH <sub>2</sub>	-CH <sub>3</sub> TMS
1 4 6 4 1	4	laag veld	hoog veld
1 5 10 10 5 1	5		

—————→

### Samengevat:

- Een set van n equivalente protonen splitst een NMR signaal op in een n+1 multiplet
- Equivalente atomen splitsen zelf niet op
- Bij *paren* multipletten (die horen bij naast elkaar gelegen -vicinale- waterstofkernen) zijn de binnenste pieken - de pieken dicht bij het andere, gekoppelde multiplet- groter dan de buitenste.
- De patronen kunnen veranderen met de meetcondities: bij hogere temperatuur kunnen bijvoorbeeld door opheffen van beperkte draaibaarheid H-kernen equivalent worden.

### 5.3.5. Kernspinresonantie van <sup>13</sup>C (<sup>13</sup>C-NMR)

NMR-spectroscopie is niet beperkt tot enkel protonen. Elk willekeurig element met een kernspin (<sup>13</sup>C, <sup>17</sup>O, <sup>19</sup>F, <sup>31</sup>P en vele anderen) geeft een NMR-signaal.

Koolstof-13 met een abundantie (natuurlijk voorkomen) van 1,1% heeft een kernspin  $I = \frac{1}{2}$  is voldoende aanwezig om met de moderne technologie van groot nut te zijn. Aangezien koolstof het centrale element in de organische chemie is, speelt <sup>13</sup>C-NMR een belangrijke rol in het bepalen van de structuur van onbekende organische moleculen en de studie van organische reacties en processen.

De achterliggende idee en theorie van <sup>13</sup>C-NMR is het zelfde als van <sup>1</sup>H-NMR, zodat het oplossen van de structuren van onbekende organische verbindingen geen problemen zal opleveren.

Met name verstrekt het <sup>13</sup>C-NMR-spectrum van een organische verbinding informatie betreffende:

- het aantal soorten koolstof in het molecuul
- de elektronische omgeving van de verschillende soorten koolstof
- het aantal 'buren' dat een koolstof heeft (opsplitsing)

Bij vergelijken van <sup>13</sup>C-NMR met <sup>1</sup>H-NMR zijn de belangrijkste verschillen in de spectra:

- Geen integralen (aantal koolstofatomen)
- Breed resonantiespectrum (0-200 ppm) van resonanties voor normale koolstofatomen (typisch breedte voor protonen: 1-10 ppm)

## 5.4. Massaspectrometrie

### 5.4.1. Principe

In de massaspectrometrie bombardeert men in hoog vacuüm organische moleculen met elektronen van gemiddelde energie. Men analyseert vervolgens de bij dit bombardement verkregen geladen brokstukken. De positieve ionen met lading  $z$  en massa  $m$  worden versneld door versnellingsplaten met een negatieve potentiaal  $V$ . Hierbij krijgen ze een kinetische energie  $E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} mv^2 = zV$  en worden in de analysator door middel van een magnetisch veld met veldsterkte  $H$  afgebogen volgens (centrifugale kracht is centripetale kracht):

$$\frac{mv^2}{r} = Hzv \Rightarrow v = \frac{Hzr}{m}$$

Zo worden de brokstukken gesorteerd naar hun massa-ladingverhouding:

$$\frac{m}{z} = \frac{H^2}{2V} r^2 \text{ en } r = \left( \frac{2V}{H^2} \cdot \frac{m}{z} \right)^{1/2}$$

De straal van de cirkelbaan is dus een functie van 'm over z'.

### 5.4.2. Doel

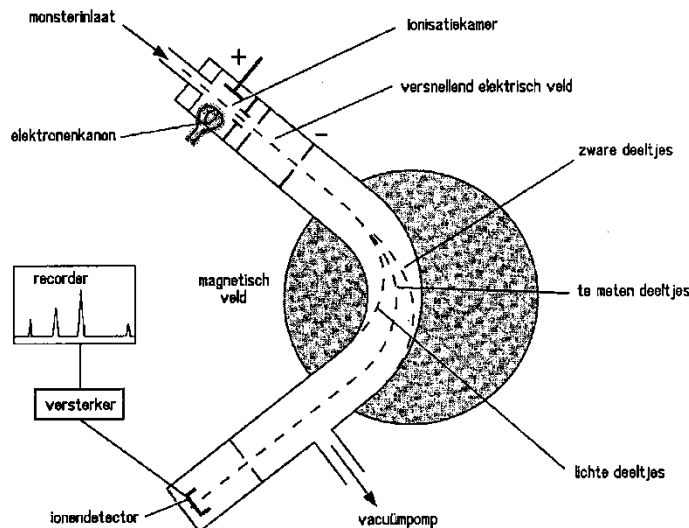
Het 'brokstukkenpatroon' is afhankelijk van de energie van de bombardementelektronen en dient als unieke 'vingerafdruk' van het onderzochte molecuul. De intense piek met de hoogste  $m/z$ -waarde (de 'parent' piek) is van bijzonder belang. Deze piek wordt veroorzaakt door het oorspronkelijke molecuul minus 99n elektron en geeft dus uiterst nauwkeurig de molecuulmassa ervan weer.

### 5.4.3. Apparatuur

In de massaspectrometer kan men de veldsterkte  $H$  en de versnelling  $V$  continu veranderen. Men scant de  $m/z$ -waarden.

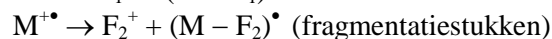
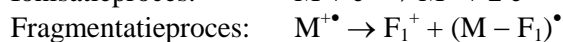
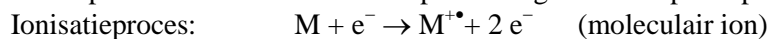
Men gebruikt in de praktijk vaak een combinatie van een scheidingsapparaat (meestal een gaschromatograaf) met een massaspectrometer: GC-MS.

figuur 53 Massaspectrometer



### 5.4.4. Massaspectrum, de chemie

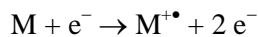
In de spectrometer vinden reacties plaats volgens een bepaald patroon:



Mesomerie speelt een belangrijke rol bij de stabiliteit van de fragmentatiestukken (de lading kan dan over een groter molecuulgedeelte worden verdeeld).

–Bij  $\pi$ -elektronensystemen kunnen meervoudig geladen ionen ontstaan. Hierdoor ontstaan ook pieken bij halve  $m/z$  waarden.–

### 5.4.4.1. Het ionisatieproces



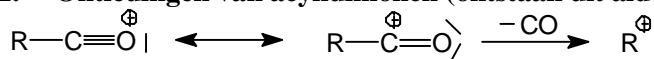
Ionisatievolgorde van elektronen: niet-bindende > meervoudige bindingen > enkele bindingen

### 5.4.4.2. Het fragmentatieproces

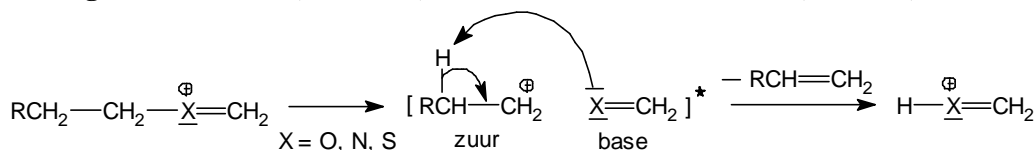
#### 1. primaire afbraakregels voor molecuulionen

a.	homolytische splitsing	
b.	heterolytische splitsing X = Cl, Br, I of een stabiel radicaal (R'O of R'S)	
c.	McLafferty omlegging (XYZ = –CHO, –COR, –COOH, –COOR, –CONH2, –CONR1R2, –NO2, –CN, –C6H5)	

#### 2. Ontledingen van acyliumionen (ontstaan uit aldehyden, ketonen, zuren, esters)



#### 3. Ontledingen van oxonium, iminium, etc. ionen (ontstaan uit ethers, aminen, etc.)



Tabel 15 Karakteristieke neutrale fragmenten, afgesplitst van molecuulion  $M^{+\bullet}$

$M^{+\bullet}$ minus	afgesplitst	type verbinding/groep
1	H	aldehyd (sommige ethers en aminen)
15	CH <sub>3</sub>	methylsubstituent
18	H <sub>2</sub> O	alcohol
28	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , CO, N <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (McLafferty), CO (cyclisch)
29	CHO, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	keton)
34	H <sub>2</sub> S	aldehyd, ethylsubstituent
35, 36	Cl, HCl	thiol
43	CH <sub>3</sub> CO, C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	chloorverbinding
45	COOH	methylketon, propylsubstituent
60	CH <sub>3</sub> COOH	carbonzuur acetaat

Tabel 16 Structuur van belangrijke fragmentionen

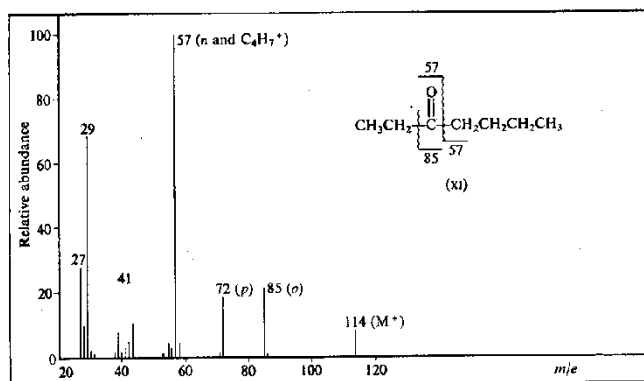
$m/z$	structuur	type verbindingen
29	CHO <sup>+</sup>	aldehyd
30	CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	primair amine
43	CH <sub>3</sub> CO <sup>+</sup> , C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup>	methylketon
29, 43, 57, 71, ...	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> , C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup> , ...	onvertakte alkylgroep
39, 50, 51, 52, 65, 77	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup> , C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup> , ...	aromatische verbinding
60	CH <sub>3</sub> COOH <sup>+</sup>	carbonzuur, acetaat, methylester
91	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	benzylische verbinding
105	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO <sup>+</sup>	benzoylverbinding

- $m/z$  waarde van een molecuulion is even, tenzij het molecuulion een oneven aantal N-atomen bevat.
- fragmentionen met even  $m/z$  kunnen wijzen op McLafferty
- aromaten zijn herkenbaar aan  $m/z$  pieken 119, 105, 103, 91, 79, 77, 65, 51, 39

### 5.4.5. Massaspectra, voorbeelden

tabel 17 Massaspectrum van ethanol

moleculair ion en brokstukken	Molecuul massa in u
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$	46
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{OH}$	45
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{OH}$	43
$\text{H}_2\text{C}=\text{OH}$	31
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2$	29
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$	27



figuur 54 Massaspectrum van 3-heptanon

### 5.4.6. Isootooppatronen

Bepaalde isotooppatronen treden op bij moleculen met Cl, Br, S en Si. Isotopen geven bepaalde intensiteitsverhoudingen van piekgroepen.

#### Berekening van de intensiteitsverhouding

Natuurlijk voorkomen (abundantie) van isotopen:

$$^{35}\text{Cl} = 75,8\% (a) \quad ^{37}\text{Cl} = 24,2\% (b)$$

$$^{79}\text{Br} = 50,6\% (a) \quad ^{81}\text{Br} = 49,4\% (b)$$

De intensiteitsverhouding wordt dan gegeven door  $(a + b)^n$ . Hierin is:

$n$  = aantal Cl, Br atomen in het molecuul- of fragmention

$a$  = abundantie van het lichtste isotoop

$b$  = abundantie van het zwaarste isotoop

Voorbeeld: 2 chlooratomen in molecuul:

$$(0,758 + 0,242)^2 = 0,758^2 + 2 \cdot 0,758 \cdot 0,242 + 0,242^2 = 0,575 + 0,367 + 0,0586 \Rightarrow$$

$$I(M) : I(M+2) : I(M+4) = 0,575 : 0,367 : 0,0586 = 1 : 0,64 : 0,10$$

Voor 2 chlooratomen in een molecuul is dus  $I(M) : I(M+2) : I(M+4) = 1 : 0,64 : 0,10$

Voor 2 broomatomen in een molecuul is  $I(M) : I(M+2) : I(M+4) = 1 : 1,95 : 0,9$

### 5.4.7. Time of flight massaspectrometrie

In plaats van een ionscheiding op basis van  $m/z$  in een magneetveld kunnen deze ionen ook gescheiden worden op basis van hun snelheid. Hierbij is de eenvoudigste manier om deze snelheid te kunnen detecteren, het meten van de tijd die de ionen doen over het afleggen van een bepaalde afstand: dit wordt TOF-MS genoemd.

### 5.4.8. Tandem massaspectrometrie

Tandem massaspectrometrie. Men gebruikt twee aan elkaar verbonden massaspectrometers. Met deze techniek wordt een bepaalde groep eiwit-ionen geselecteerd aan de hand van hun specifieke massa/lading verhouding in het eerste gedeelte van de massaspectrometer. Deze ionen komen vervolgens in een kamertje waar ze botsen met een ander ion, en in de meeste gevallen is dat argon. Door de botsingen nemen de eiwit-ionen energie op. Wanneer ze te veel energie bevatten barsten ze als het ware uit elkaar en valt een onderdeel van het eiwitcomplex er uit (dit heet dissociatie).



# Register

- aanval
  - nucleofiele/elektrofiele, 72
- absorbance, 88
- absorptie, 81, 83
- activiteit, 38
- acylering, 68
- additie
  - A<sub>E</sub>, 67
  - A<sub>R</sub>, 67
- additiviteitswet, 88
- afbraakregel, 95
- afstotingen
  - elektron-elektron-, 9
- alkaanskelet, 54
- alkylering, 68
- aminozuur, 75
- analyse
  - instrumentele, 81
  - kwalitatieve, 81
  - kwantitatieve, 81
- anomeer, 57
- anti
  - bindend, 85
- arbeid, 37
  - elektrische, 42
  - volume-, 37
- aromaat, 64
- Arrheniusvergelijking, 50
- asymmetrisch, 57, 61, 70, 75
  - pseudo-, 62
- atoomnummer, 59
- axiaal, 58
- axiale positie, 7
- baanconcept, 10
- bandbreedte, 81
- becquerel, 43
- bidentaats, 35
- bindend, 85
- binding
  - coördinatie, 35
  - peptide-, 77
- bindings-
  - getal, 6
  - hoek, 7
- Bohr, 10
- Born, 12
  - interpretatie, 12
- brokstukkenpatroon, 94
- bufferoplossing, 33
- carbo
  - anion, 69
  - kation, 63, 70
  - kation, stabiliteit, 66
- carbonyl-
  - verbinding, 69
- cel
  - elektrochemische, 42
- centrum
  - asymmetrisch, 57
- chemische
  - potentiaal, 38
  - verschuiving, 91
- chiraal, 61
  - centrum, 59
- chiraliteit, 61
- cis/trans*, 54
- Claisencondensatie, 71
- coëfficiënt
  - activiteits-, 38
- competitie, 67
- complementaire kleuren, 25
- complex, 23
  - binding, 35
  - enzym-substraat-, 45
- component, 38
- concentratie
  - breuk, 38
  - effectieve, 38
  - referentie-, 38
- condensatie
  - Claisen-, 71
  - Dieckmann-, 71
- configuratie, 57, 62
- conformeer, 58
  - stoel/boot, 58
  - syn/anti/gauche, 58
- conjugatie, 85
- constante
  - diëlektrische, 14
  - dissociatie, 36
  - evenwichts-, 38
  - gas-, 50
  - van Planck, 10
- coördinatieplaats, 35
- cuvet, 87
- deeltje
  - in een doos, 11
- dehydratatie, 70
- delokalisatie, 22
- deprotonering, 72
- derivaat, 54
- desintegratie, 43
- diamagnetisch, 27
- diastereomeer, 57
- dichtheid
  - kans-, 12
- dimensieloos, 38
- discreet, 84
- distributiediagram, 31, 34
- druk
  - partiaal-, 38
  - partiele, 39
  - referentie-, 38
  - standaard-, 37
- E/Z*, 54
- EDTA, 35
- eerst-orde
  - verloop, 43
- elektrofiel, 64
- elektronegatief, 65
- elektronegativiteit, 69
- elektronen
  - spectra, 84
  - formule, 6
  - microscop, 9
  - overgang, 85
  - richtingen, 7
  - stuwend, 63
  - tekort, 63, 64
  - toestand, 83, 85
  - zuigend, 63, 64, 69
- elektrongolf, 9
- eliminatie, 64, 66
- emissie, 83
- enantiomeer, 57, 61
- endo/exo*, 60
- energie, 82
  - activerings-, 44, 50
  - Coulomb potentiële, 14
  - delokalisatie-, 22
  - diagram, 24
  - dichtheid, 9
  - Gibbs-, 37
  - inwendige, 37
  - ligandveldsplittings-, 24
  - niveau, 11, 84
  - overgangs-, 84
  - potentiële, 10
  - resonantie-, 22
  - vrije, 37
- enolaat, 71
- enolvorming, 71
- enthalpie, 37
  - reactie-, 37
  - vormings-, 37
  - vrije, 37, 42
- entropie, 37
- enzym, 45
- epimeer, 57
- equatoriaal, 58
- evenwicht
  - chemisch, 38
  - homogeen, 39
  - samengesteld, 30
- evenwichtsconstante, 30
- extinctie, 88
  - coëfficiënt, 88
- extinctiecoëfficiënt
  - molaire, 87
- Faraday
  - getal van, 42
- Fischer
  - projectie, 59
- formele lading, 6
- formule
  - Vanderwaals-, 40
- foto-elektrisch effect, 9
- fractie, 31
- fragmentatieproces, 95
- fragmention, 96
- frequentie, 82
  - factor, 50
  - voorwaarde, 12
- Friedel-Crafts
  - reactie, 68
- functionele groep, 54
- gas
  - ideaal, 40
- gaschromatograaf, 94
- gaswet
  - algemene, 40
  - ideale, 40
- geconjugeerd, 85
- gedelokaliseerd, 6
- gekwantiseerd, 15
- geometrie, 7, 20
  - lineair, 20
  - octaëdrisch, 20
  - tetraëdrisch, 20
  - tetragonale piramide, 20
  - trigonaal, 20

- trigonale bipiramide, 20
- vlakke 4-omringing, 20
- golf
  - functie, 9
  - getal, 82
  - lengte, 82
  - lengtegebied, 81, 84, 85
  - mechanica, 9
  - staande, 9
  - theorie, 9
- golffunctie
  - teken van, 13
- Grignard
  - reactie, 69
  - reagens, 69
- groep
  - karacteristieke, 56
- grootheid
  - dimensieloze, 38
- halogenering, 68
- halveringstijd, 43
- hoekmoment, 15
- homolytisch, 66
- hoofdwet
  - eerste, 37
- Hückel, 22
- Hund, 26
  - regel van, 21
- hybrideorbitaal, 19
  - sp, sp<sup>2</sup>, sp<sup>3</sup>, 19
- hybridisatie, 19
- hydrideverschuiving, 70
- hydrolyse, 33, 50, 51
- ijklijn, 88
- impulsmoment, 10
- inhibitor, 45
- initiatie, 46
  - stap, 46
- intensiteit, 9, 81
- intensiteitsverhouding, 96
- interferentie
  - constructief/destructief, 13
  - positief/negatief, 13
- intermediair, 46, 64
- intramoleculair, 71
- ionisatie
  - proces, 95
  - stap, 33
- iso-elektrisch, 75
- iso-elektrische punt
  - IEP, 75
- isomeer
  - cis/trans*-, 57
  - conformatie-, 58
  - constitutioneel, 57
  - E/Z*, 59
  - exo/endo, 57
  - geometrisch, 57
  - R/S*, 59
  - structuur-, 57
- isomerie**
  - optische**, 61
  - stereo**-, 57
- isotoop, 59
  - patroon, 96
- kansdichtheid, 12
- karacteristieke koolstof, 63
- katalysator, 46
- kernspinresonantie, 82
- ketting
  - lengte kinetische, 46
  - reactie, 46
- kettinglengte
  - kinetische, 46
- kinetiek, 43
- knoopvlak, 18
- kraken, 47
  - thermisch, 47
- kristal
  - veldtheorie, 23
- kwantisering, 83
- kwantumgetal
  - combinaties, 16
  - hoofd-, 14
  - magnetisch, 14
  - neven-, 14
  - spin-, 14
- kwantumgetallen, 9
- ladingbalans, 30
- Lewis
  - base, 63
  - formule, 6
  - zuur, 64
- lichaam
  - zwart, 9
- lichtintensiteit, 87
- ligand, 23, 35
  - polydentaat, 35
  - veldtheorie, 23
- M.O.
  - $\sigma, \pi, \delta$ , 20
- m/z*-waarde, 94
- magnetisch
  - dia-, 27
  - moment, 27, 90
  - para-, 27
- magnetisch gedrag, 90
- magnetisme
  - dia-, 27
  - ferro-, 27
  - para-, 27
- Markovnikov, 67
  - anti-, 67
- massa
  - balans, 30
  - getal, 59
  - spectrometer, 94
  - spectrometrie, 94
  - spectrometrie TOF-, 96
  - spectrum, 95
- mechanisme
  - E<sub>1</sub>, 66
  - E<sub>2</sub>, 66
  - Hofmann-, 67
  - Michaelis-Menten-, 45
  - reactie-, 50
  - Saytzeff-, 67
  - S<sub>E</sub>2, 68
  - S<sub>N</sub>1, 66
  - S<sub>N</sub>2, 66
- meerbasisch, 31
- mengtoestand, 19
- meso, 62
  - verbinding, 57
- mesomeer effect, 65
- mesomerie, 6, 22, 69, 95
- metrie
  - colori-, 51
  - dilato-, 50
  - mano-, 50
  - polari-, 51
  - spectro-, 81
  - volu-, 50
- molaliteit, 39
- molariteit, 39
- molecuul
  - initiator-, 46
  - ion, 96
- molecuulorbitaal
  - antibindend, 20
  - B.M.O./A.B.M.O., 20
  - bindend, 20
- monochromatisch, 88
- monodentaat, 35
- monomeer, 48
- multiplet, 93
- multipliciteit, 92
- naam
  - areen, 56
  - aryl, 56
  - benzyl, 56
  - fenyl, 56
  - prefix, 54
  - stam-, 54
  - substituent-, 54
- naamgeving
  - cis/trans*, 54
  - E/Z*, 54
  - endo/exo*, 60
  - koolstofverbindingen, 54
  - R/S*, 54, 61
- Nernstvergelijking, 42
- nitroering, 68
- NMR, 93
  - <sup>13</sup>C-, 93
  - <sup>1</sup>H-, 93
- nucleofiel, 63, 64
- omlegging
  - tautomere, 57
- ompoling, 69
- omringing
  - octaëdrische, 35
- onzekerheidsrelatie, 10
- oplosbaarheid, 30
- oplossend vermogen, 81, 92
- optisch actief, 61
- optische antipode, 61
- orbitaal
  - atoom-, 14
  - e/t, 24
  - molecuul-, 20
  - s.p,d,f, 17
- orthogonaal, 18
- overgangstoestand, 64, 65
- overlap, 14
  - integraal, 21
  - zijdelingse, 22
- paramagnetisch, 27
- Pauli, 17
- peptidebinding, 77
- piek
  - hoogte, 93
  - oppervlak, 92
- polymerisatie, 47
  - graad, 49
- primaair, 63, 67, 70
- principe
  - Aufbau-, 21
- prioriteit
  - R/S*, 61
  - regel, 62
- projectie

Fischer-, 61  
 Wedge-Cram-, 61  
 propagatie  
 -stap, 46  
 protolyt, 30  
 protonmagneetje, 90  
*R/S*, 54  
 radicaal, 47, 66  
 reactie  
 condensatie-, 77  
 -constante, 43  
 eerste orde-, 43, 63  
 gas-, 39  
 Grignard-, 69  
 homolytische, 66  
 ketting-, 46  
 -mechanisme, 50, 63  
 nulde orde-, 45  
 -orde, 63  
 radicaal-, 66  
 tweede-orde, 43  
 tweede-orde-, 43  
 reactiviteit, 63, 67  
 reagens  
 Grignard-, 69  
 reductor, 66  
 referentie, 91  
 regel  
 afbraak-, 95  
*cis-trans*-, 54  
 Markovnikov-, 70  
 prioriteit-, 54, 59  
 van Hückel, 22  
 van Hund, 26  
 verbods-, 84  
 relatie  
 De Broglie-, 9  
 reproduceerbaar, 81  
 resolutie, 81  
 resonantiespectrum, 93  
 richter  
 meta-, 65  
 ortho/para-, 65  
 ringspanning, 58  
 rotatie, 83  
 Rutherford, 10  
 schil  
 hoofd-, 15  
 sub-, 15  
 Schrödinger, 10  
 secundair, 63, 70  
 snelheid

grens-, 45  
 middelbare, 42  
 propagatie-, 49  
 snelheids-  
 meting, 50  
 vergelijking, 43, 44, 63  
 spectrochemische reeks, 25  
 spectrometrie, 81  
 massa-, 94  
 massa- TOF, 96  
 NMR-, 90  
 UV/VIS-, 85  
 spectroscopie  
 NMR-, 93  
 spectroscopische  
 technieken, 82  
 spectrum  
 elektromagnetisch, 83  
 spiegel  
 -beeld, 61  
 spin  
 hoog/laag, 26  
 -spinkoppeling, 92  
 up, down, 16  
 stamnaam, 54  
 stap  
 langzaamste, 64  
 steady-state, 44  
**stereo**  
 -centrum, 62  
 -isomeer, 67  
**-isomerie**, 57  
 -specifiek, 67  
 sterisch  
 effect, 63  
 sterische  
 hindering, 67  
 interactie, 58  
 steroid, 60  
 stoichiometrie, 37  
 stoichiometrisch, 49  
 structuur  
 ring-, 60  
 zwitterion-, 35  
 subschil  
 s,p,d,f, 15  
 substituent, 54  
 substitutie, 63, 64  
 sulfonering, 68  
 superpositie, 19  
 -beginsel, 18  
 symmetrisch

bol-, 20  
 rotatie-, 20  
 systeem  
 aromatisch, 22  
 meer-elektron, 9  
 star, 60  
 waterstofachtig, 9  
 temperatuur  
 standaard-, 37  
 terminatie, 47  
 tertiair, 63, 67, 70  
 theorie  
 kinetische gas-, 40, 41, 42  
 kristalveld-, 23  
 ligandveld-, 23  
 thermodynamisch, 38  
 tijd  
 halverings-, 43  
 titervloeistof, 34  
 titratie  
 -curve, 34  
 toestand  
 stationaire, 44, 48  
 toestandsgraad, 37  
 transmissie, 87  
 Vanderwaals  
 -formule, 40  
 Vanderwaalsformule, 40  
 veld  
 zwak/sterk, 26  
 veldsterkte  
 effectieve, 91  
 velocity  
 root-mean-square, 42  
 vergelijking  
 Henderson-Hasselbalch-, 75  
 Nernst-, 42  
 Schrödinger-, 10  
 snaar-, 11  
 van Arrhenius, 50  
**van der Waals**, 40  
 van der Waals-, 40  
 verstrooiingspatroon, 10  
 verwaarloosbaar, 30  
 vibratie, 83  
 vingerafdruk, 94  
 volumearbeid, 37  
 VSEPR, 7  
 wet  
 van Hess, 37  
 van Lambert-Beer, 87  
 zwitterion, 75

$$\frac{2r_-}{2r_- + 2r_+} = c$$

$$r_- = 0,707r_+$$

$$0,293r_- = 0,707r_+$$