

33^e NATIONALE SCHEIKUNDEOLYMPIADE

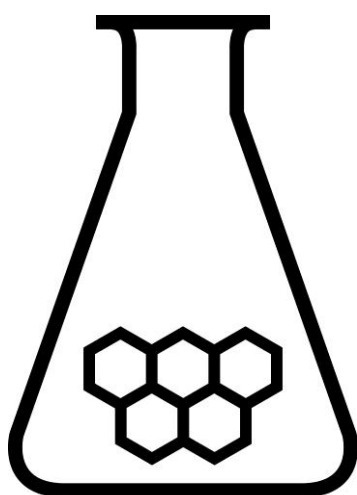
Faculteit Scheikundige
Technologie
Eindhoven

7 - 14 juni 2012



Theorieboek

ALGEMENE CHEMIE
ANORGANISCHE CHEMIE
KWANTUMCHEMIE
FYSISCHE CHEMIE
ORGANISCHE CHEMIE
INSTRUMENTELE ANALYSE



**SCHEIKUNDE
OLYMPIADE**

Washington, D.C. • USA



© Instituut voor Leerplanontwikkeling, Enschede 2012

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

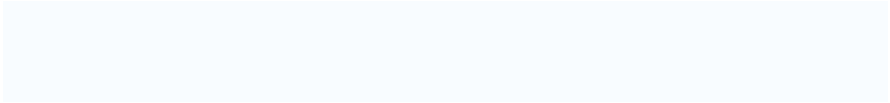
Samenstelling
Stichting Scheikundeolympiade
drs. P.A.M. de Groot
Gemeentelijk Gymnasium Hilversum

Druk Instituut voor Leerplanontwikkeling SLO
Datum: Enschede, maart 2012
Kenmerk: KC\523004\D\01-015
Oplaag: 100 ex

1.	ALGEMENE CHEMIE	5
1.1.	LEWISFORMULES EN VSEPR.....	7
1.1.1.	Lewisformule	7
1.1.2.	VSEPR	8
1.1.3.	Isomerie van coördinatieverbindingen	10
1.2.	BOLSTAPELINGEN.....	13
1.2.1.	Inleiding.....	13
1.2.2.	Kristalstructuur	13
1.2.3.	Gaten in dichtste stapelingen.....	15
1.2.4.	Metalen	16
1.2.5.	Mathematische beschrijving van kubus-P, bcc en fcc.....	17
1.2.6.	Berekening straalverhouding in ionaire stoffen.....	19
1.2.7.	Berekening straalverhouding.....	20
1.2.8.	Dichtheid van een pakking.....	20
1.3.	KWANTUMTHEORIE (GOLFMECHANICA).....	21
1.3.1.	Inleiding.....	21
1.3.2.	Enkele principes van de kwantummechanica.....	21
1.3.3.	Atoomorbitalen	26
1.3.4.	Superpositiebeginsel.....	31
1.3.5.	Het deeltje in een doos.....	35
2.	FYSISCHE CHEMIE	39
2.1.	SAMENGESTELDE EVENWICHTEN	41
2.1.1.	Algemeen	41
2.1.2.	Meerbasische zuren I.....	41
2.1.3.	Meerbasische zuren II.....	42
2.1.4.	Metaalcomplexen.....	46
2.2.	THERMODYNAMICA.....	48
2.2.1.	Enthalpie.....	48
2.2.2.	Entropie	48
2.2.3.	Gibbsenergie.....	48
2.2.4.	Evenwichtsconstante.....	49
2.2.5.	Elektrische arbeid.....	50
2.3.	GASWET	51
2.3.1.	Algemene gaswet	51
2.3.2.	Temperatuurafhankelijkheid bij constante druk	51
2.3.3.	Faseleer	52
2.3.4.	Evenwicht tussen vloeistof en gas	53
2.3.5.	Osmotische druk	55
2.3.6.	Soortelijke warmte en warmtegeleiding.....	55
2.3.7.	Ideaal gas, adiabatisch proces	56
2.4.	KINETIEK.....	57
2.4.1.	Snelheidsvergelijkingen	57
2.4.2.	Steady-state model.....	58
2.4.3.	Michaelis Menten.....	58
2.4.4.	Vergelijking van Arrhenius.....	60
2.4.5.	Methoden van snelheidsmeting.....	60
3.	ORGANISCHE CHEMIE	61
3.1.	NAAMGEVING	63
3.1.1.	Alkanen en derivaten	63
3.1.2.	Alkenen en derivaten.....	63
3.1.3.	Overige	64
3.2.	STEREO-ISOMERIE	66
3.2.1.	Overzicht stereo-isomerie	66
3.2.2.	Conformatie-isomeren/conformereren.....	67
3.2.3.	Prioriteitenregel	68
3.2.4.	Fischerprojectie.....	68
3.2.5.	Starre systemen.....	69

3.2.6.	<i>Optische isomerie</i>	70
3.3.	REACTIEMECHANISMEN	72
3.3.1.	<i>Substitutie, nucleofiel</i>	72
3.3.2.	<i>Substitutie bij aromaten, elektrofiel en nucleofiel</i>	73
3.3.3.	<i>Substitutie, radicaal</i>	75
3.3.4.	<i>Eliminatie</i>	75
3.3.5.	<i>Additie, elektrofiel en radicaal</i>	76
3.3.6.	<i>Hoe maak je elektrofielen geschikt voor S_E2?</i>	77
3.4.	REACTIES, CONCREET.....	78
3.4.1.	<i>Reacties van carbonylverbindingen</i>	78
3.4.2.	<i>Nucleofiele addities</i>	78
3.4.3.	<i>Dehydratatie van alkanolen</i>	79
3.4.4.	<i>Pericyclische processen</i>	80
3.4.5.	<i>Mesylering/tosylering/brosylering</i>	82
4.	INSTRUMENTELE ANALYSE	83
4.1.	INSTRUMENTELE ANALYSE.....	84
4.1.1.	<i>Spectrometrie, algemeen</i>	84
4.1.2.	<i>Spectroscopische technieken en eenheden</i>	85
4.2.	UV/VIS-SPECTROMETRIE.....	88
4.2.1.	<i>De mogelijke elektronenovergangen in een molecuul</i>	88
4.2.2.	<i>Wet van Lambert-Beer</i>	89
4.3.	NMR-SPECTROMETRIE.....	92
4.3.1.	<i>Inleiding</i>	92
4.3.2.	<i>Chemische verschuiving</i>	93
4.3.3.	<i>Spin-spinkoppeling</i>	94
4.3.4.	<i>Piekoppervlak</i>	95
4.3.5.	<i>Kernspinresonantie van ¹³C (¹³C-NMR)</i>	95
4.4.	MASSASPECTROMETRIE.....	96
4.4.1.	<i>Principe</i>	96
4.4.2.	<i>Doel</i>	96
4.4.3.	<i>Apparatuur</i>	96
4.4.4.	<i>Massaspectrum, de chemie</i>	96
4.4.5.	<i>Massaspectra, voorbeelden</i>	98
4.4.6.	<i>Isotooppatronen</i>	98
4.4.7.	<i>Time of flight massaspectrometrie</i>	98
4.4.8.	<i>Tandem massaspectrometrie</i>	98
4.5.	ANDERE ANALYSETECHNIEKEN	99
4.5.1.	<i>Röntgenstraalverstrooiing</i>	99
4.5.2.	<i>Chromatografie</i>	99

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

Tel het totaal aantal valentie-elektronen (a).

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.

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.

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^e 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.

Het centrale atoom is meestal het minst elektronegatief: de meest elektronegatieve atomen (en de atomen met maar een binding) zitten dus aan de buitenkant.

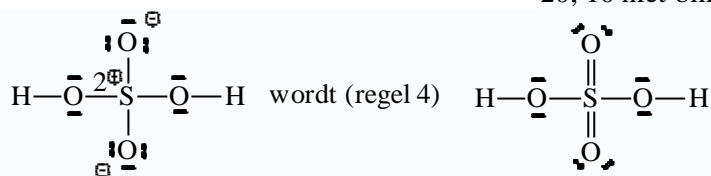
Voorbeelden



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

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

$$20; 10 \text{ niet-bindende paren}$$

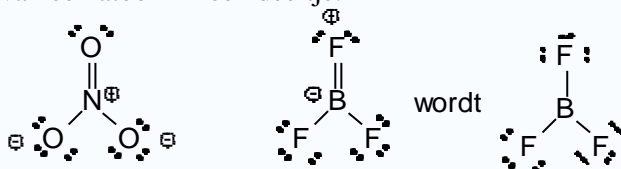


$$\text{totaal valentie-elektronen: } 5 + 3 \cdot 6 + 1 = 24$$

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

$$16; 8 \text{ niet-bindende paren}$$

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.



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

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

$$16; 8 \text{ niet-bindende paren}$$

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

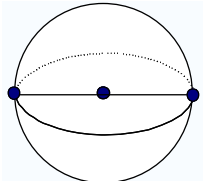
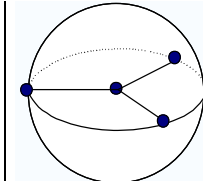
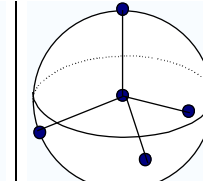
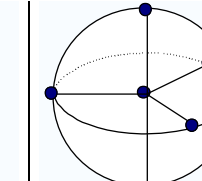
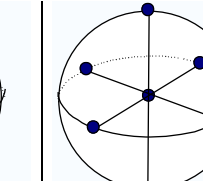
Zorg voor een minimale afstoting tussen de paren elektronen (bindend- en niet-bindend).

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 ²	trigonaal
4	109,5	sp ³	tetraëdrisch
4	90	dsp ²	vierkant
5	90,120	dsp ³	trigonaal bipyramidaal
6	90	d ² sp ³	octaëdrisch
7	90,108	d ³ sp ³	pentagonaal bipyramidaal

figuur 1 Omringing en ruimtelijkheid

				
lineair	trigonaal	tetraëdrisch	trigonaal bipyramidaal	octaëdrisch
180°	120°	109,5°	90°, 120° en 180°	90° en 180°

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 NF₃ < HNH-hoek in NH₃

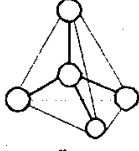
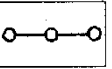
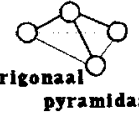
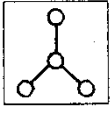

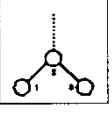
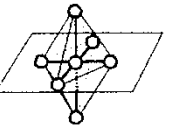
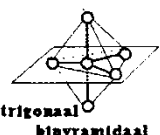
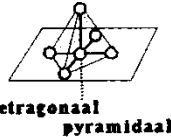


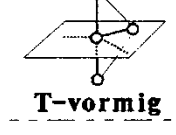

Hoe groter het centrale atoom, des te minder onderlinge afstoting: HPH-hoek in PH₃ < HNH-hoek in NH₃.

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 ₄	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	2	0	 lineair	CO ₂	$\text{O}=\text{C}=\text{O}$
4	1	 trigonaal pyramidaal	NH ₃	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{N}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	3	0	 trigonaal vlak	BF ₃	$\begin{array}{c} \text{F} \\ \\ \text{F}-\text{B}-\text{F} \end{array}$
4	2	 gehoekt	H ₂ O	$\text{H}-\text{O}-\text{H}$	3	1	 gehoekt	O ₃	$\begin{array}{c} \ominus \\ \\ \text{O}=\text{O}=\text{O} \\ \quad \\ 1 \quad 2 \quad 3 \end{array}$
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 (vervolg)				
O	LP	vorm	voorbeeld		O	LP	vorm	voorbeeld	
			verb.	lewisstructuur				verb.	lewisstructuur
6	0	 octaëdrisch	SF ₆	$\begin{array}{c} \text{F} \\ \\ \text{F}-\text{S}-\text{F} \\ \\ \text{F} \end{array}$	5	0	 trigonaal bipyramidaal	PCl ₅	$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$
6	1	 tetragonaal pyramidaal	IF ₅	$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{I} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	5	1	 wip-vormig	SF ₄	$\begin{array}{c} \text{F} \\ \\ \text{F}-\text{S}-\text{F} \\ \\ \text{F} \end{array}$
6	2	 vierkant vlak	XeF ₄	$\begin{array}{c} \text{F} \\ \\ \text{F}-\text{Xe}-\text{F} \\ \\ \text{F} \end{array}$	5	2	 T-vormig	ClF ₃	$\begin{array}{c} \text{F} \\ \\ \text{F}-\text{Cl}-\text{F} \end{array}$
					5	3	 lineair	XeF ₂	$\text{F}-\text{Xe}-\text{F}$

1.1.3. Isomerie van coördinatieverbindingen

Door studie van de isomerie van complexen met coördinatiegetal zes besloot Werner dat deze verbindingen bijna uitsluitend octaëdrisch zijn. De isomerie is een belangrijk aspect van de coördinatiechemie, omdat in oplossing gemakkelijk liganduitwisselingen kunnen optreden. Wanneer een zuiver complex wordt opgelost in een oplosmiddel, zal de oplossing een waaier aan verbindingen bevatten, waaronder isomeren van de originele structuur in de vaste toestand. Men moet daarom zicht hebben op de reacties die kunnen optreden en tot nieuwe complexen leiden. We bespreken hier de verschillende vormen van isomerie die bij octaëdrische complexen kunnen voorkomen.

1.1.3.1. Ionisatie-isomerie

Twee coördinatieverbindingen die verschillen in de verdeling van ionen die direct met het metaalion zijn verbonden en die als tegenionen in het kristal aanwezig zijn, noemt men *ionisatie-isomeren*:

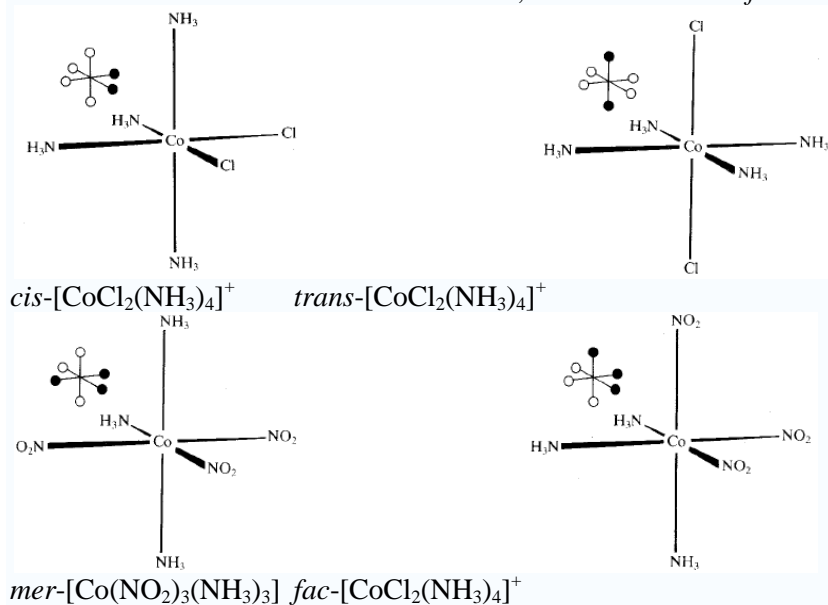


Het verschil tussen beide isomeren is analytisch aantoonbaar: een oplossing in water van het eerste complex geeft een directe neerslagvorming met een bariumchlorideoplossing en het tweede complex met een zilvernitraatoplossing. Een ander voorbeeld is $[\text{Pt}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Br}_2$ en $[\text{Pt}(\text{en})_2\text{Br}_2]\text{Cl}_2$.

1.1.3.2. Geometrische isomerie

Bij *geometrische isomerie* hebben de isomere complexen een verschillende ruimteordening rond het metaalcentrum. Een voorbeeld is de *cis-trans* isomerie bij vierkant-vlakke complexen. Het complex met gelijke liganden op twee aangrenzende hoekpunten is het *cis*-isomeer, terwijl bij het *trans*-isomeer de gelijke liganden zich op tegenoverstaande hoekpunten bevinden.

Ook bij octaëdrische complexen komt *cis-trans* isomerie voor (figuur 3). Zo kunnen de twee X liganden in een complex ML_4X_2 op twee aangrenzende hoekpunten van de octaëder worden geplaatst om het *cis*-isomeer te geven. Als de X-liganden zich op de tegenoverstaande hoekpunten bevinden, hebben we het *trans*-isomeer. Bij complexen van het type ML_3X_3 zijn er twee mogelijkheden om de liganden in het complex ten opzichte van elkaar te schikken. Wanneer twee liganden van hetzelfde type *trans* ten opzichte van elkaar staan, en het derde bevindt zich er tussenin, spreekt men over een *mer*-isomeer (van 'meridional'). Als de drie liganden van hetzelfde type zich op de drie hoekpunten van een driehoek van de octaëder bevinden, dan heeft men het *fac*-isomeer (van 'facial', figuur 3).

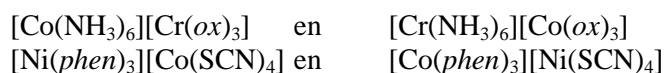


figuur 3 Geometrische isomerie in octaëdrische complexen

1.1.3.3. Coördinatie-isomerie

Wanneer kation en anion van een ionische verbinding complexen zijn, kunnen de liganden tussen de twee worden uitgewisseld om chemisch verschillende deeltjes te geven. Men spreekt hier over *coördinatie-isomerie*.

Voorbeelden zijn:

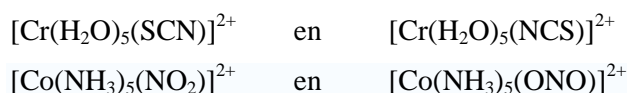


Het is niet nodig dat de metalen in het kationisch en het anionisch complex verschillend zijn:



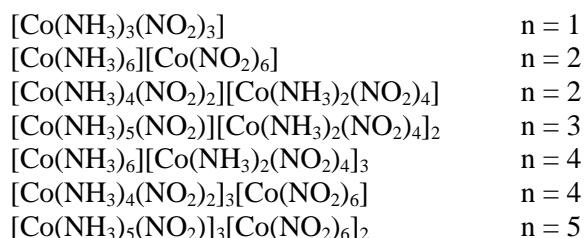
1.1.3.4. Verbindingsisomerie

Sommige polyatomische liganden beschikken over meer dan één chemisch verschillende coördinatie-site en kunnen isomeren leveren door selectief gebruik van de ene of de andere. Zulke liganden worden ook *ambidentaalliganden* genoemd. Het corresponderende fenomeen noemt men *verbindingisomerie* (*linkage isomerism*). De bekendste voorbeelden komen voor bij complexen van $[\text{NO}_2]^-$, $[\text{CNO}]^-$, $[\text{CNS}]^-$ en in mindere mate bij CN^- . Voorbeelden zijn:



1.1.3.5. Polymerisatie-isomerie

De term polymerisatie-isomerie wordt gebruikt voor verbindingen die dezelfde empirische formule hebben, maar die van elkaar verschillen in een veelvoud van de molecuulmassa. Zo zijn alle termen van de volgende reeks polymerisatie-isomeren van $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]_n$:



Het is duidelijk dat er omwille van de grote verschillen in samenstelling van de polymerisatie-isomeren ook grote verschillen in fysische en chemische eigenschappen optreden.

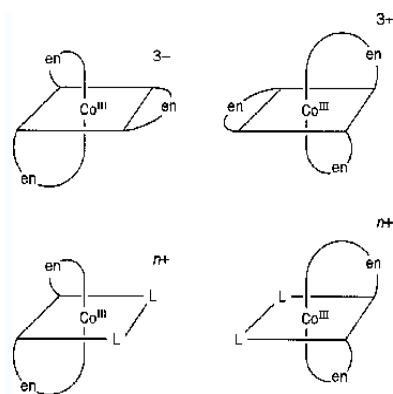
1.1.3.6. Hydraatisomerie

Watermoleculen kunnen met het centrale metaalion gecoördineerd zijn of ze kunnen roosterplaatsen in een kristal bezetten zonder nauw met een metaalion geassocieerd te zijn. Deze verschillen kunnen in *hydraatisomerie* resulteren. Een klassiek voorbeeld van dit fenomeen zijn de verschillende goedgedefinieerde kristallijne verbindingen met de stoichiometrische samenstelling $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Op basis van het gehalte aan ionische chloride-ionen, kunnen drie verbindingen worden beschreven als $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (donkergroen), $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (blauwgroen) en $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ (violet).

1.1.3.7. Optische isomerie

Een molecule is *optisch actief* wanneer het niet op zijn spiegelbeeld kan gesuperponeerd worden. Alhoewel voor octaëdrische complexen van het type $\text{ML}_a\text{L}_b\text{L}_c\text{L}_d\text{L}_e\text{L}_f$ aan deze voorwaarde voldaan is, is het zeer moeilijk om complexen van dit type te resolveren. In de praktijk wordt de studie van de optische activiteit bij transitie-metaalcomplexen tot octaëdrische complexen met chelerende liganden. *Optische activiteit* wordt ook waargenomen bij tetraëdrische en vierkant-vlakke complexen met chelerende liganden, maar de voorbeelden zijn zeldzamer. Om optische activiteit te kunnen waarnemen moet het complex kinetisch inert zijn. Immers om het complex te resolveren in zijn enantiomeren moet de conformatie voor tenminste enkele minuten stabiel zijn. Deze voorwaarde beperkt de studie tot complexen van kobalt(III), chroom(III) en rhodium(III). Het paar van chirale isomere complexen die elkaars spiegelbeeld zijn (zoals een linker- en een rechterhand) worden *optische isomeren* genoemd. De tweespiegelbeeldisomeren vormen samen een *enantiomeer paar*. Optische isomeren zijn in staat om het polarisatievlak van lineair gepolariseerd licht over een welbepaalde hoek te draaien, waarbij het ene enantiomeer het vlak in één richting draait en het andere enantiomeer over dezelfde hoek in de andere richting.

Kobalt(III) vormt met ethyleendiamine een violet en een groen paar van complexen, namelijk de *cis*- en *trans*-isomeren van dichloorbis(ethyleendiamine)kobalt(III), $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^+$. Het vormt ook het gele complex tris(ethyleendiamine)kobalt(III) ion, $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$. Zoals getoond in figuur 4 is het *cis*-isomeer chiraal en het tris-complex chiraal (ze hebben elk twee niet-superponeerbare spiegelbeelden). Het *trans*-isomeer heeft een spiegelvlak. Het is bijgevolg achiraal en optisch niet-actief.

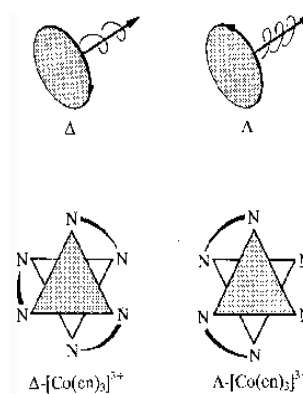


figuur 4 Complex $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ en *cis*- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{L}_2]^+$ (L = anion, bijv. Cl^-). Voor elk complex worden de twee optische isomeren weergegeven.

De absolute configuratie van chirale complexen wordt beschreven door zich in te beelden dat men kijkt langsheen de drietallige rotatie-as van het octaëdrische complex en te bepalen of de helix gevormd door de liganden links of rechtsdraaiend is. Een linkse rotatie van de helix wordt aangeduid met Λ , een rechtse notatie met Δ (figuur 5).

Bepaling van de absolute configuratie van chirale octaëdrische complexen

De aanduiding van de absolute configuratie moet onderscheiden worden van de experimenteel bepaalde richting waarover een isomeer het polarisatievlak van lineair gepolariseerd licht draait. Sommige Δ -verbindingen draaien het polarisatievlak in één richting en andere Δ -complexen in de andere richting, en de richting kan veranderen met de golflengte van het gebruikte licht. Het isomeer dat het polarisatievlak naar rechts draait (waargenomen door de waarnemer die naar de richting van de lichtbron kijkt) bij een welbepaalde golflengte, wordt aangeduid met *d*- of (+)-, terwijl het isomeer dat het polarisatievlak naar rechts draait met *l*- of (-)- wordt aangeduid.



figuur 5 Bepaling van de absolute configuratie van chirale octaëdrische complexen

Optische activiteit is de enige uiting van chiraliteit wanneer één chiraal centrum in een molecule aanwezig is. Als er echter meer dan één chiraal centrum aanwezig is, worden ook fysische eigenschappen zoals smeltpunt en

oplosbaarheid beïnvloed. Een methode om een paar van enantiomeren in de individuele isomeren te scheiden, is het bereiden van de *diastereomeren*. Dit zijn isomere verbindingen die twee chirale centra bevatten, waarbij één dezelfde absolute configuratie heeft in beide verbindingen en het andere centrum in de twee verbindingen een enantiomeer paar vormt. Aangezien diastereomeren verschillende fysische eigenschappen hebben, kunnen ze met conventionele scheidingsmethoden worden gescheiden. Zo kan de scheiding van Δ - $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ en Λ - $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ uitgevoerd worden door zouten te vormen met het natuurlijk voorkomend chiraal anion Δ -broomkamfersulfonaat. De oplosbaar van $(\Delta$ - $[\text{Co}(\text{en})_3](\Delta$ -broomkamfersulfonaat) verschilt van die van $(\Lambda$ - $[\text{Co}(\text{en})_3](\Delta$ -broomkamfersulfonaat). De twee diastereomeren kunnen door gefractioneerde kristallisatie worden gescheiden en vervolgens kunnen dan $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ isomeren worden geïsoleerd door conversie in de overeenkomstige chloriden.

1.1.3.8. Ligandisomerie

Als twee liganden isomeren zijn, dan zijn de overeenkomstige complexen ook isomeren. Een voorbeeld is 1,2-propyleendiamine en 1,3-propyleendiamine (trimethyleendiamine).



Een ander voorbeeld zijn de complexen $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COO})_2\text{Cl}_2]$, waarbij het aminobenzoaat een *ortho*-, *meta*- of *para*-isomeer kan zijn.

1.2. Bolstapelingen

1.2.1. Inleiding

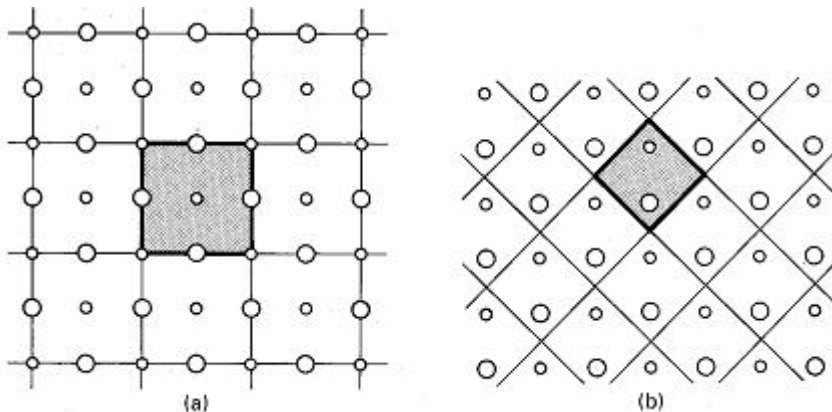
De thermodynamisch meest stabiele stapelingen die atomen en ionen in vaste stoffen aannemen, hebben bij de heersende druk en temperatuur een minimale *Gibbs vrije energie*. In het algemeen is het moeilijk de Gibbs vrije energie te berekenen, maar voor ionaire vaste stoffen is het mogelijk de bijdragen te analyseren in termen van de coulombse interacties tussen de ionen. Deels ligt het probleem bij deze analyse in het feit dat de krachten die de ene structuur bevorderen ten opzichte van de andere zo nauwkeurig in balans zijn. Ten gevolge hiervan zijn veel kristallijne vaste stoffen *polymorf*: ze komen voor in verschillende kristalvormen. Zulke verbindingen ondergaan faseovergangen naar andere structuren als de temperatuur of druk wordt veranderd. Polymorfie komt bij elk type vaste stof voor, niet alleen bij ionaire stoffen. Voorbeelden van polymorfie zijn de witte en rode vorm van het element fosfor en de calciet- en aragonietfase van calciumcarbonaat.

1.2.2. Kristalstructuur

Onze eerste taak is het ontwikkelen van een begrippenkader nodig voor de beschrijving van een *kristalstructuur*. We dienen ook methoden te ontwikkelen om eenvoudige modellen van zo'n regelmatige stapeling, een *kristalrooster* te maken.

1.2.2.1. Kristalroosters

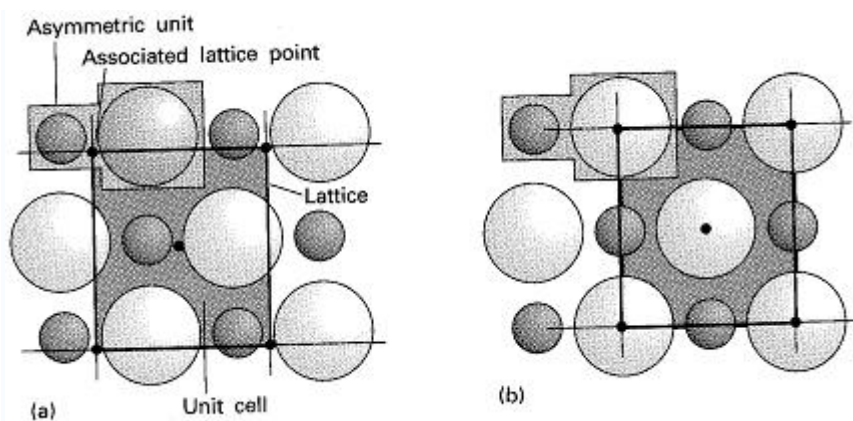
De structuur van een kristallijne vaste stof kan men het beste bespreken in termen van de eenheidscel. Een *eenheidscel* is een stukje van het kristal dat door herhaaldelijk stapelen het hele kristal oplevert (figuur 6). De gestapelde cellen kunnen uit elkaar verkregen worden door eenvoudige translatie. Dat wil zeggen dat alle cellen in het hele kristal door verplaatsing zonder rotatie, reflectie of inversie uit elkaar verkregen kunnen worden. Er is een scala aan mogelijkheden bij het kiezen van een eenheidscel, zoals het tweedimensionale voorbeeld laat zien, maar in het algemeen verdient het de voorkeur een cel te kiezen die beschikt over alle symmetrie-elementen van de rangschikking van de atomen. Zo verdient de eenheidscel in a die de viervoudige rotatieas van de eenheidscel laat zien en de verschillende spiegelvlakken de voorkeur boven b die slechts een enkel spiegelvlak bezit.



figuur 6 Van eenheidscel naar kristalcel

Het patroon van atomen, ionen of moleculen in een kristal wordt voorgesteld door een reeks punten, *rooster* genoemd. De roosterpunten hoeven niet noodzakelijk in de kernen van de atomen te liggen, maar ze geven een gemeenschappelijke positie van een *asymmetrische eenheid*, 'het atoom, ion, molecuul of groep ionen of moleculen' aan waaruit het feitelijke kristal is opgebouwd. Elk punt in het rooster van geeft de positie van een paar ionen M^+ en X^- aan (de asymmetrische eenheid). Het punt kan echter liggen op het kation, op het anion of op elk willekeurige positie ten opzichte van een van beide. De relatieve positie van dit punt is volstrekt willekeurig, maar – eenmaal gekozen – ligt deze vast voor het hele kristal.

figuur 7 Roosterpunten: onderlinge posities van asymmetrische eenheid.

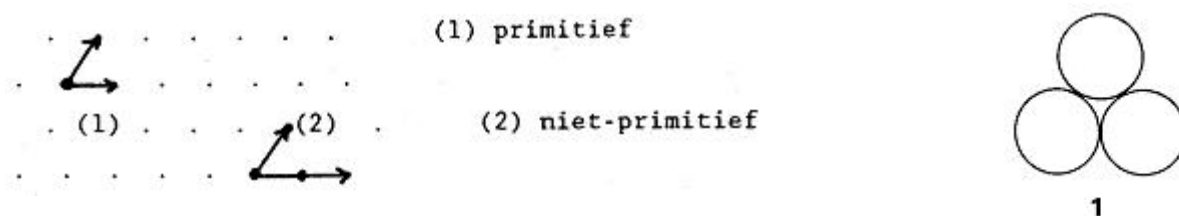


De eenheidscel wordt gevormd door de roosterpunten met rechte lijnen te verbinden (figuur 7). Dit kan ook op een willekeurige manier, als het hele kristal maar opgebouwd kan worden uit eenvoudige translaties van de eenheidscel. In de praktijk zijn er echter afspraken gemaakt die de keuze wat systematischer maken.

1.2.2.2. De stapeling van bollen

De structuren van veel vaste stoffen kunnen beschreven worden in termen van stapelingen van bollen die de atomen of ionen voorstellen. Metalen zijn in dit opzicht heel erg simpel omdat (voor elementaire metalen zoals natrium en ijzer) alle atomen identiek zijn. De vaste stof kan men dan opgebouwd denken uit bollen van dezelfde afmetingen. Veelal kunnen de atomen zo dicht gestapeld worden als de geometrie toelaat: zo'n dichtste stapeling treedt op als er geen specifieke bindende krachten zijn die bijzondere plaatselijke rangschikkingen bevoornden. Metalen vormen daarom vaak een *dichtste stapeling*, een structuur met het minste verlies aan ruimte en met het geometrisch maximale aantal burens. Dichtste stapelingen zijn gewoonlijk ook uitgangspunt bij het bespreken van andere stoffen dan metalen en we zullen ze daarom op een algemene manier introduceren. Het *omringingsgetal* (coordination number, C.N.) van een atoom is het aantal directe burens van dat atoom in het rooster. Het omringingsgetal is vaak groot (dikwijls 8 of 12) bij metalen, gemiddeld (4 tot 8) bij ionaire vaste stoffen en klein voor moleculaire vaste stoffen (1 tot 6). Deze variatie vindt men tot op zekere hoogte terug in de dichtheden van deze drie soorten vaste stof. Hierbij hebben de stoffen met het hoogste omringingsgetal de grootste dichtheid. Men neemt aan (maar het is nog niet experimenteel bewezen) dat alle elementen metalen worden als men de atomen ervan onder zeer hoge druk in een dichtste stapeling dwingt.

1.2.2.3. De dichtste-bolstapelingen

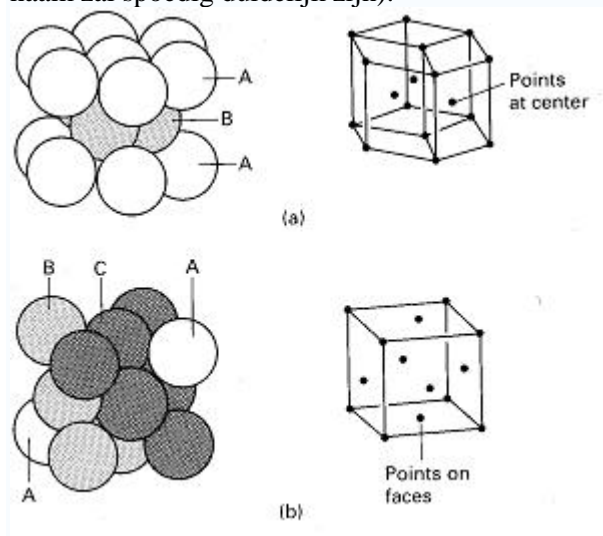


figuur 8 Translatievectoren

Dichtste stapelingen van identieke bollen verkrijgt men door dichtst-gepakte lagen op elkaar te stapelen. De beginstructuur wordt gevormd door een bol te plaatsen in de inkeping tussen twee elkaar rakende bollen; hierbij ontstaat een gelijkzijdige driehoek. (1). De hele laag wordt dan gevormd door steeds nieuwe bollen te leggen in de inkepingen tussen de bollen die er al liggen. Een volledige dichtst-gestapelde laag bestaat uit bollen die elk in contact staan met zes naaste burens. Bij deze ordening liggen de middelpunten van de witte bollen in een (plat) vlak. Deze middelpunten vormen dan een patroon van aaneensluitende gelijkzijdige driehoeken (zie de witte bollen in). Zo'n laag is een tweevoudig periodieke structuur en moet dus gekenmerkt zijn door twee *translatievector*en. In figuur 8 zijn translatievectoren voor een primitieve en een niet-primitieve cel aangegeven.

De tweede laag wordt gevormd door bollen in de holten van de eerste laag te plaatsen. De derde laag kan op twee mogelijke manieren neergelegd worden. Hierbij ontstaan twee *polytypen*, structuren die in twee dimensies hetzelfde zijn (in dit geval in de vlakken) maar verschillend in de derde dimensie. Bij elk polytype is het omringingsgetal 12. (Later zullen we zien dat er veel verschillende soorten polytypen gevormd kunnen worden; de hier beschreven soorten zijn daarvan heel belangrijke bijzondere gevallen.)

In één zo'n polytype liggen de bollen van de derde laag recht boven de bollen van de eerste laag. Dit ABAB...patroon van lagen levert een rooster met een hexagonale eenheidscel. Men noemt het *hexagonaal dichtst-gestapeld* (hcp, figuur 9a en figuur 10). In het andere polytype worden de bollen van de derde laag gestapeld boven de *holten* in de eerste laag. De tweede laag bedekt zo de helft van de holtes in de eerste laag en de derde de resterende helft. Deze rangschikking resulteert in een ABCABC...patroon en komt overeen met een vlakgecentreerde kubische eenheidscel. Men noemt de kristalstructuur *kubisch dichtst-gestapeld* (ccp, figuur 9b en figuur 10b) of nauwkeuriger *vlakgecentreerd kubisch* (fcc; de herkomst van deze naam zal spoedig duidelijk zijn).



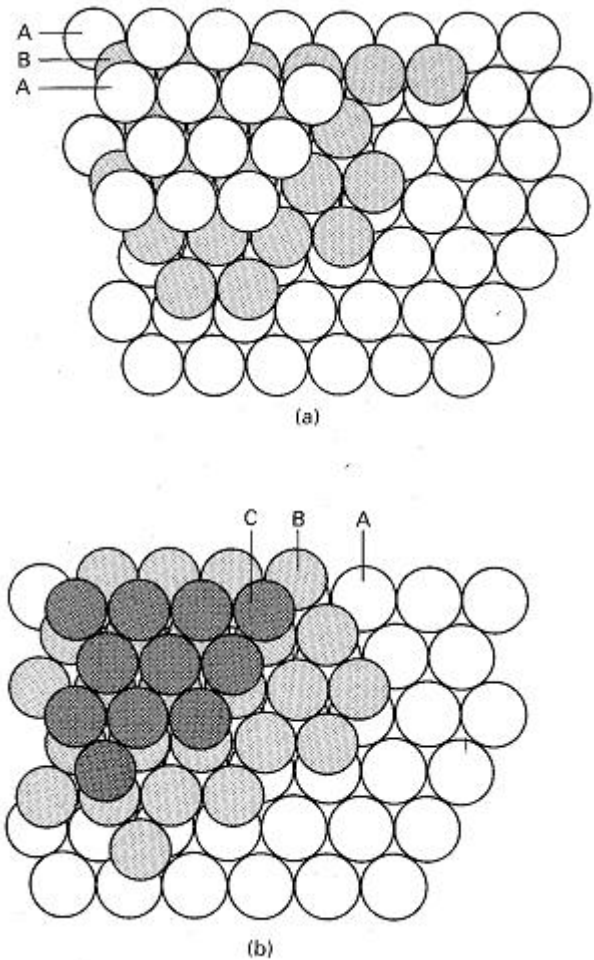
figuur 10 Hexagonale en kubische eenheidscel

1.2.3. Gaten in dichtste stapelingen

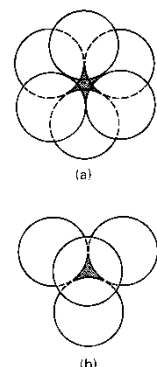
In een dichtste stapeling van harde bollen komen twee soorten *gaten/holten* (onbezette ruimten) voor. De ruimte die door de gaten voorgesteld wordt is in een echte vaste stof niet leeg omdat de elektronendichtheid niet abrupt eindigt zoals het harde bollenmodel suggereert. Het soort gat en de verdeling ervan is heel belangrijk omdat men veel structuren, inclusief die van sommige legeringen en vele ionaire verbindingen, opgebouwd kan denken als een dichtste stapeling waarbij extra atomen of ionen sommige gaten bezetten.

Een zo'n gat is een *octaëderholte* (gearceerd in figuur 11a). Deze holte ligt tussen twee vlakke driehoeken die, gedraaid onder een hoek van 60° t.o.v. elkaar, in naast elkaar

figuur 9 De dichtste stapelingen, hexagonaal en kubisch

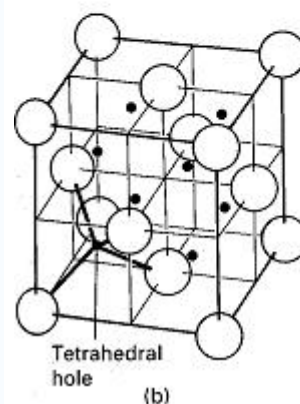
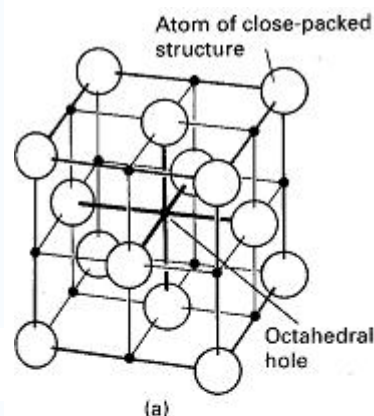


figuur 11 Octa- en tetraederholte



gelegen vlakken liggen. Als er in het kristal N atomen zijn, zijn er N octaëderholtes. Deze holtes zijn in een fcc-rooster verdeeld als in figuur 12a. Deze tekening laat ook zien dat de holte een octaëdrische symmetrie heeft (in de zin dat ze omgeven wordt door zes aangrenzende roosterpunten in een octaëdrische rangschikking). Als elke harde bol een straal r heeft, dan kan elke octaëderholte een andere harde bol herbergen met een straal niet groter dan $0,41r$ (nl. $(\sqrt{2} - 1) \cdot r$, zie figuur 14, pagina 19).

Een *tetraëderholte* (T, gearceerd in figuur 11b) wordt gevormd door een vlakke driehoek van elkaar rakende bollen, waarbij een vierde bol als een deksel ligt op de holte tussen deze drie bollen. De top van de tetraëder kan in het kristal naar boven (T^+) gericht zijn of naar beneden (T^-). Er zijn N tetraëderholtes van elk type (dus in totaal $2N$ tetraëderholtes). In een model waarbij de atomen als harde bollen weergegeven worden kunnen deze tetraëderholtes slechts andere atomen herbergen met een straal niet groter dan $0,225r$. In figuur 12b worden de posities van de tetraëderholtes in een fcc-rooster aangegeven. Uit de tekening blijkt dat elke holte vier aanliggende roosterpunten heeft in een tetraëdrische rangschikking. Grotere bollen passen slechts in deze holtes als de oorspronkelijke structuur iets opgerekt wordt.



figuur 12 Octa- en tetraëderholtes in kubische eenheidscel

1.2.4. Metalen

Uit *röntgenonderzoek* blijkt dat vele metalen een dichtst-gestapelde structuur hebben. Dit is logisch als we veronderstellen dat metalen maar weinig neiging tot covalentie hebben in een bepaalde richting. Deze geringe ruimtelijke voorkeur resulteert in een zeer efficiënte manier van stapelen, met hoge omringingsgetallen. Metalen hebben dan ook vaak hoge dichtheden. Bij de elementen laag in het d blok (in de buurt van iridium en osmium) horen de vaste stoffen met de grootste dichtheid onder normale omstandigheden. De geringe ruimtelijke voorkeur zorgt ook voor het optreden van polymorfie onder verschillende omstandigheden van druk en temperatuur. IJzer vertoont bijvoorbeeld bij verhitting vele faseovergangen van vast naar vast waarbij de pakking van de atomen steeds anders is, in het algemeen (maar niet altijd) met de dichtst-gestapelde fase bij lagere temperatuur en de minder dichte bij hogere temperatuur.

1.2.4.1. Metallische elementen

De structuur van metalen is betrekkelijk eenvoudig te beschrijven omdat alle atomen van een gegeven element voorgesteld kunnen worden met bollen van dezelfde grootte. Niettemin vertonen metalen ook hun eigenaardigheden, want een verscheidenheid aan polytypen met dichtst-gestapelde structuren kan gevormd worden, en niet alle metalen hebben een dichtst-gestapelde structuur.

Tabel 2 Kristalstructuren van enkele metallische elementen bij 25 °C en 1 bar

kristalstructuur	element
hexagonaal dichtst-gestapeld, (hcp)	Be, Cd, Co, Mg, Ti, Zn
kubisch dichtst-gestapeld (fcc)	Ag, Al, Au, Ca, Cu, Ni, Pb, Pt
kubisch lichaamsgecentreerd (bcc)	Ba, Cr, Fe, W, alkalimetalen
primitief kubisch (cubic-P)	Po

1.2.4.2. Dichtst-gestapelde metalen

Welk dichtst-gestapelde polytype – hcp of fcc – een metaal aanneemt, hangt af van de eigenschappen van de elementen, de interactie van de atomen met burens verderop en het geringe effect van de ruimtelijk oriëntatie van de atoomorbitalen. Een dichtste stapeling hoeft niet ofwel de regelmatige ABAB... of ABCABC... te zijn, want deze twee gewone polytypes zijn slechts twee van de vele mogelijkheden. Een eindeloze rij van polytypes kan in feite voorkomen, want de vlakken kunnen op

complexere wijze gestapeld worden. Kobalt is een voorbeeld van een meer complex polytype. Boven 500 °C heeft kobalt de fcc-structuur, maar bij afkoeling vindt er een faseovergang plaats. De metastabiele toestand die dan ontstaat is een willekeurig gestapelde structuur (ABACBABABC...) van dichtst-gepakte lagen. In sommige kobaltmonsters (maar bijvoorbeeld ook bij SiC) is het polytype niet willekeurig, want de volgorde van vlakken herhaalt zich na een paar honderd lagen. Het is moeilijk dit gedrag te verklaren in termen van valentiekrachten. De herhaling na lange tijd kan een gevolg zijn van een spiraalsgewijze groei van het kristal die verscheidene honderden omwentelingen vereist voordat het stapelingspatroon herhaalt.

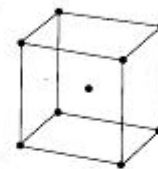
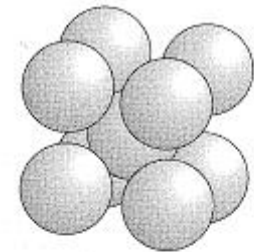
1.2.4.3. Structuren die geen dichtste stapeling zijn.

Niet alle metalen zijn dichtst-gestapeld en enkele andere stapelingspatronen benutten de beschikbare ruimte vrijwel even efficiënt. Metalen die wel een dichtste stapeling hebben, ondergaan vaak een faseovergang naar een minder dicht gepakte structuur als ze verhit worden en hun atomen trillen met grote amplitudes.

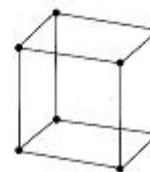
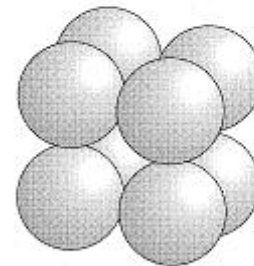
Een veel voorkomende structuur is de *lichaamsgecentreerde kubische* (cubic-I of bcc) structuur. Deze heeft een roosterpunt in het centrum van een kubus en verder op elk hoekpunt ervan. (figuur 13 (4.7)) Metalen met zo'n structuur hebben een omringing van 8. Ofschoon bcc een minder dichte stapeling heeft dan ccp en hcp structuren (die een omringing hebben van 12), is het verschil niet erg groot, omdat het centrale atoom zes niet-naaste burens heeft slechts 15% verder weg. Deze ordening laat 32 percent van de ruimte ongevuld, vergeleken met 26% in de dichtste stapeling.

De minst gewone metallische structuur is de *primitief kubische* (cubic-P) structuur (figuur 13 (4.8)), waarin de atomen, roosterpunten liggen op de hoekpunten van een kubus. De omringing van een cubic-P structuur is slechts 6. Een vorm van polonium (α -Po) is onder normale omstandigheden het enige voorbeeld van deze structuur bij de elementen. Vast kwik heeft echter een nauw verwante structuur die uit de simpele kubische structuur verkregen kan worden door de kubus te strekken langs een van zijn lichaamsdiagonalen.

Metalen die complexere structuren bezitten dan de tot dusver beschreven structuren kunnen beschouwd worden als enigszins verstoorde versies van eenvoudige structuren. Zink en cadmium hebben bijvoorbeeld bijna hcp-structuren, maar de vlakken van de dichtst-gestapelde atomen liggen iets verder uit elkaar dan bij zuiver hcp. Dit verschil doet een iets sterkere binding vermoeden tussen de atomen binnen een vlak: de binding trekt deze atomen naar elkaar toe en drukt zo de atomen in aangrenzende lagen weg.



4.7 The body-centered cubic unit cell and its lattice-point representation.



4.8 The primitive cubic unit cell and its lattice-point representation.

figuur 13 Bcc en cubic-P structuur

1.2.5. Mathematische beschrijving van kubus-P, bcc en fcc.

1.2.5.1. Primitieve kubus

Dit is het eenvoudigste geval: $a = b = c$ en \underline{a} , \underline{b} , \underline{c} orthogonaal.

Motief: één atoom op (0,0,0)

Dit is mathematisch erg eenvoudig, maar als structuur heel zeldzaam. Gevonden bij polonium (α -Po, figuur 13 (4.8)). Deze cel noemt men *primitief kubisch*, omdat deze cel net als de primitieve cel slechts één atoom bevat.

De roosterconstante (of ribbe) van de eenheidscel voor Polonium is 336 pm. D.w.z. dat de centra van twee elkaar (op de ribbe) rakende atomen 336 pm van elkaar verwijderd zijn. De atoomstraal van het Po-atoom is dus 168 pm.

1.2.5.2. *Lichaamsgecentreerde kubus (bcc),*

$a = b = c$ en \underline{a} , \underline{b} en \underline{c} orthogonaal.

Motief: twee atomen, waarvan één op $(0,0,0)$ en een tweede atoom op $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ (figuur 13 (4.7))

Deze cel is een kubus met atomen op de hoekpunten en één in het midden en wordt genoemd: *lichaamsgecentreerde kubus*. Meestal zegt men bcc-cel (van body centered cubic).

Deze structuur komt voor bij: Mo, W, V en Fe bij kamertemperatuur (α -Fe). De cel is niet primitief maar bevat 2 atomen. Het motief bestaat dus uit 2 atomen. Het centrale atoom wordt op de *lichaamsdiagonaal* ingeklemd, zodat de atoomstraal gelijk is aan $\frac{1}{4}$ van de lichaamsdiagonaal.

1.2.5.3. *Vlakgecentreerde kubus*

$a = b = c$ en \underline{a} , \underline{b} en \underline{c} orthogonaal.

Motief: atomen op $(0,0,0)$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ (figuur 12a,b)

De cel wordt dus een kubus met atomen op de hoekpunten en op de middens van de zijvlakken. Deze structuur heet *vlakgecentreerde kubus* meestal aangeduid met fcc-cel (van face centered cubic). De cel is niet primitief, maar bevat 4 atomen.

Deze structuur komt zeer veel voor bij metalen: Fe bij hoge temperatuur γ -Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Au, Cr, Al, Pb en Pd.

Het atoom in het midden van een begrenzend vlak wordt ingeklemd op een *vlakendiagonaal* tussen twee atomen die op een hoekpunt liggen. De atoomstraal is dus $\frac{1}{4}$ van deze vlakendiagonaal.

De fcc eenheidscel bevat per cel 4 octaëdrische en 8 tetraëdrische holtes (figuur 12a,b).

Octaëdrische holtes

Eén octaëdrische holte wordt gevormd door alle atomen op de middens van de vlakken van de eenheidscel, zie figuur 12a. Het centrum bevindt zich dus op $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ Deze holte ligt geheel in de cel en 'telt' dus voor één. De centra van de andere octaëdrische holtes bevinden zich op de middens van de 12 ribben. Maar omdat iedere holte gedeeld wordt door 3 aangrenzende cellen ligt er maar $\frac{1}{4}$ van de holte in de cel. Samen geven zij een bijdrage van 3 holtes per eenheidscel ($12 \cdot \frac{1}{4} = 3$). De coördinaten van de centra zijn dan bv. $(\frac{1}{2}, 0, 0)$, $(\frac{1}{2}, 1, 0)$, $(1, \frac{1}{2}, 1)$, $(0, \frac{1}{2}, 1)$, etc.. De as van een holte is een ribbe. Een holte wordt gevormd door de twee atomen in de cel getekend op het uiteinde van de as, twee atomen in de cel getekend op de middens van de twee aangrenzende vlakken en de twee laatste atomen zijn afkomstig van aangrenzende cellen. Het zal duidelijk zijn dat een eenheidscel in totaal 4 octaëdrische holtes bevat.

Tetraëdrische holtes

De centra van de 8 tetraëdrische holtes bevinden zich op:

$(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$ $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$

$(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$ $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$ $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$

Alle holtes liggen geheel in de eenheidscel en behoren dus ook alle tot die cel. De tetraëdrische holte $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ (zie figuur 12b) wordt gevormd door:

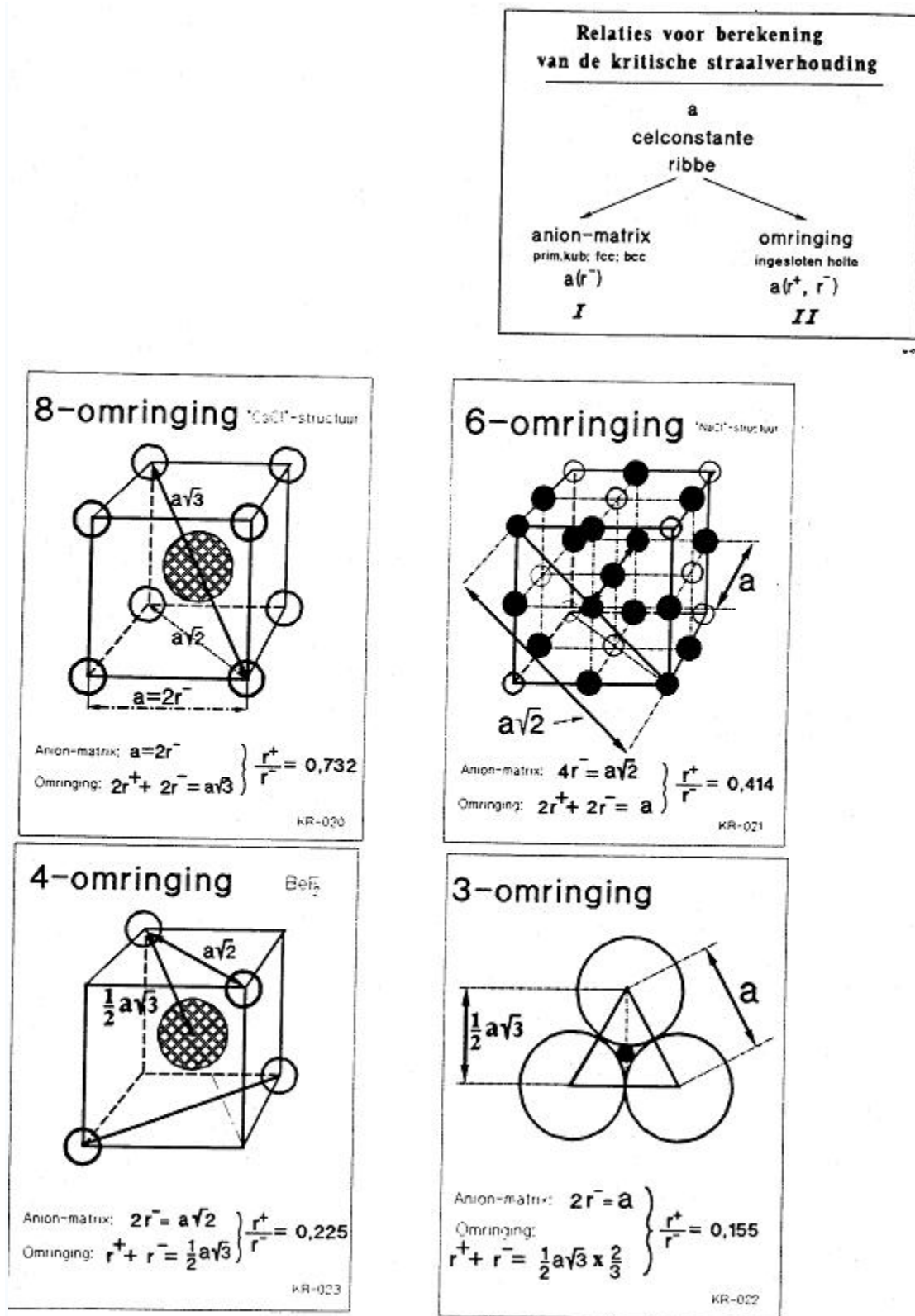
het atoom op het hoekpunt $(1,0,0)$, het atoom in het midden van het grondvlak $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, het atoom in

het midden van het voorvlak $(1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ en het atoom in midden van het linkerzijvlak $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$

In figuur 12b is het tetraëdrisch centrum $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$ volledig aangegeven. Octaëdrische holtes zijn bijna tweemaal zo groot als tetraëdrische holtes.

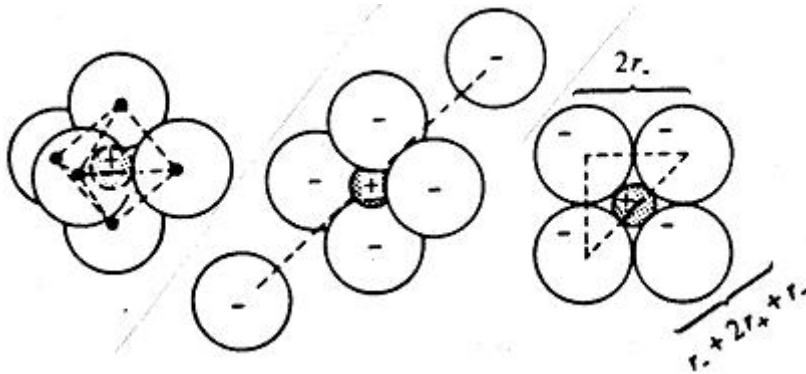
Ionaire stoffen kunnen beschreven worden met dichtste stapelingen van (meestal) negatieve ionen waarbij een gedeelte van de octaëder- en tetraëderholtes gevuld zijn met kleine positieve ionen. Met behulp van wat eenvoudige wiskunde kan dan voor elke geometrie de ideale straalverhouding berekend worden tussen deze ionsoorten (figuur 14).

1.2.6. Berekening straalverhouding in ionaire stoffen



figuur 14 Berekening straalverhouding in ionaire rooster

1.2.7. Berekening straalverhouding



Voorbeeld: straalverhouding in octaëdrische interstitiële positie

$$\frac{2r_-}{2r_- + 2r_+} = \cos 45^\circ = 0,707$$

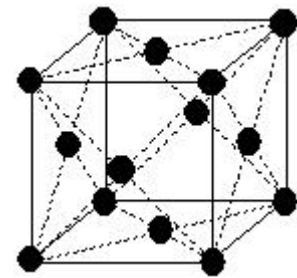
$$r_- = 0,707r_- + 0,707r_+$$

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

$$\frac{r_+}{r_-} = \frac{0,293}{0,707} = 0,414$$

1.2.8. Dichtheid van een pakking F.C.C. als voorbeeld

aantal bollen in eenheidscel	$8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2}$
straal van een bol	r
volume van een bol	$\frac{4}{3} \pi r^3$
ribbe van de kubus	a
volume van de kubus	a^3

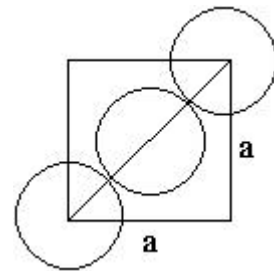


dichtheid (eenheidsloos) =

$$\frac{\text{aantal bollen in de cel} \cdot \text{volume van een bol}}{\text{volume van de cel}} = \frac{4 \cdot \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3}$$

de pakkingsvoorwaarde is: $2r = \frac{1}{2} a \sqrt{2}$

Hieruit volgt dat de dichtheid is: $\frac{16}{3} \pi \left(\frac{1}{4} \sqrt{2}\right)^3 = \frac{1}{6} \pi \sqrt{2} = 0,74$



kristalstructuur	aanduiding	aantal bollen in eenheidscel	pakkingsvoorwaarde	dichtheid (zonder eenheid)
vlak gecentreerd kubisch	fcc of ccp	$8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4$	$2r = \frac{1}{2} a \sqrt{2}$	$\frac{1}{6} \pi \sqrt{2} = 0,74$
idem: hexagonaal dichtst gestapeld	hcp	$8 \cdot \frac{1}{8} + 1 = 2$	$2r = \frac{1}{2} a \sqrt{2}$	$\frac{1}{6} \pi \sqrt{2} = 0,74$
lichaamsgecentreerd kubisch	bcc	$8 \cdot \frac{1}{8} + 1 = 2$		$\frac{1}{8} \pi \sqrt{2} = 0,68$
simpel kubisch	sc	$8 \cdot \frac{1}{8} = 1$	$2r = a$	$\frac{1}{6} \pi = 0,52$

$$\text{dichtheid } \rho = \frac{\text{aantalbollen in de cel} \cdot \frac{\text{gewicht}}{\text{atoom}}}{\text{volume van de eenheidscel}} \text{ in } \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

1.3. *Kwantumtheorie (golfmechanica)*

1.3.1. **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 massalooze 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 ψ 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, ψ^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 He^+ en 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.

1.3.2. **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 ψ . 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.

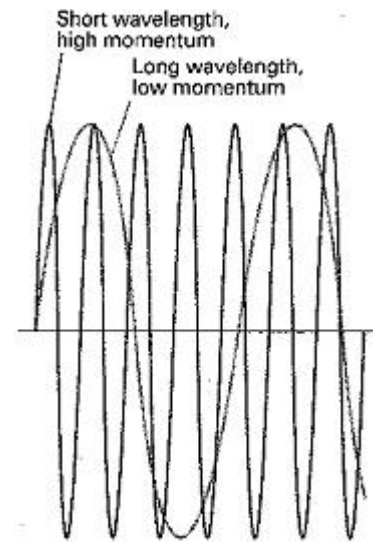
1.3.2.1. *De De Broglie-relatie en de kinetische energie*

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 λ 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.



1.3.2.2. 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 Δx de onzekerheid in plaats is, Δp 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.

1.3.2.3. 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_{kin} en de potentiële energie V .

1.3.2.4. 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

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

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 dus 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

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

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:

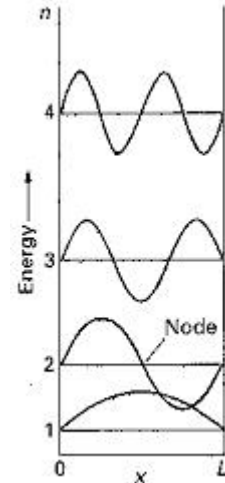
- Als het aantal knopen toeneemt, neemt ook de energie toe.
- Hoe groter het systeem, hoe dichter de energieniveaus bij elkaar komen.

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

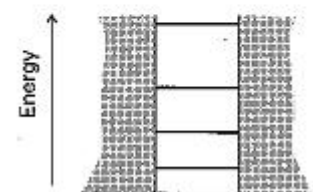
Ter illustratie van het tweede punt: de grootte van een doos wordt uitgedrukt door de lengte van de doos L en de onderlinge afstand tussen twee opeenvolgende energieniveaus met kwantumgetallen $n + 1$ en n is

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

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 dichterbij 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.

1.3.2.5. 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 ν 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 ν absorbeert of uitzendt. Dit wordt uitgedrukt in de Bohr-frequentievoorwaarde die stelt dat bij een energieverandering ΔE 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 ΔE mogelijk. Dus komen slechts bepaalde waarden van ν 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 grootte is het golfgetal $\tilde{\nu}$:

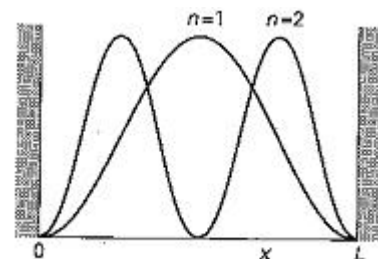
$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}$. De eenheid van het golfgetal is $\frac{1}{\text{lengte}}$ (gewoonlijk cm^{-1}). Het golfgetal in cm^{-1} kan

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 cm^{-1} . Golfgetallen van zichtbaar licht liggen rond $2 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$; die van ultraviolet licht liggen bij 10^5 cm^{-1} . In termen van het golfgetal luidt de Bohr frequentievoorwaarde $\Delta E = hc\tilde{\nu}$

1.3.2.6. 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 ψ^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 ψ^2 groot is en je zult het deeltje niet vinden als ψ^2 nul is. De grootte ψ^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 ψ 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 ψ^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 golf functies.

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.

1.3.2.7. Het teken van een golf functie

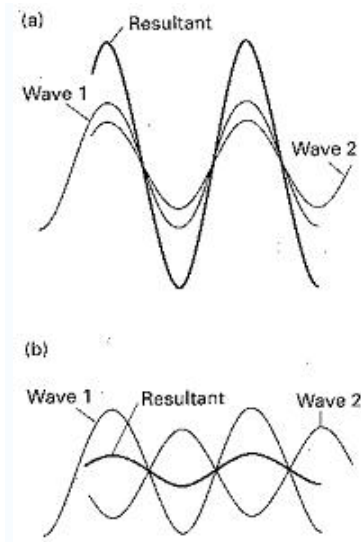
Zoals andere golven, hebben golf functies gebieden met positieve of negatieve amplitude. In tegenstelling tot watergolven, waarbij een positieve uitwijking van de golf een golftop voorstelt en een negatieve een golfdal, hebben de tekens hier geen directe fysische betekenis. Een positief gebied in de 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 ψ 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. Golf functies 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).

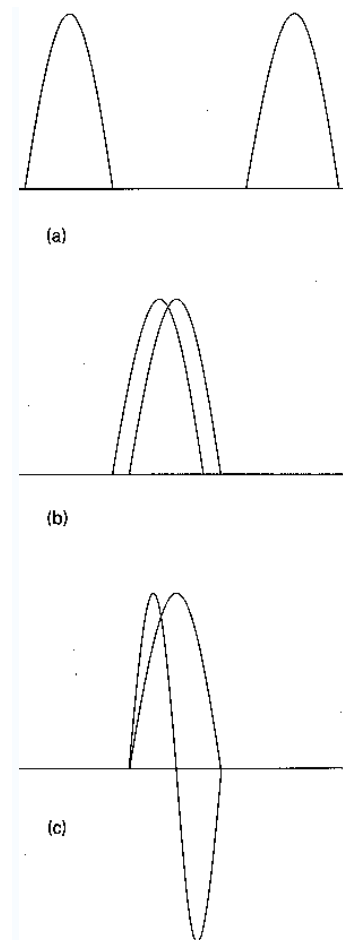
De mate waarin twee golf functies ψ_1 en ψ_2 met elkaar interfereren wordt gemeten door de overlapintegraal, gedefinieerd als

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

Als twee golf functies ruimtelijk ver van elkaar gescheiden zijn (fig. figuur 16a, bijvoorbeeld als ze deeltjes beschrijven in verschillende dozen), dan is $S = 0$ omdat de ene functie groot is waar



figuur 15



figuur 16

de andere klein is; dan is hun product overal klein. Als de twee golf functies erg op elkaar lijken en hetzelfde teken hebben in het gebied dat ze delen (fig. figuur 16b), 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 16c), 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.

1.3.3. 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.

1.3.3.1. 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 ϵ_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

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

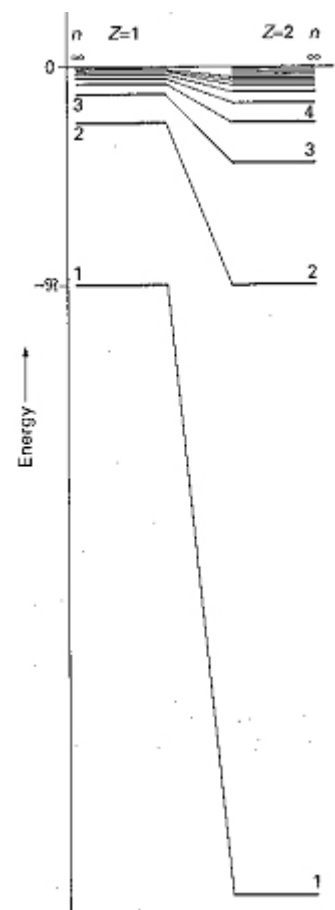
Hierin is V de bovenvermelde potentiële energie. Het is belangrijk om eraan te denken dat de hieronder verkregen oplossingen horen bij de 'centrosymmetrische' Coulombpotentiaal.

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

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



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.

1.3.3.2. 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:

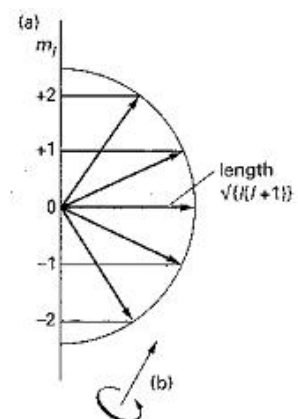
- er is slechts één orbitaal in een *s*-subschil ($l = 0$), deze heeft $m_l = 0$; deze orbitaal heet een *s*-orbitaal.
- er zijn drie orbitalen in een *p*-subschil ($l = 1$) met kwantumgetallen $m_l = +1, 0$ en -1 ; deze worden *p*-orbitalen genoemd.
- de vijf orbitalen van een *d*-subschil ($l = 2$)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

1.3.3.3. 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.

1.3.3.4. 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. Zoals 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 $\frac{1}{2}$).

1.3.3.5. 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 3 geeft een overzicht van de kwantumgetallen.

Tabel 3

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 5). Bovenstaande voorwaarden leiden dan tot de kwantumgetalcombinaties voor elektrongolven in een atoom (Tabel 4).

Tabel 4 Kwantumgetallen 1) per subschil 2) per hoofdschil

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

Tabel 5 Aanduiding l

1	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 subschillen ($l = 0$ 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 $3d_{z^2}$.

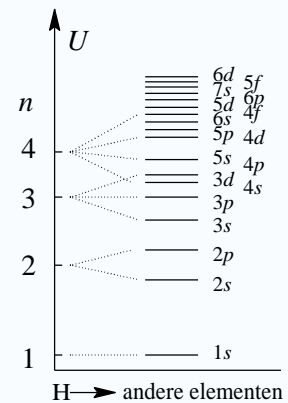
1.3.3.6. Orbitaal en energie

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 17 of zoals hieronder is aangegeven.

figuur 17 Orbitaal en potentële energie

$n \setminus l$	0	1	2	3
	s^2	p^6	d^{10}	f^4
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	$7s$	$7p$		



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

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

1.3.3.7. 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 golf functie 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 golf functies hebben knoopvlakken: vlakken waar de golf functie 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'.

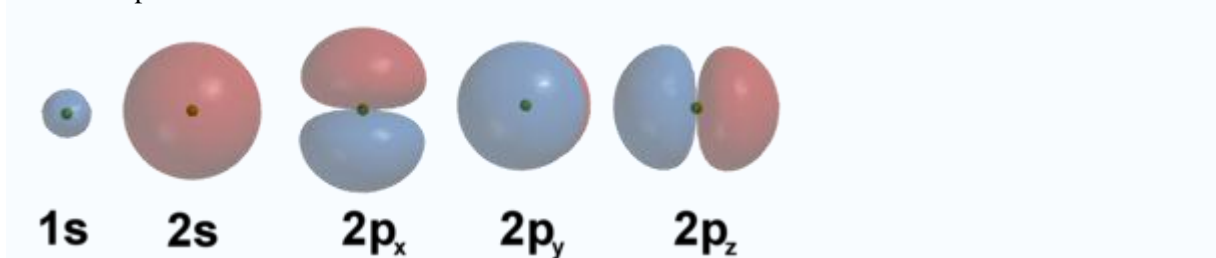
p

De eerstvolgende vorm is de p-orbitaal. Deze vertoont een halter vorm, 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,...) hebben naast het knoopvlak tussen de halters ook nog knoopvlakken zoals de hogere s orbitalen, in de vorm van een bolschil.

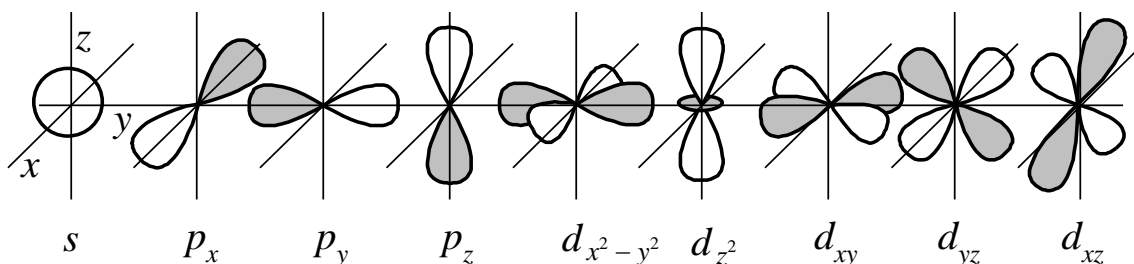
d, f, g, h...

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

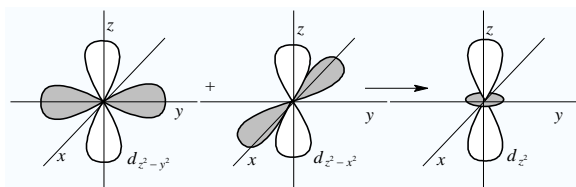


De vorm van de verschillende orbitalen

Een s-orbitaal heeft dus een bolvorm, een p-orbitaal een halter vorm en een d-orbitaal een 'klaverblad' vorm (figuur 18). 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 19 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 18).



figuur 18 Atoomorbitalen: s-, p-, en d



figuur 19 Een lineaire combinatie van d-orbitalen

1.3.4. Superpositiebeginsel

1.3.4.1. Inleiding

Heel belangrijk in de orbitaaltheorie is dat atoomorbitalen wiskundig gezegd orthogonaal zijn. Dat wil zeggen dat als het product van de golf functies van twee verschillende orbitalen f_1 en f_2 over de ruimte wordt geïntegreerd, deze integraal precies nul is: $\int_{\bar{x}} f_1(\bar{x}) \cdot f_2(\bar{x}) d\bar{x} = 0$

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 golf functies ψ_1 en ψ_2 , dan bevindt het zich ook in een mengtoestand met de golf functie $\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2$. 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.

1.3.4.2. Hybridisatie

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

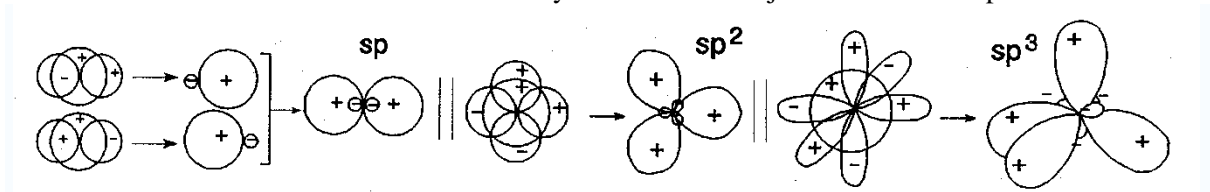
Chemische bindingen (zogenaamde *covalente bindingen*) tussen atomen kunnen worden gevormd wanneer twee atomen die vlak bij elkaar liggen twee energiegunstige orbitalen hebben en overlap geven, met twee elektronen in totaal.

De oorspronkelijke atoomorbitalen zijn meestal niet geschikt om bij binding goed te overlappen. Alleen in het H₂ 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° 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.

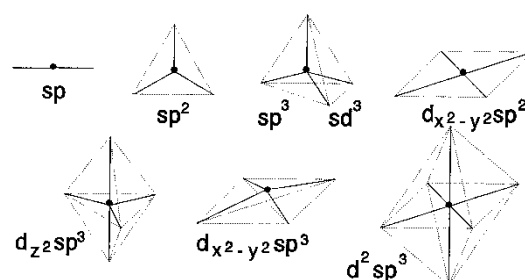


hybridisatie

- Tijdens hybridiseren blijft het aantal orbitalen constant. In elk hybrideorbitaal passen maximaal twee elektrongolven.
- Het kleine lobje van een hybrideorbitaal wordt meestal verwaarloosd.

Tabel 6 verband tussen aantal elektronenpaarrichtingen *, hybridisatie en geometrie

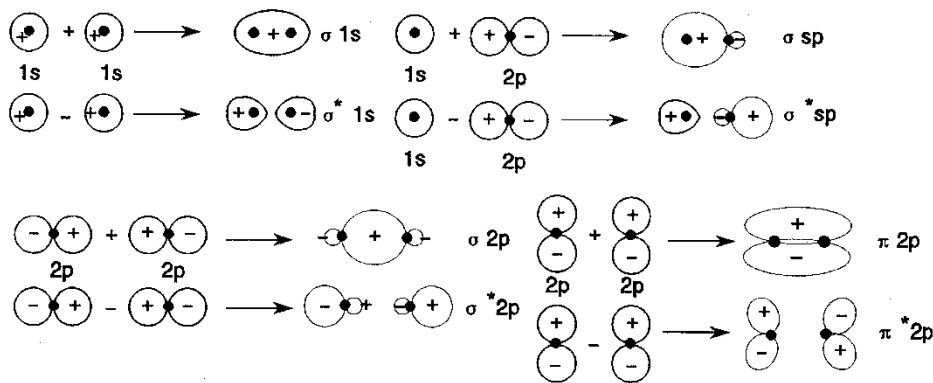
* hybridisatie	geometrie
2 sp	lineair
3 sp^2	trigonaal
4 sp^3 of sd^3 (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})	tetraëdrisch
dsp^2	vlakke 4-omringing
5 dsp^3	trigonale bipiramide
dsp^3	tetragonale piramide
6 d^2sp^3	octaëdrisch



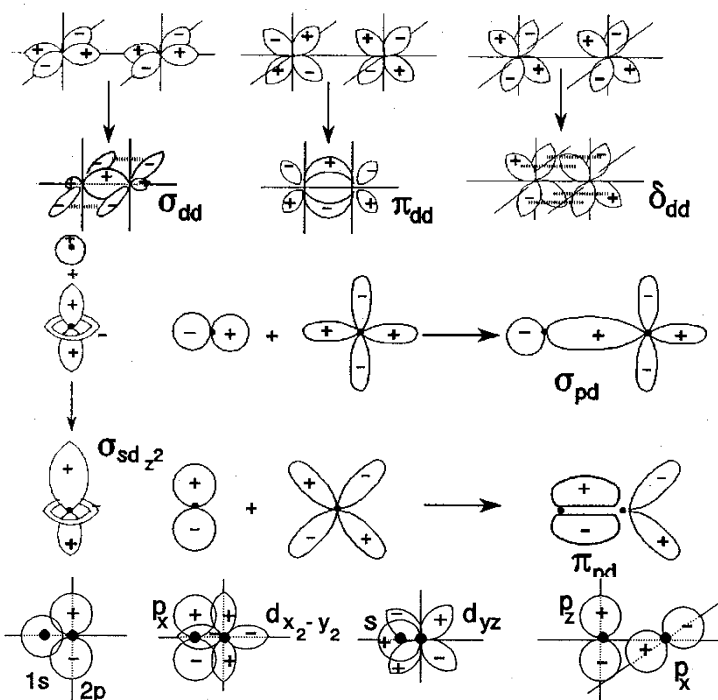
1.3.4.3. Atoombinding en M.O.

geometrie

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 σ en σ^* . *p*-Orbitalen kunnen elkaar op twee manieren naderen, nl. kop aan kop (levert σ -M.O.'s) of zijdelings (levert π -M.O.'s). De zijdelingse nadering geeft minder interferentie waardoor de energiewinst respectievelijk het energieverlies minder groot is dan bij σ . *d*-Orbitalen geven drie mogelijkheden (die respectievelijk leiden tot σ - π - en δ -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.

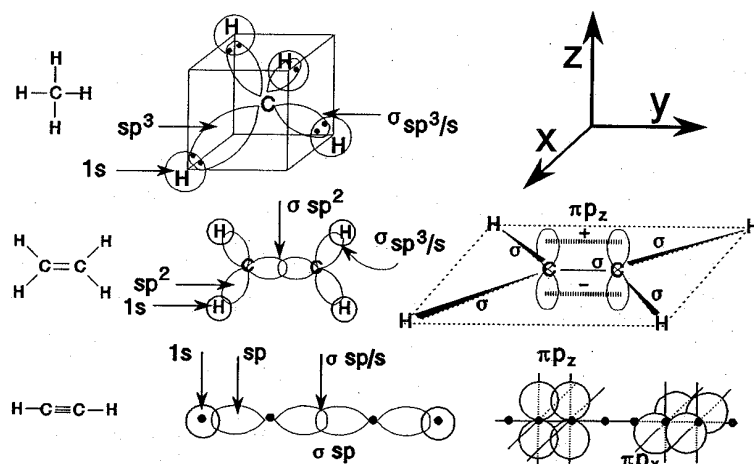
Een (gevuuld) B.M.O. levert energiewinst, een (gevuuld) A.B.M.O. energieverlies.

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 σ -binding genoemd. Een σ -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 π -bindingen genoemd. Er is geen rotatievrijheid meer (draaien om de binding zou de overlap tussen de orbitalen verminderen).

π -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 π -binding 'boven en onder' met een tweede atoom, en de ander (p_y) 'voor en achter' met een derde atoom.

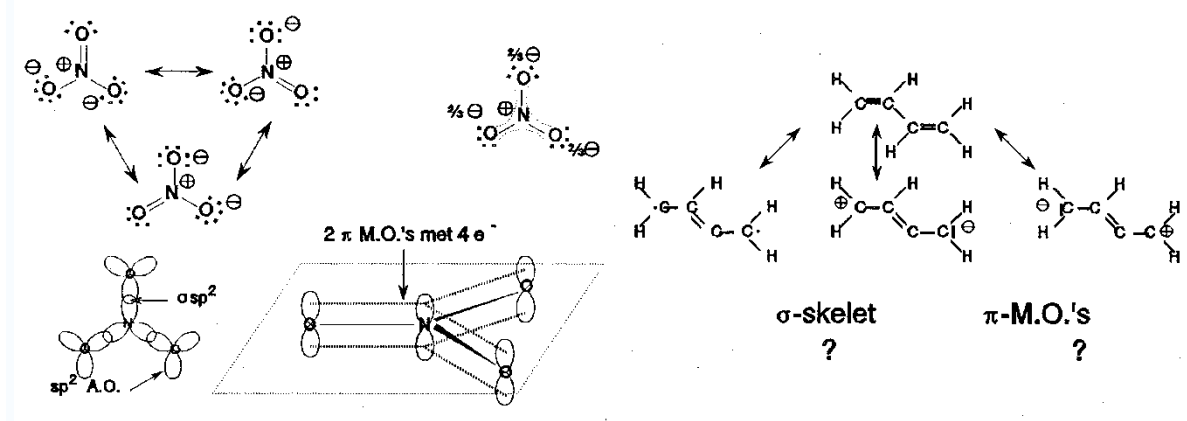


hybridisatie bij koolwaterstoffen

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.).

1.3.4.4. Delocalisatie/mesomerie

Bij zijdelingse overlap van de p-orbitalen van twee atomen ontstaat een π - en een π^* -M.O. Meestal zal alleen π gevuld zijn vanwege zijn lagere potentiële energie. Bij zijdelingse overlap van de p-orbitalen van n atomen ontstaan n π -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 *gedelocaliseerd*. 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 delocalisatie heet dan ook *mesomerie-energie* (delocalisatie- of resonantie-energie). De p-orbitalen van deze n atomen moeten wel zijdelings kunnen overlappen, waardoor alleen in een vlak molecuulgedeelte delocalisatie/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 $(4n + 2)$ π -elektronen over de hele ring gedelokaliseerd zijn: regel van Hückel. Andere voorbeelden van aromatische systemen staan in de fig.

1.3.5. Het deeltje in een doos

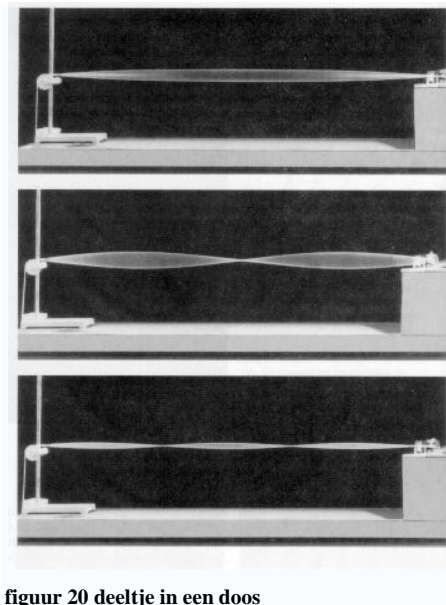
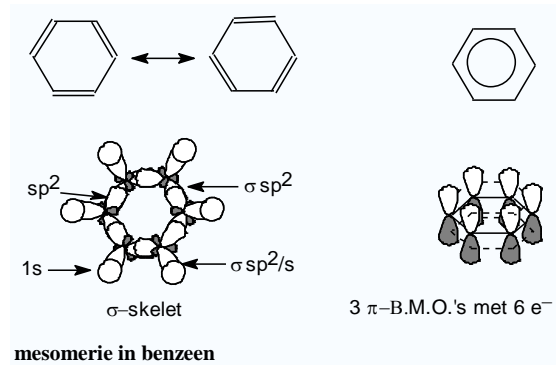
Kenmerkend voor de elektronen in een atoom is dat ze te weinig energie hebben om aan de aantrekkingskracht van de kern te ontsnappen. Vrijwel alle waarneembare eigenschappen van atomen komen eruit voort dat de elektronen zich in deze beperkte ruimte als golf gedragen. De schrödingervergelijking beschrijft dit gedrag maar alleen voor eenvoudige atomen zoals waterstof kan deze vergelijkig exact worden opgelost. Voor meer complexe atomen moeten vereenvoudigde benaderingen en numerieke oplossingen via de computer worden gebruikt. Zelfs voor het waterstofatoom is het nog een heel werk, daarom beginnen we liever meteen met een eenvoudiger model om de opsluiting van de elektronen te onderzoeken. Golven die worden opgesloten in een beperkte ruimte zijn we al eerder tegengekomen: in een trillende snaar zitten de golven opgesloten tussen de uiteinden van de snaar. Het resultaat hiervan kennen we: de snaar brengt een beperkt aantal frequenties voort. Door de snaar aan twee kanten in te klemmen worden de golven worden bij de uiteinden teruggekaatst en door de interferentie van de heenlopende en teruglopende golven ontstaan staande golven. Alleen de golven die bij de lengte van de snaar passen blijven over en deze bepalen de frequentie van het geluid dat de snaar voortbrengt.

Er zijn kwantumsystemen die in bepaalde opzichten heel veel op de trillende snaar lijken. Als je licht opsluit tussen twee spiegels bijvoorbeeld dan kan er tussen de spiegels een staande lichtgolf ontstaan. Dit principe wordt bijvoorbeeld gebruikt in een laser.

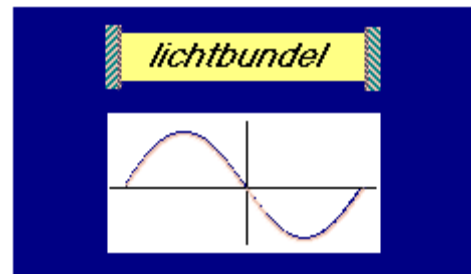
1.3.5.1. Gedachtenexperiment

We sluiten een foton op tussen twee spiegels zodat er een staande golf ontstaat. Neem bijvoorbeeld licht met een golflengte van $0,50 \mu\text{m}$ en zet de spiegels ook op $0,50 \mu\text{m}$ afstand van elkaar. Dan past er precies één golflengte tussen, zodat je een staande golf krijgt met twee knopen aan de uiteinden, en een knoop in het midden met aan weerszijden twee buiken, zie figuur 21. In het bovenste deel van de figuur is de 'lichtbundel' tussen de spiegels weergegeven. In de grafiek eronder staat de amplitudo van de lichtgolf uitgezet. De negatieve waarde van de amplitudo in het rechterdeel van de grafiek geeft aan dat de golf daar in tegenfase is met de golf in het linkerdeel.

vraag Leg uit of je bij het beschrijven van deze situatie het golfmodel of het deeltjesmodel voor het foton moet gebruiken.



figuur 20 deeltje in een doos



figuur 21

Het foton tussen twee spiegels is natuurkundig weliswaar heel anders dan de trillende snaar maar de wiskunde voor het beschrijven van de staande golf is precies hetzelfde. Ook voor elektronen zijn er dergelijke voorbeelden. Binnen sommige langgerekte moleculen kan een elektron bijvoorbeeld nagenoeg vrij bewegen van de ene kant van het molecuul naar de andere kant maar aan de uiteinden kan het niet ontsnappen. De amplitudo van de elektrongolf moet daarom nul zijn bij de uiteinden. De golf wordt dus weerkaatst en in het molecuul ontstaan staande golven. We zullen later zien hoe met behulp van dit model het spectrum van het molecuul kan worden berekend.

De wiskundige beschrijving van een kwantumdeeltje / kwantumgolf / kwantumobject (net hoe je het noemen wilt) dat vrij kan bewegen binnen een bepaalde ruimte lijkt sterk op die van een trillende snaar. Binnen de kwantumfysica heet dit het deeltje-in-een-doosmodel. Het deeltje-in-een-doosmodel heeft een aantal buitengewoon prettige eigenschappen:

de wiskunde is erg eenvoudig.

het model geeft onmiddellijk kwalitatieve verklaringen voor een aantal typische kwantumverschijnselen zoals:

- het bestaan van discrete energieniveaus. Ook in ingewikkelder systemen blijft het zo dat ieder opgesloten golfverschijnsel aanleiding geeft tot het bestaan van een discreet spectrum van resonantiefrequenties. We zullen nog zien hoe deze overeen komen met energieniveaus.
- de stabiliteit van het atoom. De grootste golflengte die een opgesloten kwantumdeeltje kan hebben komt overeen met de laagste energie. Kleiner kan de energie niet worden en een scenario waarbij het elektron op de kern valt, zoals in het zonnestelselmodel bestaat hier dus niet.

Ondanks zijn eenvoud heeft het model interessante toepassingen: situaties waarin het in vrij goede benadering bruikbaar is zelfs voor kwantitatieve berekeningen.

vraag In een laser wordt licht weerkaatst tussen twee spiegels. Binnen metaaldraad kan een elektron nagenoeg vrij bewegen van de ene kant van de draad naar de andere kant maar aan de uiteinden kan het niet ontsnappen.

Geef aan om welke redenen het deeltje-in-een-doosmodel op deze beide voorbeelden van toepassing is.

Energieniveaus

Net als bij een snaar moeten er bij het kwantumdeeltje in een doos altijd een geheel aantal halve golflengten in de doos passen. ($L = 1/2 n \times \lambda_n$) Het deeltje in de doos heeft daarom discrete mogelijke golflengten $\lambda_n = 2 L/n$

Volgens de formule van De Broglie, $p = h/\lambda$, correspondeert impuls met golflengte. Via $E_k = 1/2 mv^2 = p^2/2m$ bepaalt de golflengte ook de kinetische energie van het deeltje. De potentiële energie is binnen de doos constant, en omdat bij potentiële energie alleen de verschillen belangrijk zijn mogen we deze constante nul kiezen. We vinden zodoende voor de totale energie van het deeltje in het doosje een discreet stel mogelijke energieniveaus E_n :

$$E_n = E_k(\lambda_n) = n^2 h^2 / 8 mL^2$$

De energie van het elektron kan dus alleen discrete waarden hebben en bij de 'grondtoon', de golf met de grootste golflengte, hoort de laagste energie. De energie van deze grondtoestand is $E_1 = h^2/8mL^2$.

Waarschijnlijkheid

Experiment

Afgezien van het spectrum van mogelijke golflengten is het kwantumdeeltje in een doos niet echt te vergelijken met een trillende snaar. Met de sterkst denkbare microscoop zou je bijvoorbeeld het deeltje nog niet kunnen zien trillen, want het is niet iets materieels dat daar trilt. Toch zijn er wel manieren om iets van het golfgedrag van elektronen zichtbaar te maken.

Een 'scanning tunneling microscoop' is een instrument waarmee details van atomaire schaal kunnen worden waargenomen. Met een zeer dunne naald, waarvan de punt maar één atoom dik is, wordt een oppervlak afgetast op zo'n manier dat de naald het oppervlak net niet raakt. Tussen naald en oppervlak wordt een spanning aangelegd en er gaat een heel klein, maar meetbaar stroompje lopen. De grootte

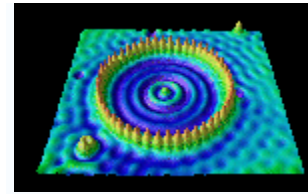
van deze stroom hangt sterk af van de afstand tussen de naald en het oppervlak en door de stroom te meten kan met de computer een beeld worden gevormd van het afgetaste oppervlak.

Wat in feite gemeten wordt is de afstand tussen de buitenste elektronen van het atoom op de punt van de naald en de buitenste elektronen van de atomen op het oppervlak. Omdat de elektronen zich op deze schaal gedragen als golven, is de afstand niet helemaal scherp bepaald en op de opnamen is dit golfkarakter soms zeer duidelijk waarneembaar.

In de figuur is een ring van 48 ijzeratomen op een koperoppervlak te zien. De twee bulten buiten de ring zijn verontreinigingen. De verdere patronen, de ringen in het midden en de golfachtige structuren buiten de ring, zijn afkomstig van staande golven van de elektronen op het koperoppervlak.

Eerder is al gezegd dat een kwantumgolf alleen waarneembaar is via waarschijnlijkheden. Dat geldt ook in dit geval. De stroom die wordt gemeten is evenredig met de waarschijnlijkheid dat een elektron overspringt van de punt van de naald naar het oppervlak. Deze is groter op plaatsen waar het kwadraat van de amplitudo van de elektrongolven op het oppervlak dichtbij de naald groter is. Bij een staande golf is dit bij de buiken van het golfpatroon. De golven op het plaatje geven dus de plaats aan waar de buiken van de staande elektrongolven op het oppervlak zich bevinden.

In het deeltje-in-een-does model wordt het deeltje beschreven door de staande golven die in de doos passen. Ook hier geldt weer dat er bij een meting van de positie van het deeltje een reductie van de toestand plaatsvindt en dat de kans om het deeltje ergens aan te treffen wordt gegeven door het kwadraat van de amplitudo van de golf functie in dit punt.



figuur 22

2. Fysische Chemie

2

**F
Y
S
I
S
C
H
E
M
I
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 H_3PO_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 $\frac{\text{term1}}{\text{term2}} < 0,01(0,05)$

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 H_2S (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 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.

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

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

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

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:

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

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

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 H_3Z) 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 *distributiediagram*. 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 H_4Y , dan blijkt dat bij $pH = 2$ de vormen H_4Y , H_3Y^- en H_2Y^{2-} voorkomen, terwijl HY^{3-} en Y^{4-} nauwelijks worden aangetroffen. Dat is belangrijke informatie omdat uitsluitend Y^{4-} met metaalionen kan complexeren (zie pagina 46).

2 het distributiediagram:

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

$$\alpha_3 = \frac{[H_3Z]}{c_{\text{zuur}}}; \quad \alpha_2 = \frac{[H_2Z^-]}{c_{\text{zuur}}}; \quad \alpha_1 = \frac{[HZ^{2-}]}{c_{\text{zuur}}}; \quad \alpha_0 = \frac{[Z^{3-}]}{c_{\text{zuur}}}$$

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 α_3 en H^+ uitdrukken:

$$\alpha_2 = \frac{[H_2Z^-]}{c_{\text{zuur}}} = \frac{[H_3Z]}{c_{\text{zuur}}} \cdot \frac{[H_2Z^-]}{[H_3Z]} = \alpha_3 \cdot \frac{K_1}{[H^+]} \quad (4)$$

en op overeenkomstige wijze:

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

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

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

$$\frac{1}{\alpha_3} = \frac{c_{\text{zuur}}}{[H_3Z]}$$

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 α_3 (dus van $[\text{H}_3\text{Z}]$) bij zo laag mogelijke pH en het maximum van α_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 α_2 moet dus een minimum in $1/\alpha_2$ als functie van $[\text{H}^+]$ ontstaan. Dan moet gelden:

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

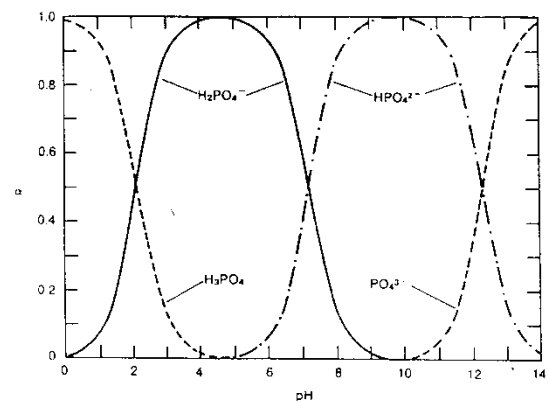
Als de derde term uit het rechterlid van deze vergelijking verwaarloosbaar is wordt α_2 maximaal als:

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

Op overeenkomstige wijze kan uit vergelijking (9) berekend worden dat α_1 maximaal is als:

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

In figuur 23 is het op deze manier verkregen distributiediagram voor H_3PO_4 ($\text{p}K_1 = 2,23$; $\text{p}K_2 = 7,21$ en $\text{p}K_3 = 12,32$) weergegeven.



figuur 23 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 H_3PO_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:

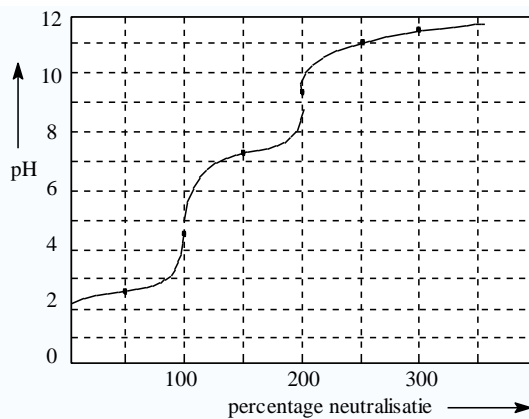
$$\frac{[H_3Z]}{[H_2Z^-]} \leq 10^{-3} \quad (11) \quad \text{en gelijktijdig:} \quad \frac{[H_2Z^-]}{[HZ^{2-}]} \geq 10^3 \quad (12)$$

Hieruit volgt dat:

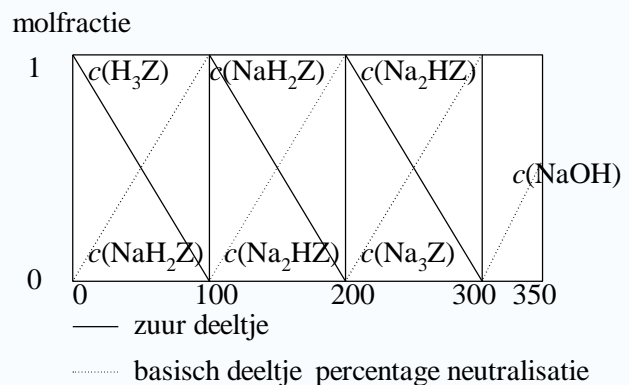
$$\frac{[H_2Z^-]}{[H_3Z]} \cdot \frac{[H_2Z^-]}{[HZ^{2-}]} = \frac{K_1}{K_2} \geq 10^6$$

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 25 titratie van fosforzuur



figuur 24 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 titratiekromme (figuur 25) van een driebasisch zuur de verschillende neutralisatiestappen als volledig op zichzelf staand beschouwen. Schematisch worden dan de stadia doorlopen zoals weergegeven in figuur 24. 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:



ladingbalans

$$[H^+] + [Na^+] = [OH^-] + [H_2Z^-] + 2[HZ^{2-}]$$

massabalans 1

$$c_{\text{zout}} = [Na^+]$$

massabalans 2

$$c_{\text{zuur}} = [H_3Z] + [H_2Z^-] + [HZ^{2-}]$$

Indien we er echter vanuit gaan dat in het 100% punt geldt dat de fractie H_2Z^- maximaal zal zijn (maximum voor α_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: $\text{pH} = \frac{\text{p}K_2 + \text{p}K_3}{2}$

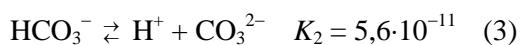
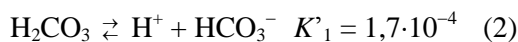
De derde sprong in de titratiecurve is niet of nauwelijks zichtbaar als de $\text{p}K_3$ te groot is (≥ 10). In dat geval komt de enige informatie die over K_3 verkregen kan worden uit de pH bij 200% neutralisatie. geeft de titratiekromme weer voor de titratie van 0,5 M H_3PO_4 oplossing.

2.1.3.2. de rol van koolzuur bij titraties

Koolstofdioxide lost enigszins op in water, waarna H_2CO_3 ontstaat: $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$

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

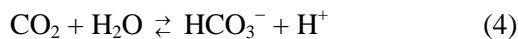
H_2CO_3 geeft vervolgens aanleiding tot de volgende evenwichten:



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

$$K_1 = K'_1 K = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \times \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CO}_2]} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]} = 4,4 \cdot 10^{-7}$$

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

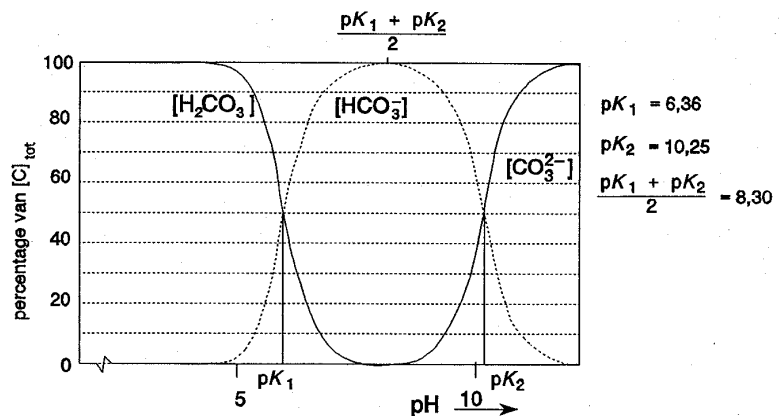


Koolstofdioxide gedraagt zich, opgelost in water, dus als een zuur en kan daardoor storend werken bij titraties. Onder normale omstandigheden is de concentratie CO_2 in een oplossing ongeveer $1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ en in een met CO_2 verzadigde oplossing zelfs $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, zodat vrij grote fouten kunnen ontstaan als H_2CO_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:

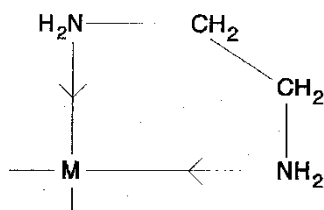
$$\alpha_2 = \frac{[\text{CO}_2]}{c_{\text{koolstofdioxide}}}; \alpha_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{c_{\text{koolstofdioxide}}}; \alpha_0 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{c_{\text{koolstofdioxide}}}$$

figuur 26 Distributiediagram van koolzuur

Nu kan voor de verschillende fracties een distributiediagram verkregen worden (figuur 26). 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% H_2CO_3 en 99,7% 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 CO_3^{2-} in oplossing aanwezig is, terwijl voor $\text{p}K_1 \leq \text{pH} \leq \text{p}K_2$ hoofdzakelijk HCO_3^- in oplossing aanwezig is.

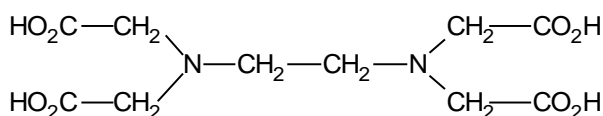


2.1.4. Metaalcomplexen



figuur 27 Complex met ethaandiamine

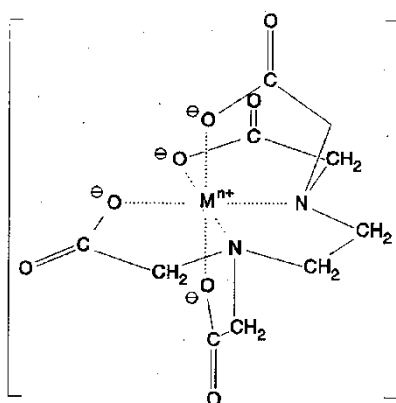
In het algemeen zal een metaalion met een *monodentaat* ligand, d.w.z. met een ligand dat slechts één elektronenpaar voor een complexbinding ter beschikking heeft, meerdere complexen kunnen vormen die qua stabiliteit niet ver uiteenliggen.



figuur 28 EDTA

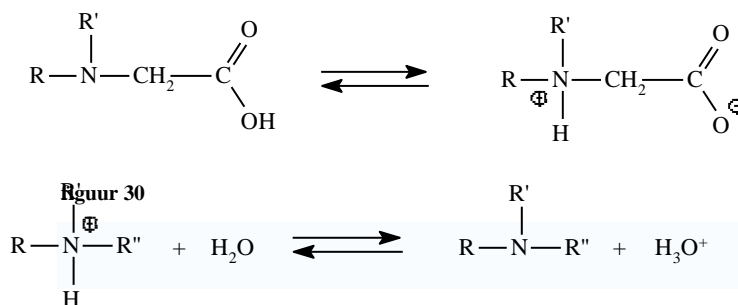
Zo zijn van Ni^{2+} en NH_3 de structuren $\text{Ni}(\text{NH}_3)^{2+}$, $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+}$, $\text{Ni}(\text{NH}_3)_3^{2+}$, ..., $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ bekend; voegt men bepaalde concentraties van Ni^{2+} en NH_3 bij elkaar, dan zullen gezien het geringe verschil in stabiliteit, verschillende van deze structuren gelijktijdig in de oplossing voorkomen. De complexvormingsreactie van Ni^{2+} en NH_3 is dus bepaald niet éénzijdig te noemen. Op basis van die reactie is een titratie dus nauwelijks uitvoerbaar. Elk ligand stelt hier slechts één elektronenpaar ter beschikking van 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 27). 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 28).

figuur 29 Zestendig complex met EDTA



figuur 31

Dit is een vierwaardig zuur, dat in volledig gedissocieerde vorm als hexadentaat kan optreden, figuur 29.

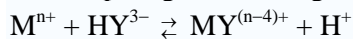


figuur 30

De complexvorming met EDTA is dus pH afhankelijk. Geven we EDTA weer als H_4Y , dan is dus alleen Y^{4-} geschikt voor complexvorming. H_4Y heeft in water bij kamertemperatuur de volgende $\text{p}K_z$ waarden: $\text{p}K_1 = 2,0$; $\text{p}K_2 = 2,7$; $\text{p}K_3 = 6,2$; $\text{p}K_4 = 10,3$.

De eerste twee tamelijk lage waarden komen overeen met een dissociatie van een relatief sterk carbonzuur. De laatste twee (met name $\text{p}K_4$) zijn onverwacht hoog, misschien door een zwitterionstructuur met een geprotoneerd stikstofatoom (figuur 30). De zuurconstante heeft dan

betrekking op het evenwicht in figuur 31). Het distributiediagram van EDTA (figuur 32) is nu eenvoudig samen te stellen. Bij een gebufferde oplossing met $\text{pH} \approx 8,5$ met voornamelijk HY^{3-} wordt het complex gevormd volgens:



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

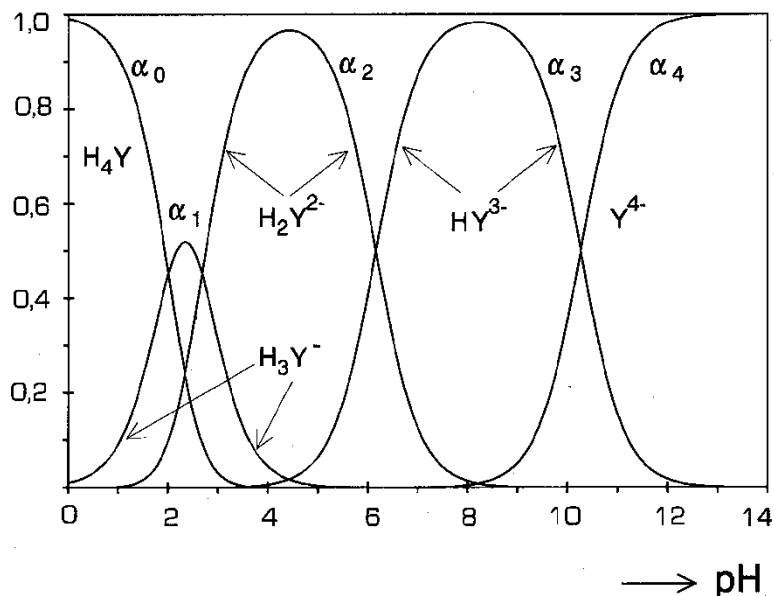
K_{diss} heeft betrekking op $\text{MY}^{(n-4)+} \rightleftharpoons \text{M}^{n+} + \text{Y}^{4-}$

Bij een gebufferde oplossing met $\text{pH} \approx 4,5$ is voornamelijk H_2Y^{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 H^+ .

EDTA complexeert met zeer veel metaalionen. Vaak werkt men bij zo laag mogelijke pH om vorming van ongewenste metaalhydroxiden tegen te gaan.



figuur 32 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 ΔV 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 toestandsgrootheid 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 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° , 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° 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 ν_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° en 25 °C wordt de standaard- (of absolute) entropie S° genoemd. De verandering van de entropie bij een chemische reactie wordt gegeven door:

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

ΔG = 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 γ . 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:

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

c^0 is referentieconcentratie (vaak 1 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 γ 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:

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

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

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

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

$$\Delta_r G^0(T) = -RT \ln K \text{ kan geschreven worden als } \Delta_r S^0 - \frac{\Delta_r H^0}{T} = \Delta_r S_{tot} = R \ln K$$

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 mol L^{-1} wordt in de fysische chemie vaak de *molaliteit* m in 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.

2.2.5. 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 ΔV 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.

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

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

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

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

2.3. Gaswet

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 (N/m^2)
- V het volume in 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:

de wet van Boyle, die de relatie tussen volume en druk beschrijft bij constante temperatuur

(pV is constant)

de druk wet van Gay-Lussac, die de relatie tussen temperatuur en druk beschrijft bij constant volume

($\frac{p}{T}$ is constant)

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 vanderWaals-vergelijking goed te werken wanneer a en b op de volgende manier van de kritieke temperatuur (T_{kr}) en druk (p_{kr}) afhangen:

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

2.3.2. Temperatuurafhankelijkheid bij constante druk

Temperatuurverandering van een stof gaat samen met een enthalpieverandering:

$$\Delta H = C_p \Delta T$$

C_p is echter ook afhankelijk van T , zodat het exacter is te schrijven:

$$dH = C_p(T)dT \Rightarrow \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p(T)dT; \text{ als } C_p \text{ constant is: } \Delta H(T_2) = \Delta H(T_1) + (T_2 - T_1) \cdot C_p$$

Voor een chemische reactie is ΔH een functie van de temperatuur.

Beschouw de volgende kringloop:

A reageert bij temperatuur T_1 met B volgens $A + B \rightarrow AB$. De reactie-enthalpie is $\Delta_r H(T_1)$.

Vervolgens warmt men AB op tot temperatuur T_2 . Bij deze temperatuur vindt de reactie $AB \rightarrow A + B$ plaats, waarna deze stoffen weer afgekoeld worden tot temperatuur T_1 .

Voor deze kringloop geldt volgens de *wet van Hess*:

$$\Delta_r H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} (C_p(\text{AB})) dT - \Delta_r H(T_2) + \int_{T_2}^{T_1} (C_p(\text{A}) + C_p(\text{B})) dT = 0 \text{ ofwel:}$$

$$\Delta_r H(T_2) = \Delta_r H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} (C_p(\text{AB}) - C_p(\text{A}) - C_p(\text{B})) dT$$

$$\text{ofwel: } \Delta_r H(T_2) = \Delta_r H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p dT$$

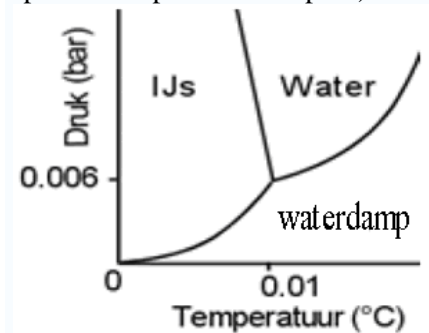
* wet van Kirchhoff

$$\text{analoog: } \Delta_r S(T_2) = \Delta_r S(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r C_p}{T} dT$$

$\Delta_r C_p$ is in goede benadering over een niet al te groot temperatuurgebied onafhankelijk van de temperatuur en kan worden berekend uit de molaire warmtecapaciteiten, rekening houdend met de stoichiometrie van de reactie. De molaire warmtecapaciteiten zijn temperatuurafhankelijk. Vaak vindt men de volgende relatie: $C_p(T) = a + bT + \frac{c}{T^2}$; a, b en c zijn in tabellen te vinden.

2.3.3. Faseleer

De faseleer is een onderdeel van de chemische thermodynamica dat zich bezig houdt met de studie van verschillende aggregatietoestanden en overgangen tussen die toestanden, de *faseovergangen* (zoals bv. op het smeltpunt en kookpunt).



Figuur 33 Vereenvoudigd fase diagram van water

De eenvoudigste faseovergangen zijn die tussen vaste stof, vloeistof en gasfase. Veel stoffen echter vertonen verschillende vloeistoffase en/of verschillende vaste fase: ijs komt bijvoorbeeld in tenminste 9 verschillende fasen voor. De verschillende fasen kunnen stabiel zijn bij verschillende temperaturen en/of drukken. Ook kunnen ze, zoals bijvoorbeeld diamant (dat alleen kan ontstaan onder enorm hoge druk en bij hoge temperatuur) als metastabiele toestand blijven bestaan wanneer de condities ongunstiger worden.

Echt interessant wordt de faseleer wanneer mengsels worden bestudeerd. Sommige vloeistoffen zoals water en alcohol zijn altijd in elke verhouding mengbaar, anderen zoals water en olie zijn altijd slecht mengbaar. Andere mengsels kunnen bij verschillende temperaturen verschillend gedrag vertonen. Mengsels kunnen *ontmenging* vertonen.

Ook bij mengsels van vaste stoffen kunnen soortgelijke effecten optreden, die een dramatisch verschil kunnen uitmaken in de eigenschappen van materialen. Zo is wit uitgeslagen chocolade het gevolg van een faseovergang, en zo ook tinpest.

2.3.3.1. Fasediagram

De stabiliteit van fase en de gerelateerde mengbaarheid van stoffen wordt vaak weergegeven in een *fasediagram* dat in een grafiek de compositie van een 2-componentensysteem tegen een externe variabele als de temperatuur uitzet, of de compositie van een 3-componentensysteem bij vaste omstandigheden.

2.3.3.2. Metingen aan faseovergangen

Dat een faseovergang onder bepaalde condities reversibel optreedt betekent dat de twee fasen onder die condities een gelijke vrije energie hebben. Er kan bij zo'n faseovergang enthalpie vrijkomen terwijl de entropie van het systeem afneemt, of andersom.

Wanneer aan een systeem dat geen faseovergang vertoont warmte wordt toegevoerd, neemt daardoor de temperatuur continue toe. Tijdens een faseovergang echter wordt (een gedeelte van) de toegevoerde energie gebruikt om de faseovergang plaats te laten vinden, en kan een plotselinge verandering worden waargenomen in de snelheid waarmee de temperatuur toeneemt. Hierop berusten technieken om faseovergangen te kunnen waarnemen (microcalorimetrie).

Een voorbeeld uit de dagelijkse praktijk is een pan water op een vuur: De temperatuur van het water neemt snel toe totdat de faseovergang vloeistof naar damp begint. Op dat moment blijft de temperatuur stabiel op het kookpunt van 100 °C totdat al het water in dampvorm is overgegaan.

De verzameling kookpunten bij verschillende druk noemt men de kook- of damplijn.

Clapeyron heeft voor het verloop van de damplijn een vergelijking afgeleid:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_v H}{T \cdot \Delta_v V};$$
 hierin is $\Delta_v H$ en $\Delta_v V$ resp. de enthalpie- en de volume-verandering bij verdampen

Het molaire volume van een gas is zoveel groter dan dat van een vloeistof dat $\Delta_v V \approx V_m(g)$. Voor een ideaal gas geldt $V_m(g) = \frac{RT}{p}$. Dit levert vergelijking van Clausius-Clapeyron (een benadering):

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_v H}{RT^2}$$

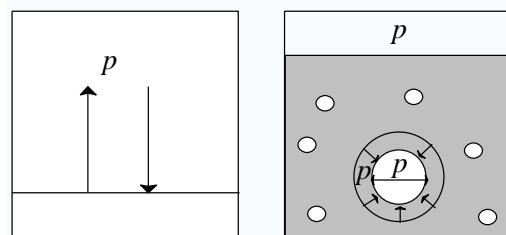
Terwijl deze faseovergang erg duidelijk is en ook kan worden waargenomen zonder de temperatuur in de tijd te volgen, kunnen andere faseovergangen zo subtiel zijn dat er geen enkele andere manier is om ze betrouwbaar waar te nemen.

Een faseovergang in een kristallijn materiaal kan ook worden gevolgd door het maken van kristallografische metingen. Hieruit kan vaak in detail worden vastgesteld wat er in de stof verandert tijdens de overgang.

2.3.4. Evenwicht tussen vloeistof en gas

Water kookt normaal gesproken bij 100 °C. De luchtdruk is dan ongeveer 1 bar. Maar in een snelkookpan kan het veel warmer dan 100 °C zijn zonder dat water gaat koken. Dat komt omdat de snelkookpan hermetisch van de buitenlucht is afgesloten, waardoor de druk ook veel hoger kan zijn dan 1 bar. Hoe hoger de druk, des te hoger ligt het kookpunt. Door met de druk te spelen, kunnen we dus water bij een andere temperatuur laten koken.

Het lijkt alsof we altijd water in vloeibare vorm hebben als de druk in een gesloten vat maar hoog genoeg is. Zolang er evenwicht is tussen de vloeistof en het gas in het vat, loopt de temperatuur in het vat op als we de druk vergroten. Dit is geïllustreerd in figuur 34.



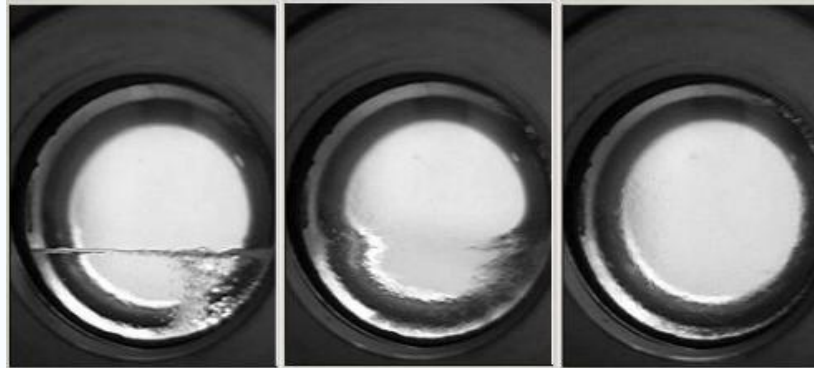
figuur 34 Illustratie van een evenwicht tussen waterdamp (wit) en vloeibaar water (blauw) in een afgesloten vat. Links: de hoeveelheid water die verdampt en condenseert is gelijk. Rechts: De druk in het systeem is overal gelijk (mits de bellen groot zijn). Gemakshalve wordt voorbij gegaan aan de oppervlaktetspanning.

2.3.4.1. De fluïde fase

De druk en de temperatuur waarbij de damp en de vloeistof niet meer in evenwicht met elkaar kunnen zijn, worden respectievelijk de kritieke druk en de kritieke temperatuur genoemd. Boven de kritieke temperatuur T_{kr} bestaat er geen waterdamp en geen vloeistof meer. Dit wordt de fluïde fase genoemd.

In figuur 35 en 36 is de overgang naar de fluïde fase nogmaals in beeld gebracht.

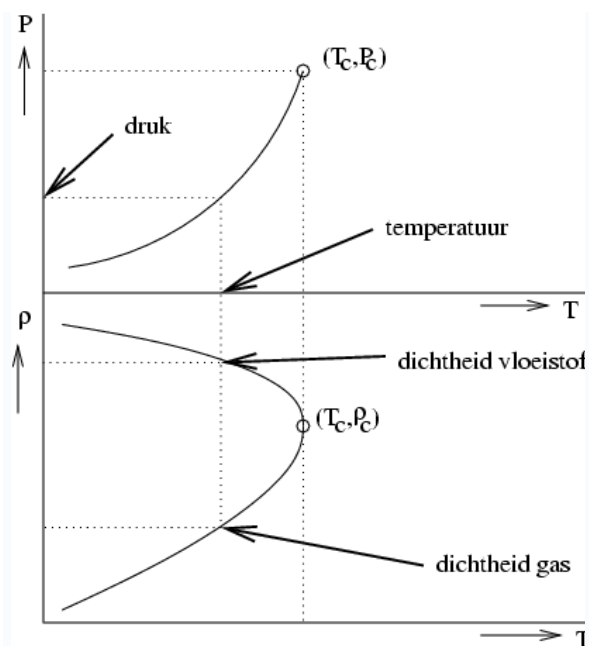
De bijbehorende dichtheden volgen uit het onderste plaatje. Naarmate de temperatuur stijgt, kruipen de dichtheden van vloeistof en gas naar elkaar toe. Boven de kritieke temperatuur T_{kr} is er geen onderscheid meer tussen gas en vloeistof. De dichtheid van het systeem is dan ρ_{kr} en de bijbehorende druk p_{kr} . Voor water geldt dat $T_{kr}=920\text{ °C}$ en $p_{kr}= 221\text{ bar}$.



figuur 35: 1. evenwicht, 2. vloeistofspiegel verdwijnt, 3. fluïde fase. Boven de kritieke temperatuur hebben we geen damp en vloeistof meer, maar een zogenaamde fluïde fase. In het kritisch punt verdwijnt het onderscheid tussen gas en vloeistof.

Voor de aardolie-industrie is het noodzakelijk om het gedrag van vloeistoffen bij hoge druk en temperatuur te kunnen voorspellen. T_{kr} en p_{kr} zijn bruikbare parameters in de aardolie-industrie. Kritieke eigenschappen zijn bijzonder belangrijk in de aardolie-industrie. Daar probeert men een mengsel van alkanen te scheiden doordat verschillende alkanen een verschillend kookpunt hebben. Voor een proces als bijvoorbeeld benzine maken is het noodzakelijk een aantal fysische eigenschappen van deze alkaanmengsels te kennen, zoals dampdruk, viscositeit, dichtheid, warmtegeleidingcoëfficiënt. De samenstellingen van de mengsels verschillen enorm van elkaar. Het is onmogelijk om de eigenschappen van alle mogelijke mengsels experimenteel te meten. Daarom gebruikt men vaak empirische (empirisch = proefondervindelijk) formules om deze eigenschappen te voorspellen. In deze empirische formules zijn de kritieke temperatuur en kritieke dichtheid zeer belangrijk! Weet je de waarde van deze parameters, dan kun je een groot aantal eigenschappen voor temperaturen lager dan T_{kr} vrij nauwkeurig voorspellen.

Voorbeeld van een empirische formule die de toestand van een stof beschrijft is de van der Waalsformule.



figuur 36 De grafiek geeft aan bij welke druk en temperatuur de twee fasen in evenwicht met elkaar zijn. In het bovenste plaatje staat op de verticale as de druk P , terwijl in het onderste plaatje de dichtheden van de gas- en vloeistoffase staan uitgezet. Met behulp van de gestippelde lijnen kunnen we heel gemakkelijk bij een bepaalde temperatuur de druk van de gas- en vloeistoffase opzoeken.

2.3.4.2. Vanderwaalsformule

Een voorbeeld van een empirische formule met de kritieke temperatuur als parameter is de zogenaamde van der Waalse vergelijking. 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:

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

$$b = \frac{RT_{kr}}{8p_{kr}} \quad (3)$$

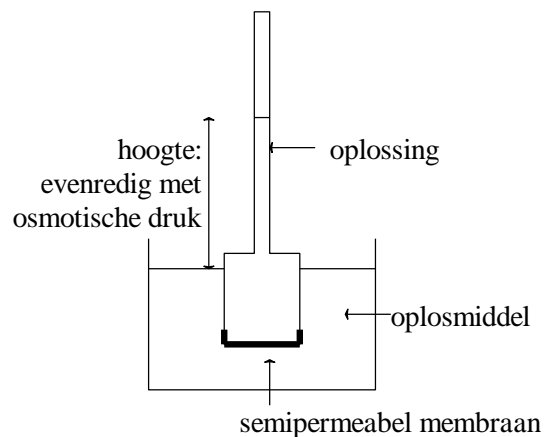
2.3.5. Osmotische druk

Het membraan in de opstelling hiernaast is permeabel voor water, maar niet voor de daarin opgeloste stoffen. Water gaat de stijgbuis (osmometer) in, waardoor de druk op het membraan (van binnen uit) verhoogd wordt. Dit leidt tot een evenwichtstoestand waarvoor geldt:

$$\text{de osmotische druk } \Pi = \frac{nRT}{V} = RTc \quad (c \text{ in mol m}^{-3})$$

De wet van van 't Hoff luidt: de osmotische druk heeft dezelfde waarde als de gasdruk die de opgeloste stof zou hebben, als zij zich in gasvorm in hetzelfde volume bevond als waarin ze nu opgelost is.

Isotonische oplossingen zijn oplossingen met dezelfde osmotische waarden.



2.3.6. Soortelijke warmte en warmtegeleiding

2.3.6.1. Soortelijke warmte

Uit de kinetische gastheorie volgt dat de inwendige energie per molecuul gelijk is aan $\frac{3}{2}kT$ ($k = \frac{R}{N}$)

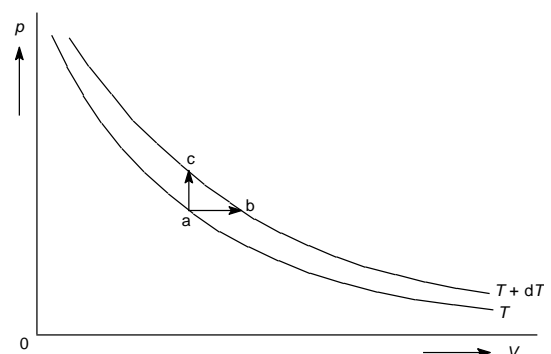
$$\text{Voor } n \text{ mol van een ideaal gas geldt dan: } U = nN \frac{3}{2} \frac{R}{N} T = \frac{3}{2} nRT$$

De interne energie van een gas is dus evenredig met de temperatuur en *alleen* afhankelijk van de temperatuur.

In figuur 37 staan twee isothermen van een ideaal gas. Als een systeem wordt verwarmd, kan dit aanleiding geven tot een stijging van de temperatuur. Als een zeer kleine hoeveelheid warmte wordt toegevoerd, is de temperatuurstijging evenredig met de hoeveelheid warmte:

$$dT \therefore dq \text{ ofwel } dq = C dT.$$

Coëfficiënt C wordt de molaire warmtecapaciteit genoemd (J mol^{-1}). C is dus de hoeveelheid warmte in J die nodig is om 1 mol stof 1 K te verwarmen.



figuur 37 Isothermen van een ideaal gas

Dit verwarmen kan bij constant volume

(C_V ; in de grafiek van a→c) of bij constante druk (C_p ; van a→b)

a→c: $\Delta q = \Delta U - \Delta w$ (1^e hoofdwet thermodynamica)

$$\Delta q = nC_V\Delta T \quad (\text{per definitie}) \quad \Rightarrow \Delta U = nC_V\Delta T$$

$$\Delta w = -p\Delta V = 0 \quad (\text{geen volumearbeid})$$

a→b: $\Delta q = \Delta U - \Delta w \Rightarrow nC_p\Delta T = \Delta U + p\Delta V \Rightarrow nC_p\Delta T = nC_V\Delta T + p\Delta V = nC_V\Delta T + nR\Delta T \Rightarrow$

$$C_p - C_V = R$$

Deze relatie geldt exact voor ideale gasen en bij benadering ook voor reële gasen bij gematigde druk.

$$\text{Uit } \Delta U = nC_V\Delta T \text{ en } U = \frac{3}{2}nRT \text{ volgt } C_V = \frac{\Delta U}{n\Delta T} = \frac{1}{n} \frac{\Delta\left(\frac{3}{2}nRT\right)}{\Delta T} = \frac{3}{2}R$$

Dit resultaat is in overeenstemming met de experimentele waarde voor éénatomige gasen, maar niet voor meeratomige gasen ($U = \frac{3}{2}nRT$ is nl. voor meeratomige gasen een verkeerd kinetisch model).

2.3.7. Ideaal gas, adiabatisch proces

Voor een ideaal gas dat een adiabatisch proces ondergaat geldt de relatie

$$pV^\gamma = \text{constant. Hierin is } \gamma = \frac{C_p}{C_V}$$

afleiding

$$\Delta q = \Delta U - \Delta w \quad (\text{1^e hoofdwet thermodynamica})$$

$$\Delta q = 0 \quad (\text{adiabatisch})$$

$$\Delta w = -p\Delta V \quad (\text{volumearbeid})$$

$$\Delta U = nC_V\Delta T \quad (\text{ideaal gas})$$

$$0 = nC_V\Delta T + p\Delta V \Rightarrow \Delta T = -\frac{p\Delta V}{nC_V} \quad (1)$$

$$pV = nRT \Rightarrow p\Delta V + V\Delta p = nR\Delta T \Rightarrow \Delta T = \frac{p\Delta V + V\Delta p}{nR} \quad (2) \quad (\text{ideaal gas})$$

Uit (1) en (2) volgt: $\frac{-p\Delta V}{nC_V} = \frac{p\Delta V + V\Delta p}{nR}$; ook geldt: $C_p - C_V = R$ en dus:

$$(C_p - C_V) \cdot -p\Delta V = C_V(p\Delta V + V\Delta p) \Rightarrow V \cdot C_V\Delta p + p \cdot C_p\Delta V = 0;$$

delen door $pV \cdot C_V$ geeft:

$$\frac{\Delta p}{p} + \frac{C_p}{C_V} \frac{\Delta V}{V} = 0 \Rightarrow \frac{\Delta p}{p} + \gamma \frac{\Delta V}{V} = 0$$

en in differentiaalquotienten:

$$\frac{dp}{p} + \gamma \frac{dV}{V} = 0$$

Integreren levert: $\ln p + \gamma \ln V = \text{constant} \Rightarrow pV^\gamma = \text{constant}$.

Analoog, maar moeilijker af te leiden is de relatie tussen p en T bij een adiabatisch proces:

$$(pT)^\frac{\gamma-1}{\gamma} = \text{constant}$$

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:

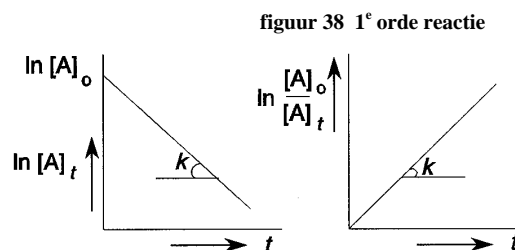
$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$ spreken we van een eerste ordereactie. Indien $-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$ is de reactie van de

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.

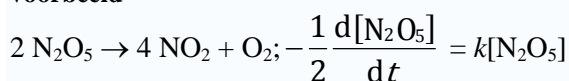
2.4.1.1. 1^e orde reactie

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 38. 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 $\text{Bq} = \text{s}^{-1}$), 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 $\ln \frac{[A]_0}{[A]_t} = kt \Rightarrow \ln \frac{[A]_0}{\frac{1}{2}[A]_0} = \ln 2 = kt_{1/2}$

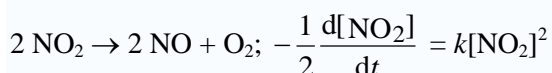
2.4.1.2. 2^e orde reactie

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.

voorbeeld



afleiding

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

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

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 van het

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

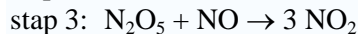
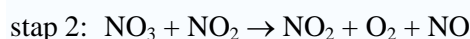
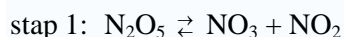
Met behulp van deze 'steady-state' benadering kunnen ingewikkelde reactiemechanismen worden geanalyseerd en reactiesnelheidsvergelijkingen worden afgeleid. Dikwijls blijkt dan de experimenteel bepaalde reactieconstante te zijn opgebouwd uit een aantal termen die de reactieconstanten van de deelreacties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

voorbeeld

De thermische ontleding van N_2O_5 in de gasfase (zie) verloopt volgens een eerste orde

$$\text{snelheidsvergelijking: } -\frac{1}{2} \frac{d[N_2O_5]}{dt} = k_{\text{exp}} [N_2O_5]$$

Het reactiemechanisme is:



$$\text{Nu is: } -\frac{d[N_2O_5]}{dt} = k_1[N_2O_5] - k_{-1}[NO_3][NO_2] + k_3[NO][N_2O_5]$$

Voor het reactieve tussenproduct NO_3 geldt:

$$\frac{d[NO_3]}{dt} = k_1[N_2O_5] - k_{-1}[NO_3][NO_2] - k_2[NO_3][NO_2] = 0 \text{ zodat: } [NO_3] = \frac{k_1[N_2O_5]}{(k_{-1} + k_2)[NO_2]}$$

$$\text{Voor NO geldt: } \frac{d[NO]}{dt} = k_2[NO_3][NO_2] - k_3[NO][N_2O_5] = 0, \text{ waardoor:}$$

$$k_3[NO][N_2O_5] = k_2[NO_3][NO_2]$$

Combinatie met de eerste vergelijking levert:

$$-\frac{d[N_2O_5]}{dt} = k_1[N_2O_5] + (k_2 - k_{-1}) \frac{k_1[N_2O_5]}{k_{-1} + k_2} = \frac{2k_1k_2}{k_{-1} + k_2} [N_2O_5] \text{ zodat: } k_{\text{exp}} = \frac{k_1k_2}{k_{-1} + k_2}$$

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

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

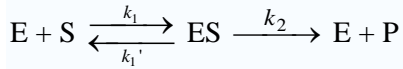
k_1 en k_{-1} horen bij dezelfde reactie: de eerste bij de heengaande deelreactie, de tweede bij de teruggaande. De snelheid van de heengaande reactie is gelijk aan $k_1[N_2O_5]$, die van de teruggaande: $k_{-1}[NO_3][NO_2]$. In een evenwichtssituatie zijn deze gelijk, zodat:

$$\frac{[NO_3][NO_2]}{[N_2O_5]} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K_c \text{ en } k_{\text{exp}} = K_c k_2$$

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-gekatalyseerde 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)

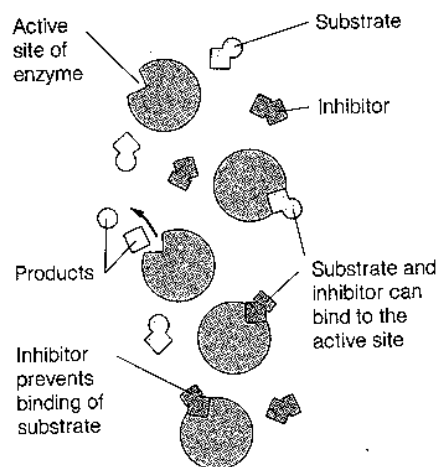
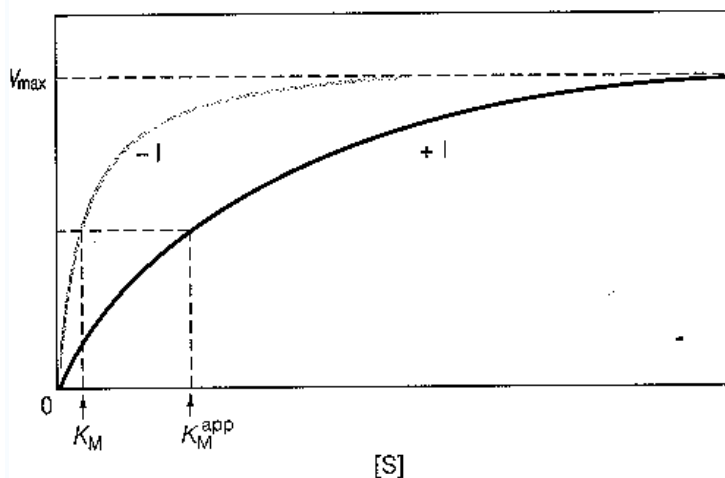
Als $[S] \ll K_M$ geldt $s = \frac{V}{K_M} [S]$ (eerste orde)

$V =$ 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. Vergelijking van Arrhenius

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

Arrheniusvergelijking: $k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}$

Hierbij is E_a de activeringsenergie van de reactie in kJ mol^{-1} , R de gasconstante in J (mol K)^{-1} , en T de absolute temperatuur in K.

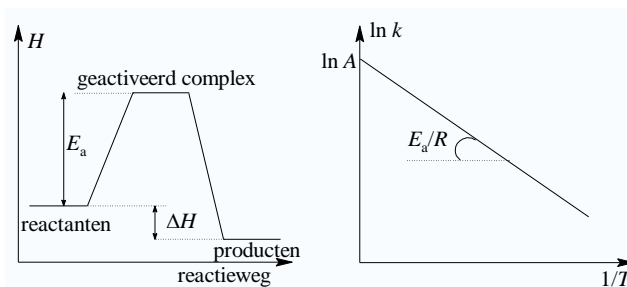
In deze vergelijking is: A de frequentiefactor (een maat voor het totaal aantal botsingen

tussen de moleculen) en $e^{\frac{-E_a}{RT}}$ is de fractie gunstige botsingen dus $Ae^{\frac{-E_a}{RT}}$ is het aantal botsingen dat als resultaat het te vormen product heeft.

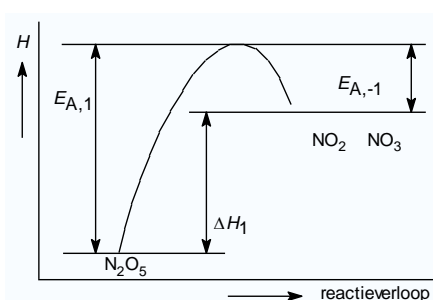
Deze activeringsenergie kan bepaald worden door k bij verschillende temperaturen te bepalen en $\ln k$ te plotten tegen $\frac{1}{T}$ (figuur 39), want $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$

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

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



figuur 39 Bepaling reactieconstante



figuur 40 Experimentele activeringsenergie

Bij ingewikkelde reactiemechanismen volgt de

temperatuurafhankelijkheid van k_{exp} vaak niet meer uit de Arrheniusvergelijking.

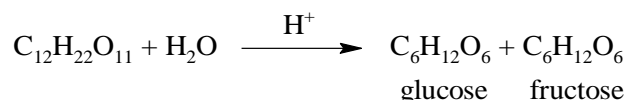
Deze vergelijking geldt wel voor de afzonderlijke deelreacties, omdat dit elementaire reacties zijn.

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 N_2O_5 de temperatuurafhankelijkheid van k_{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 40)

2.4.5. 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

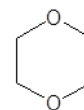
3

О
г
а
н
и
ч
е
с
к
а
я
Х
и
м
и
я

3.1. Naamgeving

3.1.1. Alkanen en derivaten

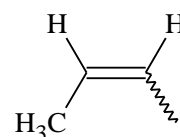
- Zoek de langste keten van koolstofatomen in het molecuul en benoem die.
- Benoem alle groepen die aan deze langste keten gehecht zijn als alkylsubstituenten.
- Nummer de koolstofatomen van de langste keten te beginnen met het uiteinde dat het dichtst bij de substituent ligt. (Bij drie of meer substituenten 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). Bij ringsystemen komt ook *cis/trans*-isomerie voor.
- 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.



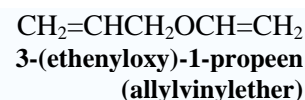
1,4-dioxa-cyclohexaan

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. Er zijn structuurisomeren (vb. 1-buteen en 2-buteen).
- Substituent met positie als voorvoegsel aan alkeen-naam (zo laag mogelijke nummering bij symmetrische alkeenstam)
- *cis-trans* regel (pag. 68). 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*).
- Hydroxy-functionele groep -OH gaat voor op dubbele band (alkenol).
- Substituenten met dubbele binding heten alkenyl.
- 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): $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$, 1-penteen-4-yn en $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, 5-hexyn-2-ol.



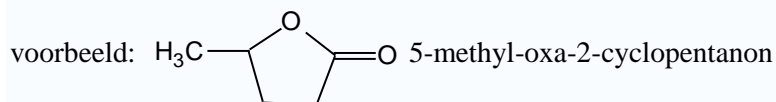
cis-1-propenyl



3.1.3. Overige

3.1.3.1. anhydriden

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



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, zuren en ethers

OH-gesubstitueerd areen heet fenol (benzenol)

hydroxybenzeencarbonzuur/hydroxybenzeensulfonzuur

fenylethers alkoxybenzenen C_6H_5O : fenoxy

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

aldose aldotriose

ketose ketotetrose etc.

hetero-ringen

O oxa

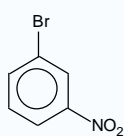
S thia

P fosfa

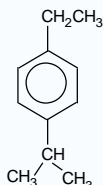
N aza

onverzadigde ringstructuren

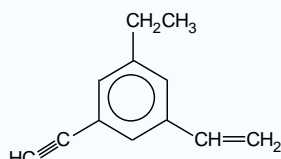
- benzeen als stamnaam met substituent als voorvoegsel; substituenten in alfabetische volgorde
- algemene naam voor gesubstitueerde benzenen is areen
- areen als substituent heet aryl
- benzeen als substituent: fenyl; fenylmethyl is benzyl
- aldehyden/ketonen
- naamgeving al volgt ol
- aldehyden die niet gemakkelijk naar alkanen vernoemd kunnen worden heten carbaldehyden
- carbonyl-C krijgt laagste nummer in keten (ongeacht OH, C=C, C≡C)
- aromatische ketonen; arylgesubstitueerde alkanonen



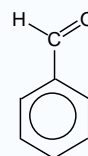
1-broom-3-nitrobenzeen



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



1-ethenyl-3-ethyl-5-ethynylbenzeen



benzeencarbaldehyde (benzaldehyde)



pyrrool



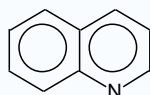
furan



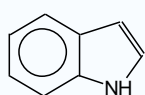
thiofeen



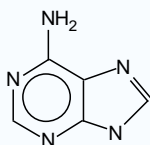
pyridine



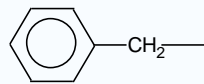
chinoline



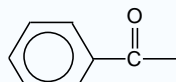
indool



adenine



fenylmethyl/benzyl



fenon (maar karakteristieke C hoort bij stam)



alkanoyl/acyl

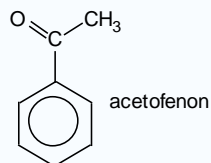


acetyl



formyl

4-formylcyclohexaancarbonsuur



acetofenon



COOH

carbonsuren

Neem zoveel mogelijk karakteristieke groepen op in stamnaam

Bij cyclische/aromatische structuren gebruikt men -carbonsuur

Enkele veel voorkomende dizuren

oxaalzuur	adipinezuur
malonzuur	maleïnezuur
barsteenzuur	fumaarzuur
glutaarzuur	

3.2. Stereo-isomerie

3.2.1. Overzicht stereo-isomerie

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

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

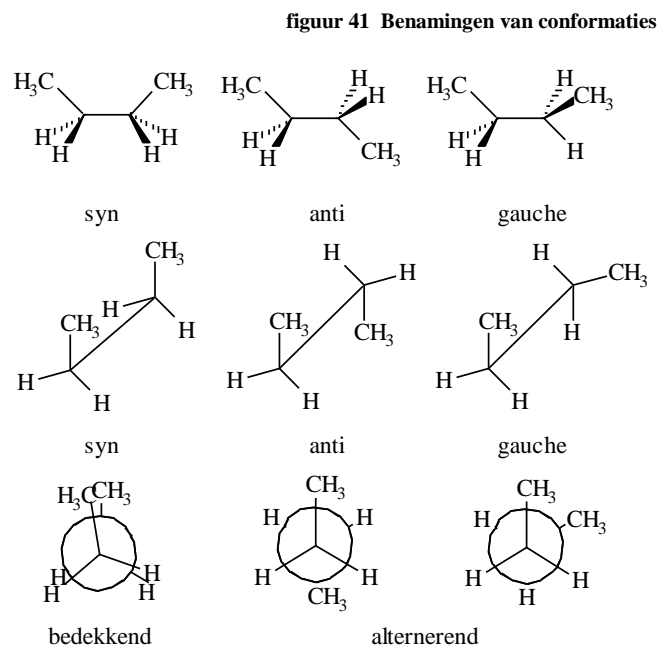
verdere opmerkingen t.a.v. stereo-isomerie bij moleculen met meerdere asymmetrische centra:
 een *mesoverbinding* is een molecuul met meerdere asymmetrische centra dat niet optisch actief is door inwendige symmetrie
 epimeren zijn moleculen met meerdere asymmetrische centra die slechts op één asymmetrisch centrum van configuratie verschillen
 anomeren zijn epimeren die via een tautomere omlegging in elkaar kunnen overgaan: bijv. α -D-glucose en β -D-glucose

3.2.2. Conformatie-isomeren/conformeren

3.2.2.1. *syn/anti/gauche*

bij alifatische verbindingen (figuur 41)
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°



figuur 42 Conformaties van cyclohexaan

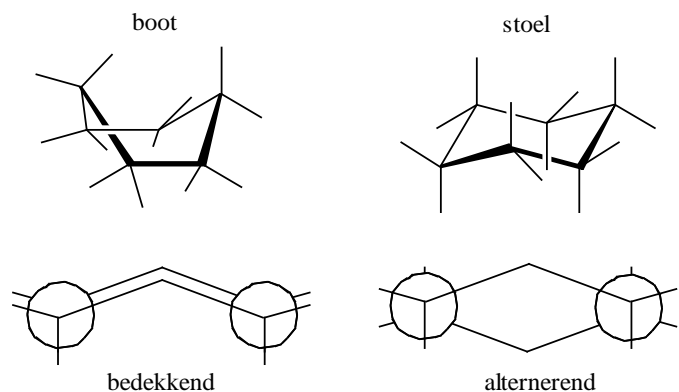
3.2.2.2. *stoel/boot*

bij 6-ringverbindingen (
figuur 42)

de conformatie wordt bepaald door:

- ringspanning
- sterische interacties

bij 5-ringverbindingen envelopconformatie



figuur 43 Axiaal en equatoriaal

3.2.2.3. *1,3-diaxiale interactie*

figuur 43)

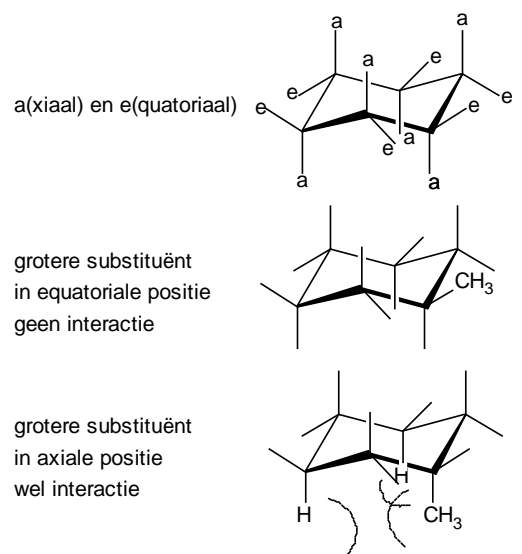
equatoriaal: ligging in het molecuulvlak

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 44 Prioriteitenregel

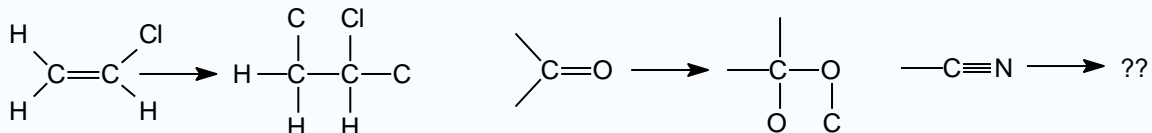
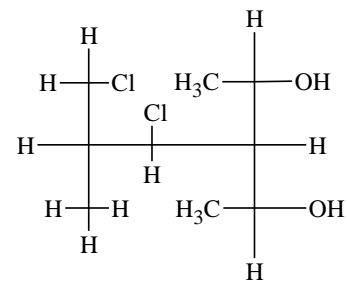
Bij *E/Z* en *R/S*-isomeren

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);

$\text{Br} > \text{Cl} > \text{O} > \text{N} > \text{C} > \text{T} > \text{D} > \text{H} > \text{niet-bindend elektronenpaar}$

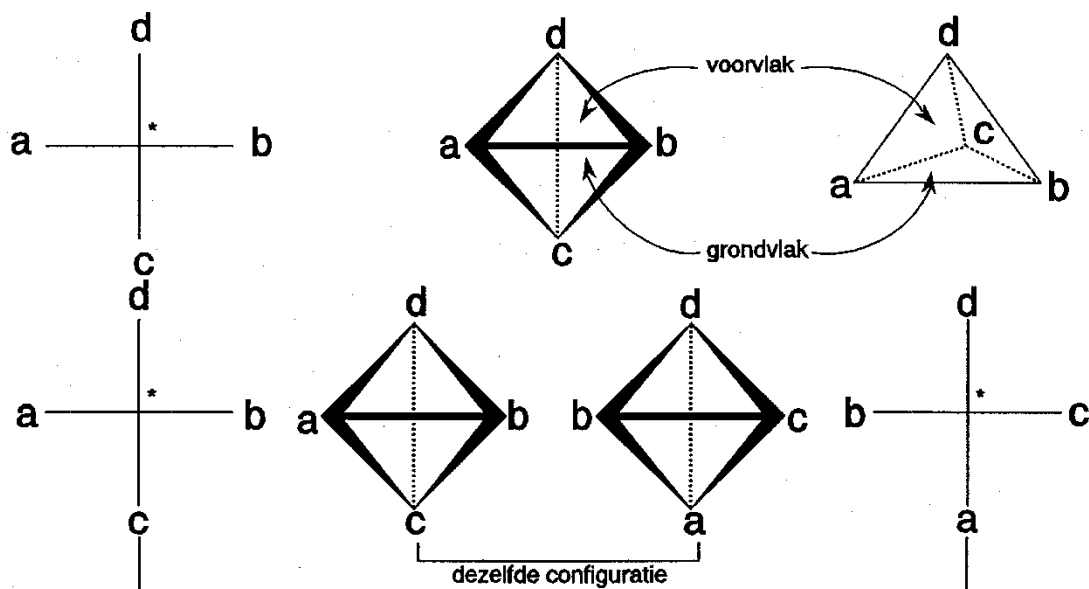
Bij gelijke atomen directe buuratomen vergelijken waarbij het eerste optredende verschil maatgevend is (figuur 44)

Meervoudige bindingen naar een atoom tellen als een overeenkomstig aantal enkelvoudige bindingen naar atomen van hetzelfde soort (figuur 45)



figuur 45 Prioriteitenregel en dubbele bindingen

3.2.4. Fischerprojectie



figuur 46 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 46).

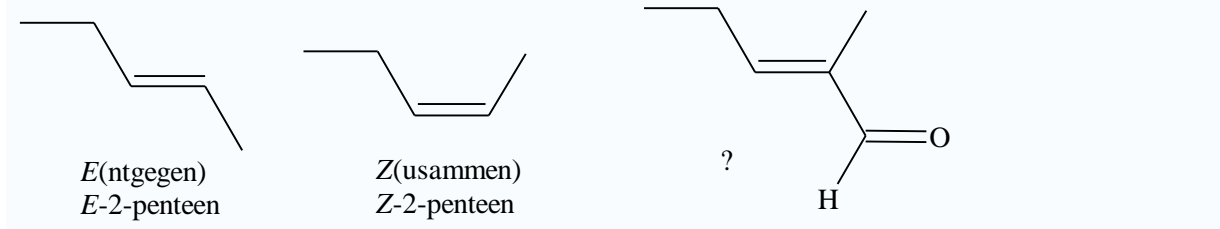
3.2.5. Starre systemen

3.2.5.1. E/Z

Bij dubbele binding (figuur 47)

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



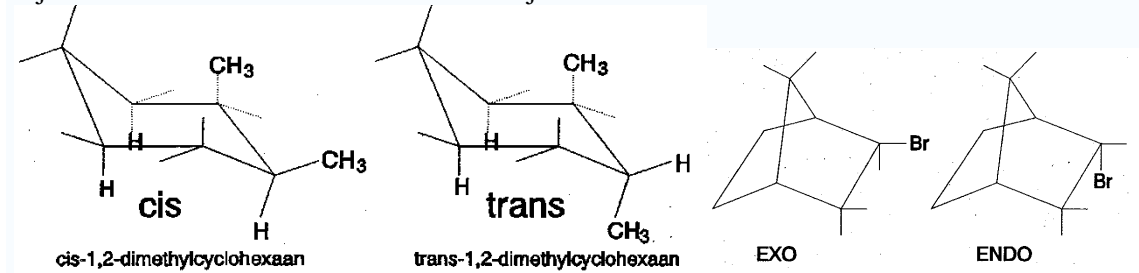
figuur 47 Dubbele bindingen Z en E

3.2.5.2. cis/trans

In ringstructuur (figuur 48)

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 48 Ringstructuren cis en trans figuur 49 Gebrugde ringsystemen exo en endo

3.2.5.3. endo/exo

In gebrugde ringsystemen (figuur 49)

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

figuur 50 Steroïden α en β

3.2.5.4. α en β

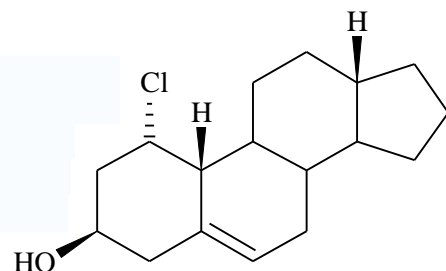
Bij steroïden (figuur 50)

met $R = \text{CHCH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ heet het molecuul hiernaast

α -1-chloorcholesterol

α = substituent onder het ringvlak

β = substituent boven het ringvlak



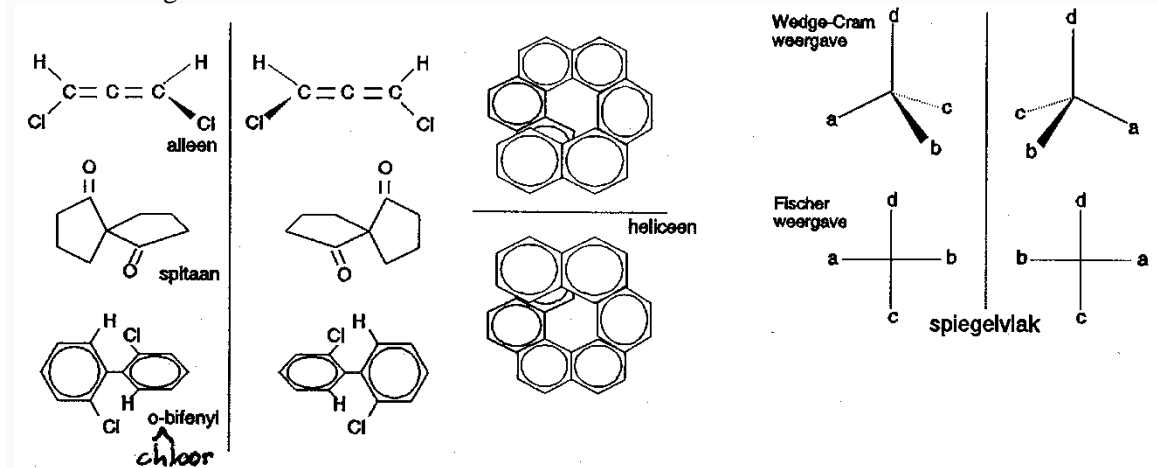
3.2.6. Optische isomerie

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 51 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 51 Chirale moleculen

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

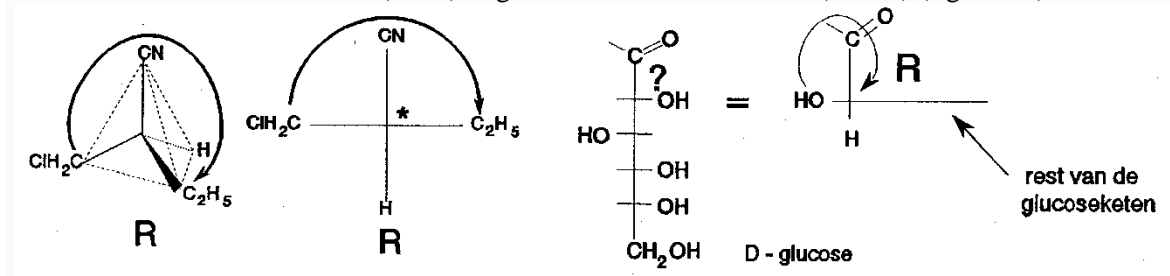
In één molecuul zijn meerdere chirale centra mogelijk. Elk afzonderlijk chiraal centrum wordt met *R* of *S* aangeduid:

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 52)



figuur 52 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

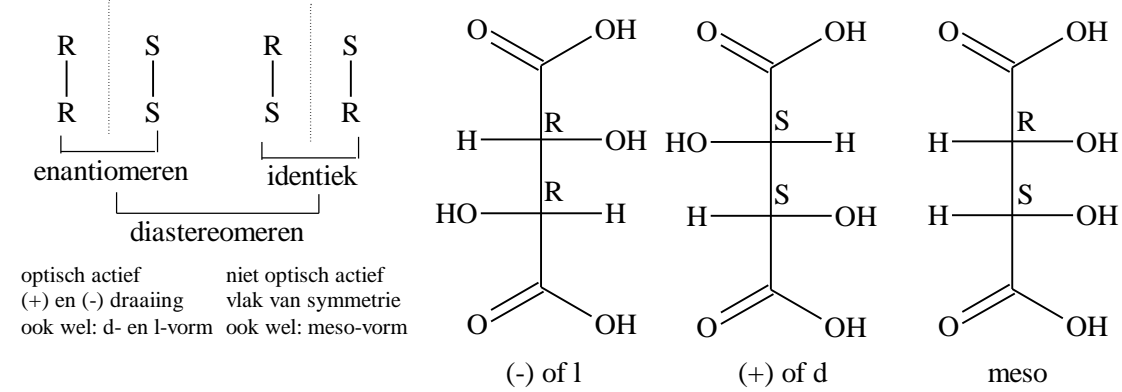
meso

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 53 en figuur 54; twee *meso* in Figuur 55

figuur 53 Wijnsteezuur

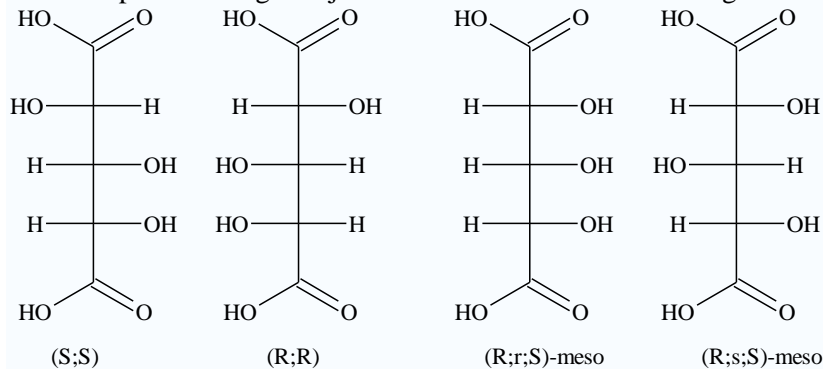


figuur 54 Twee chirale centra

pseudo-asymmetrisch centrum

Figuur 55 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 55 Pseudo-asymmetrisch centrum

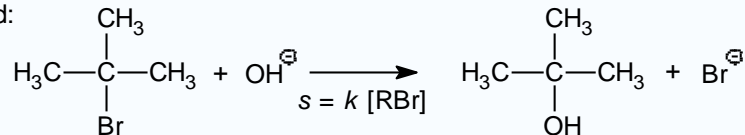
3.3. Reactiemechanismen

3.3.1. Substitutie, nucleofiel

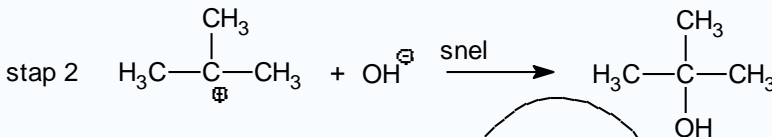
3.3.1.1. S_N1

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.

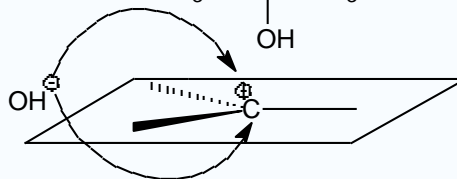
voorbeeld:



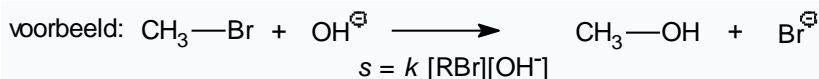
mechanisme:



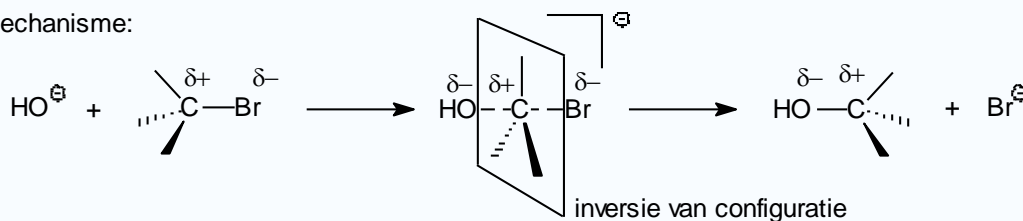
racemisatie door vlakke structuur



3.3.1.2. S_N2



mechanisme:



3.3.1.3. Competitie bij nucleofiele substitutie

karacteristieke 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

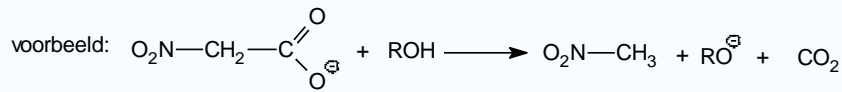
reactiviteit van R-X neemt bij S_N1 toe van primair naar tertiair, die van S_N2 juist af. Er is een minimum reactiviteit bij secundaire koolstofatomen

3.3.1.4. Substitutie, elektrofiel

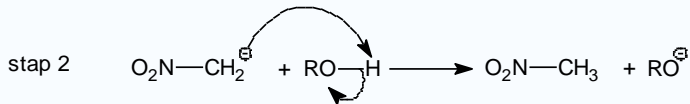
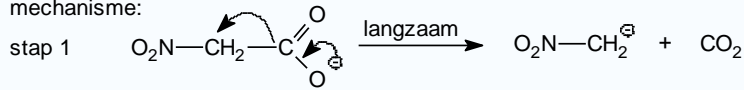
S_E1

het aanvallende deeltje heeft een elektronentekort (Lewiszuur)

de reactie is van de eerste orde; er is slechts een deeltje betrokken bij de langzaamste stap

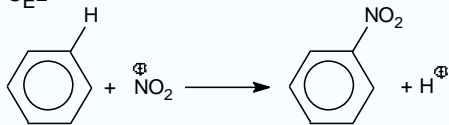


mechanisme:

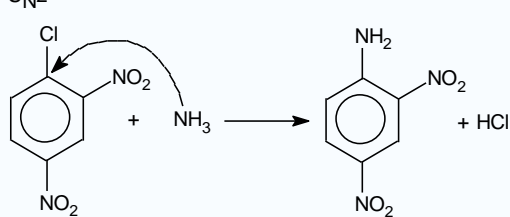


3.3.2. Substitutie bij aromaten, elektrofiel en nucleofiel

S_E2

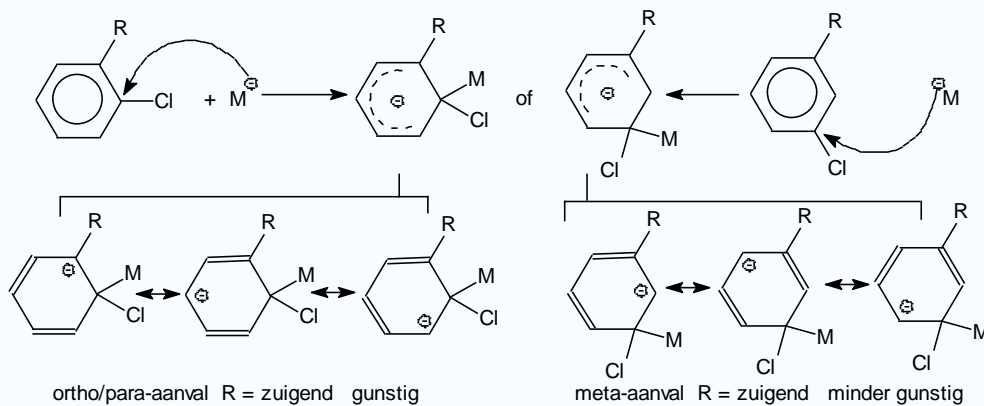


S_N2

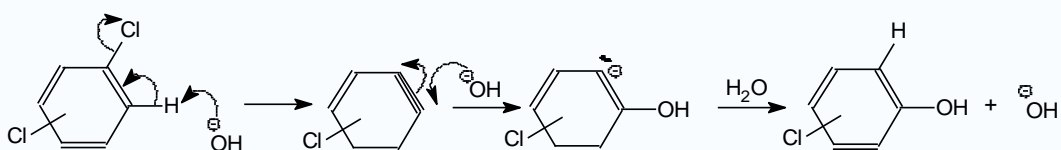


3.3.2.1. Oriëntatie bij S_N2Ar

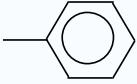
te verklaren door te kijken naar de meest gunstige overgangstoestand



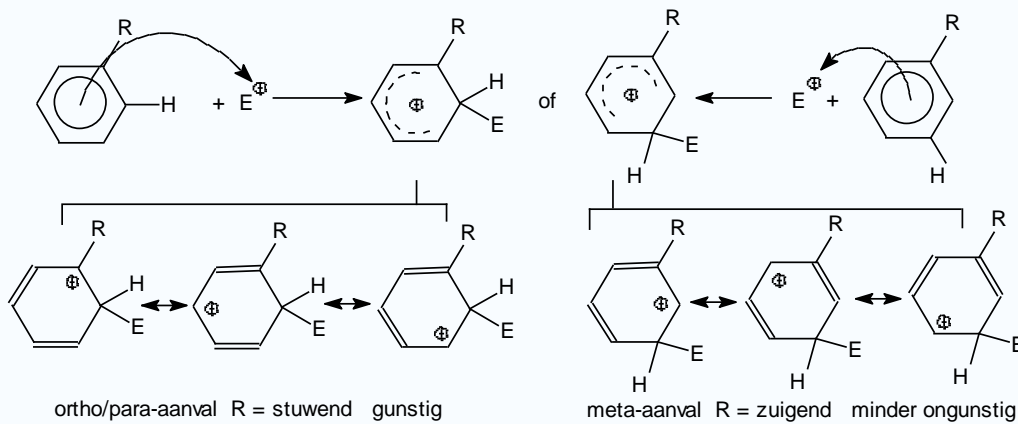
Het getoonde mechanisme verloopt via additie/eliminatie AE. Dit komt voor bij elektronenzuigende substituenten. Een tweede mechanisme via eliminatie/additie EA heeft benzyne (dehydrobenzeen) als intermediair



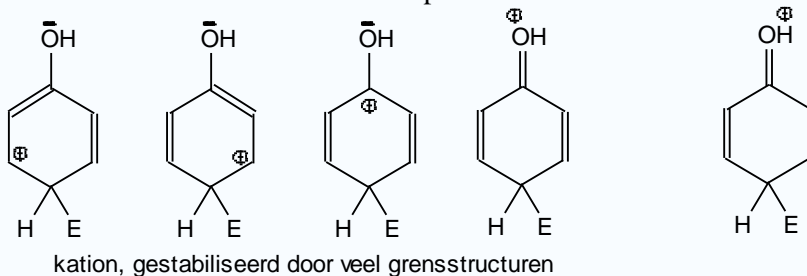
3.3.2.2. Oriëntatie bij S_E2Ar

—NH ₂ —NHR —NR ₂	↑ elektronenstuwende groepen meestal d.m.v. mesomerie	
—OH —OR		
—OCH ₃		
—NHCOCH ₃		
		
—CH ₃	toenemende elektronenstuwende werking	
	al deze groepen zijn ortho/para-richtend en activerend	
—N ⁺ (CH ₃) ₃	↑ elektronenzuigende groepen d.m.v. mesomerie of mesomerie	
—NO ₂		
—CN		
—SO ₃ H		
—COOH		
—CHO		
—COR		
—X (halogenide)		toenemende elektronenzuigende werking
		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 stuwning van —NH₂, —NHR, —NR₂, —OH en —OR kan worden verklaard door *mesomere* effecten: het niet-bindend elektronenpaar kan meedoen



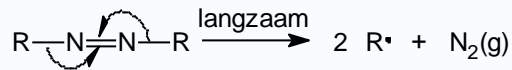
de OH-groep zelf is inductief zuigend (zuurstof is elektronegatiever dan koolstof), maar het mesomere effect is veel belangrijker

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_R1

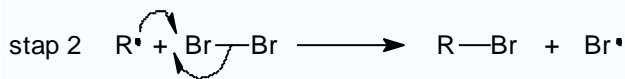
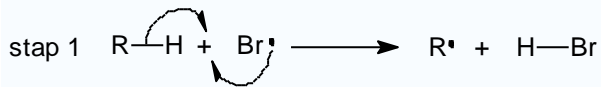


S_R2

halogenering onder invloed van licht



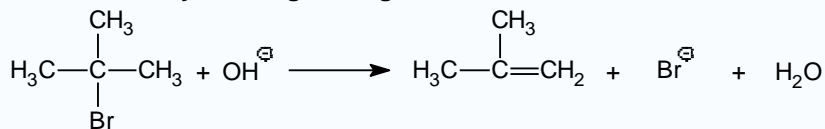
mechanisme:



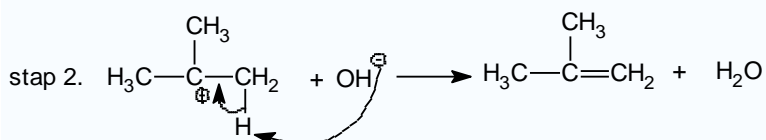
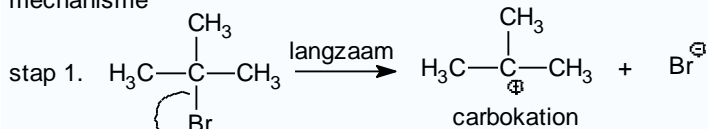
3.3.4. Eliminatie

E1

voorbeeld: dehydrohalogenering



mechanisme

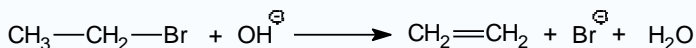


vergelijk S_N1 mechanisme

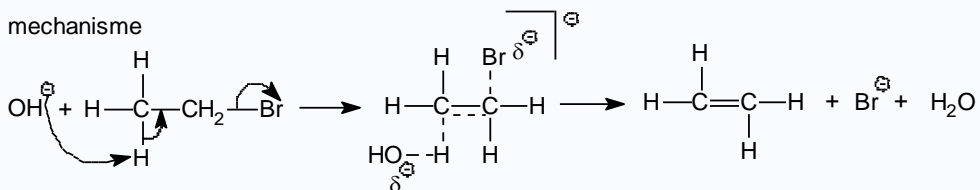
belangrijk is de stabiliteit van het carbokation: 3° > 2° > 1° koolstofatoom

E₂

voorbeeld: dehydrohalogenering



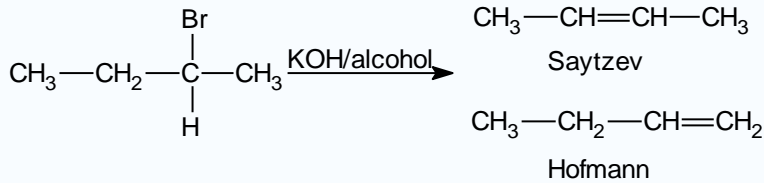
mechanisme



vergelijk met S_N2 mechanisme.

3.3.4.1. Competitie bij eliminatie

bij E₁ is de stabilisatie van het carbokation door substituenten erg belangrijk (zie ook: S_N1)
 E₂ 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 E₁ neemt de reactiviteit van RX toe van primaire naar tertiair; bij E₂ neemt deze af.



de aard van de overgangstoestand is erg belangrijk

3.3.4.2. Stereochemie van de eliminatie

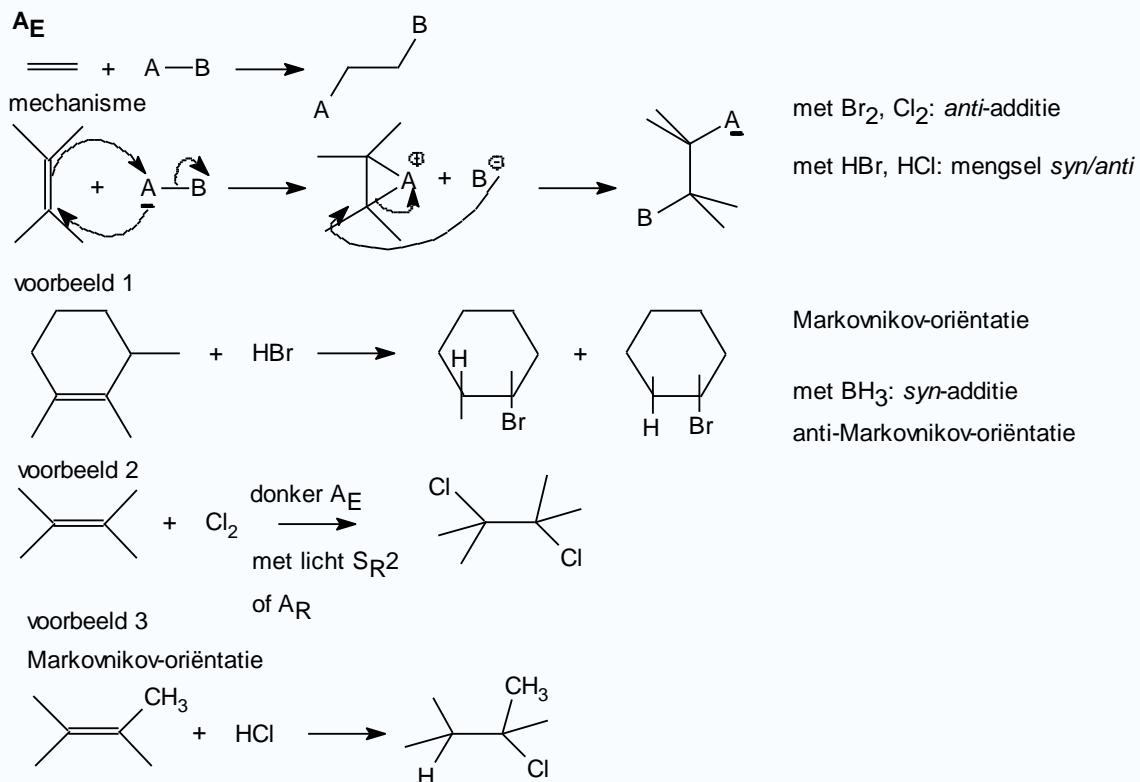
E₁ niet stereospecifiek vanwege vlak intermediair

E₂ wel stereospecifiek

spiegelbeelden (enantiomeren/optische antipoden) leveren hetzelfde stereo-isomeer

diastereomeren leveren verschillende stereo-isomeren

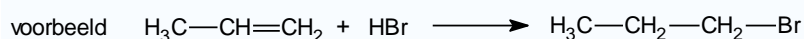
3.3.5. Additie, elektrofiel en radicaal



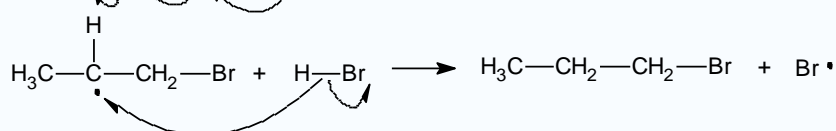
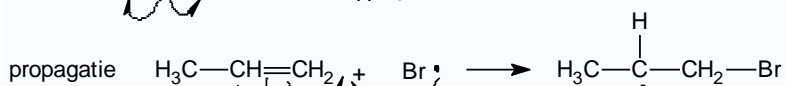
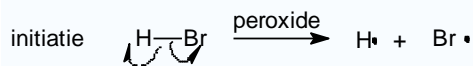
Markovnikov: proton addeert aan de koolstof met de meeste protonen.

anti-Markovnikov: komt voor in speciale gevallen, zoals bij de additie van HCl in aanwezigheid van per oxiden.

A_R radicaal-ketting additie

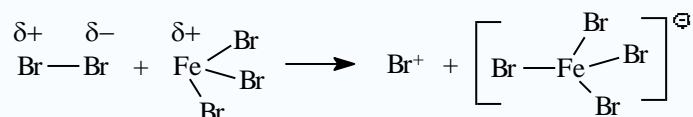


mechanisme

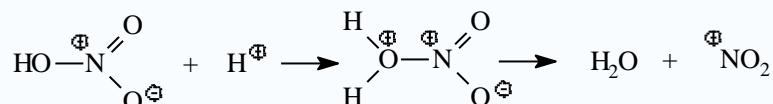


3.3.6. Hoe maak je elektrofielen geschikt voor S_E2?

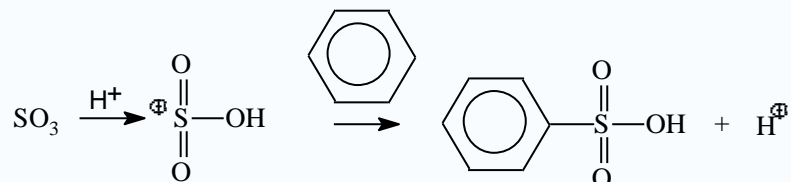
Halogenering: Br₂ en Cl₂ worden geactiveerd met FeBr₃ en FeCl₃



Nitrering: HNO₃ wordt reactiever door H₂SO₄

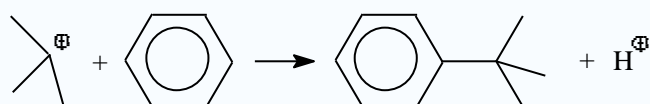
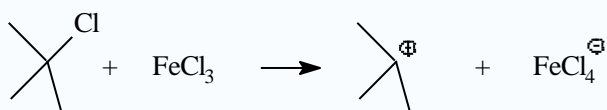


Sulfonering: SO₃ activeren met H₂SO₄

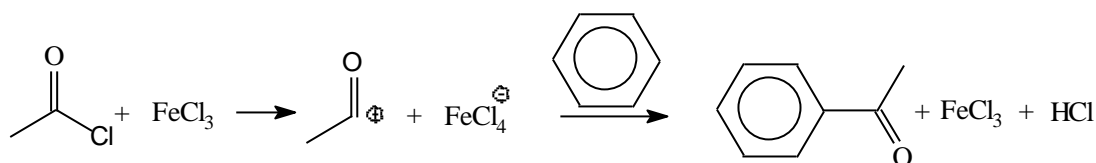


Friedel-Craftsreactie

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



Acylering. Dezelfde methode is te gebruiken voor zuurhalogeniden

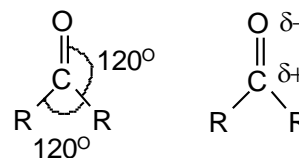


3.4. Reacties, concreet

3.4.1. Reacties van carbonylverbindingen

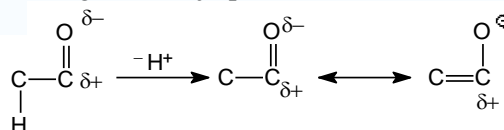
De carbonylgroep C=O komt in heel veel verschillende soorten organische verbindingen voor. Deze structuureenheid is een wezenlijk onderdeel van bijvoorbeeld aldehyden, ketonen, carboxuren, esters, zuurchloriden, amides, lactonen, anhydriden enz.

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 δ^+ en zuurstof δ^- . 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.

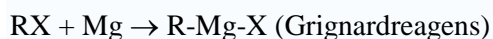
3.4.2. Nucleofiele addities

3.4.2.1. Grignardreacties

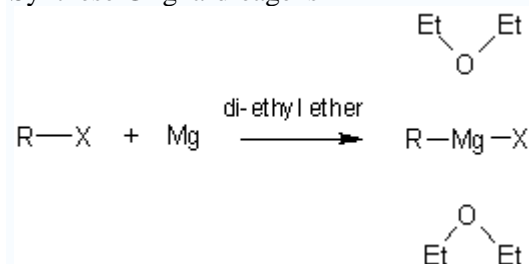
Met een grignardreactie kan men een carbonyl (C = O) omzetten in een alcohol. Daartoe zal eerst een grignardreagens gemaakt moeten worden. Hierna kan men met de daadwerkelijke omzetting beginnen. De grignardreactie kan op een aantal verschillende verbindingen met een C = O groep toegepast worden. Denk 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 vermeld).

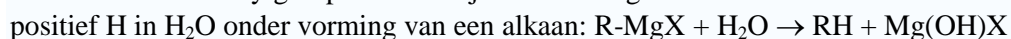
Het Grignardreagens verkrijgt men door reactie van halogeenaalkaan met magnesium.



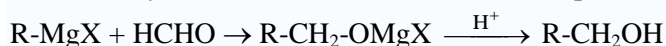
Synthese Grignardreagens



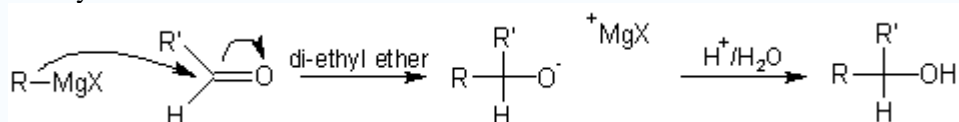
Door de binding van magnesium wordt de alkylgroep van elektrofiel een nucleofiel (ompoling). Deze nucleofiele alkylgroep kan dan bijvoorbeeld reageren met:



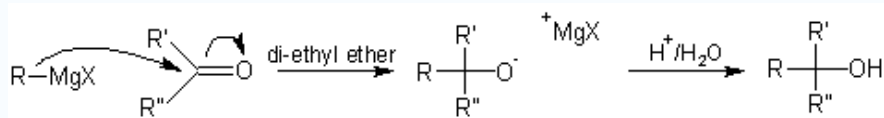
C in carbonyl HCHO, RCHO of RCOR' tot een primaire, secundaire of tertiaire alcohol, bijv:



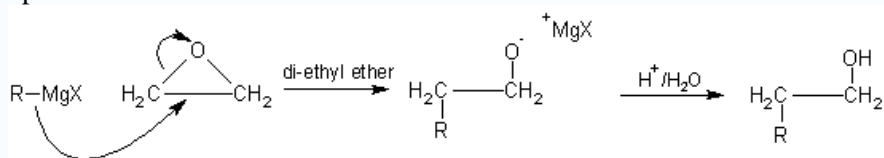
Aldehyd



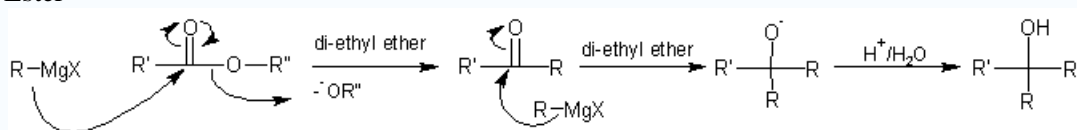
Keton



Epoxide



Ester



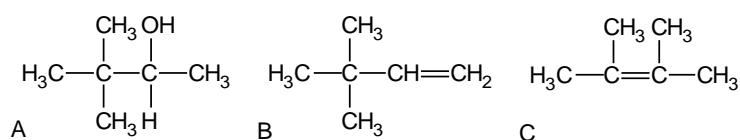
3.4.3. Dehydratatie van alkanolen

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 Stabiliteit carbokation en snelheid dehydratatie

snelheid van waterafplitsing →		
stabiliteit van het gevormde carbokation		
primair OH	<	secundair OH < tertiair OH
RCH ₂ -OH	<	R ₂ CH-OH < R ₃ 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 tertiaire 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, Cl₂, Br₂, HOCl, etc. gaat op deze manier.

3.4.4. Pericyclische processen

In 1981 werd de Nobelprijs chemie toegekend aan de theoretisch chemici Roald Hoffmann (USA) en Kenichi Fukui (Japan) voor hun bijdragen aan het inzicht in het verloop van *pericyclische* reacties. Daarmee wordt een type reactie aangeduid die kan worden beschreven als de ‘gelijktijdige’ verhuizing (zoals aangeduid met de kromme pijltjes in figuur 58) van elektronparen in een gesloten cyclus.

3.4.4.1. Woodward-Hofmannregels

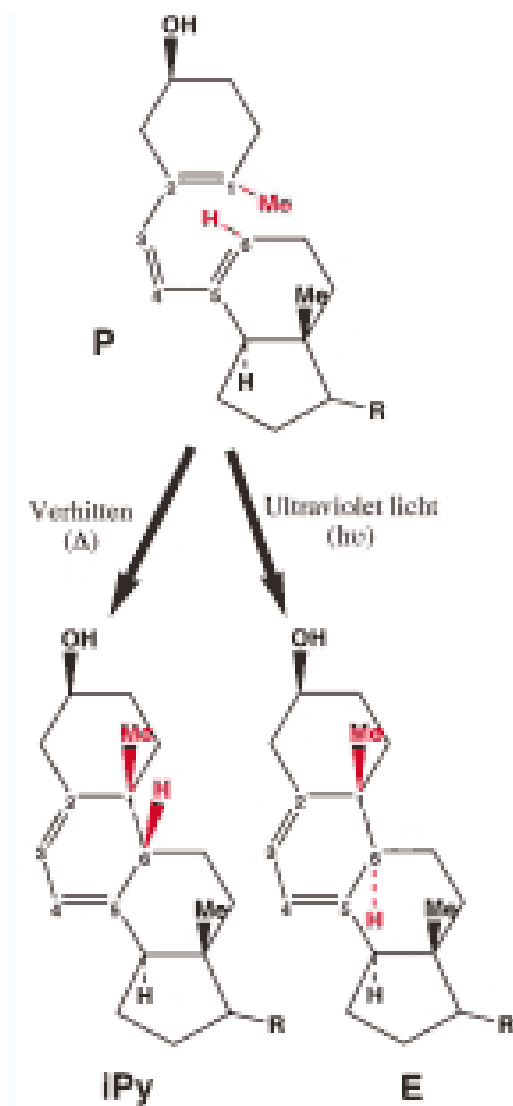
Het is belangrijk op te merken dat de kromme pijltjes in figuur 58 weinig informatie over het werkelijke gedrag van de elektronen geven (en dus ook niet over het ‘mechanisme’). Zo kan men bijvoorbeeld alle pijltjes net zo goed omkeren. Het is de grote verdienste van de Nobelprijswinnaars dat zij pericyclische processen onder één noemer wisten te brengen en een aantal simpele regels afleidden, die succesvolle voorspellingen toelaten omtrent het stereochemisch verloop van zulke reacties. Deze regels worden thans algemeen aangeduid als de Woodward-Hoffmann (WH) regels omdat het primair Hoffmann was die in samenwerking met de syntheticus Robert B. Woodward deze regels formuleerde. Woodward deelde in 1981 niet in de Nobelprijs omdat hij toen reeds was overleden. (Eerder (1965) ontving Woodward de Nobelprijs voor zijn synthetische werk).

Ruim vóór de formulering van de Woodward-Hoffmann-regels ontwikkelden anderen de zelfde gedachten, zonder die in formele ‘regels’ om te zetten. Daartoe behoren de Leidse onderzoekers prof. Lutzen J. Oosterhoff en prof. Egbert Havinga. Dit geldt in het bijzonder de *elektrocyclisatie*- en *cycloreversie*-processen. Deze reacties treden veelvuldig op in het door Havinga in 1952 begonnen onderzoek naar de fotochemische en thermische omzettingen van de isomeren van vitamine D.

Hierbij werd ontdekt dat in provitamine-D (structuur P in figuur 56) door verwarming boven 100 °C een extra zesring ontstaat onder vorming van een binding tussen atomen C1 en C6. Deze ringvorming is duidelijk een electrocyclisatie (vergelijk figuur 58). De substituenten op C1 (een methylgroep) en op C6 (een waterstof) komen aan de zelfde kant (*cis*) van de gevormde ring terecht.

3.4.4.2. Diels-Alder

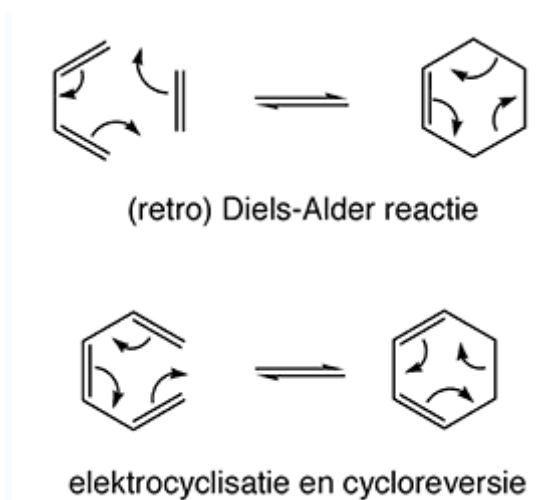
Opmerkelijk is dat de ringvorming ook tot stand kan worden gebracht door bestralen met ultraviolet licht bij lage temperatuur. Ook dan wordt een binding tussen C1 en C6 gevormd, maar de stereochemie is anders: de waterstof en de methylgroep belanden aan verschillende kanten (*trans*) van de ring (figuur 56).



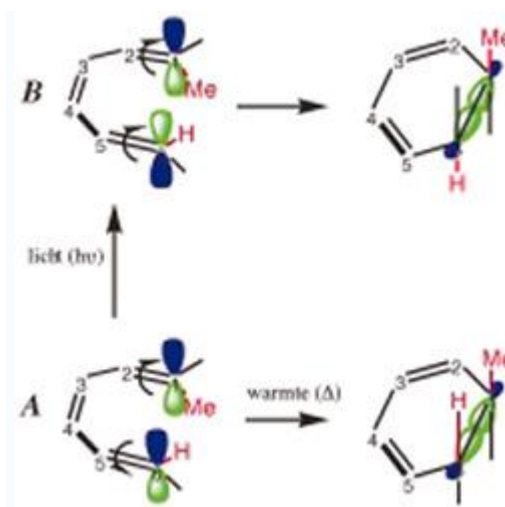
figuur 56: Electrocyclisatie van previtamine D (P) tot isoPyrocalciferol (iPy) door verwarmen en tot Ergosterol (E) door bestraling met ultraviolet licht. Let op de positie van de met rood aangegeven methyl (Me) groep op C1 en de waterstof (H) op C6. In P liggen deze groepen in het hoofdvlak van het molecuul, in iPy staan ze allebei aan de zelfde kant van dit vlak (*cis*), in E staan ze aan weerskanten van dit vlak (*trans*).

In een publicatie door Havinga en Schlatmann uit 1961 wordt de theoretisch chemicus Oosterhoff bedankt voor suggesties die hij gedaan had om het verschil in stereochemisch verloop van deze en een aantal verwante cyclisatiereacties te verklaren waaronder reacties waarbij een vierring in plaats van een zesring ontstaat. Die suggesties beruisten op Oosterhoff's inzicht in de vorm van de golf functies (molecuulorbitalen) waarmee de toestand van de elektronen beschreven wordt.

Oosterhoff zag in dat de symmetrie van de golf functie die de elektronen met de hoogste energie bevat (de 'hoogst bezette *molecular orbital*') een cruciale rol speelt bij het bepalen van de richting waarin dit type reacties verloopt. In fig. 3A is het *cycliserende trieen* C1 t/m C6 geschetst. Daarin is een deel aangegeven van die hoogst bezette *orbitaal* en wel dat deel dat het gedrag van de atomen C1 en C6 beschrijft. De kleuren geven het zogenoemde teken van de golf functie aan. Om de binding tussen C1 en C6 tot stand te brengen is het nodig een rotatie van de uiteinden van het trieen-systeem uit te voeren zodanig dat de 'lobben' gaan overlappen en wel met het zelfde teken (dus blauw met blauw óf groen met groen).



figuur 57: Voorbeelden van pericyclische reacties. Een krom pijltje duidt formeel de verhuizing van een elektronenpaar aan (zie tekst over de beperkte waarde van deze notatie bij pericyclische reacties).



figuur 58: Schematische aanduiding van het primair door Oosterhoff gelanceerde concept waarbij de overlap tussen orbital lobben met gelijk teken (groen of blauw) van de hoogst bezette orbitaal tot binding leidt tussen C1 en C6. Voor de thermische reactie (A) vereist dit een tegengestelde rotatie ('disrotatie') op C1 en C6, voor de fotochemische reactie (B) een gelijke rotatie ('conrotatie') (N.B. De kromme pijltjes duiden hier de richting van rotatie aan en niet zoals in figuur 1 de verhuizing van de elektronen!)

Het zal duidelijk zijn dat dit in figuur 57A alleen lukt als de rotatie bij C1 tegengesteld verloopt aan die bij C6 (Woodward en Hoffmann hebben hier later de term *disroterend* voor ingevoerd). Het resultaat is dat in de gevormde ring de waterstof en de methylgroep aan de zelfde kant (*cis*) belanden, zoals bij de reactie (zie figuur 56) die door verhitten plaats vindt.

Absorbeert het trieen eerst ultraviolet licht, dan kan een elektron uit de hoogst bezette *orbitaal* gepromoveerd worden naar een baan met nog hogere energie die bovendien een tegengestelde symmetrie heeft. Deze orbitaal (die nu dus de functie van hoogst bezette baan overneemt) is geschetst in figuur 57B.

Het is nu duidelijk dat bij cyclisatie de rotaties in de zelfde richting (*conroterend*) moeten verlopen, dus met de klok mee of allebei tegen de klok in. Daardoor belanden de waterstof en de methylgroep aan verschillende kanten (*trans*) van de gevormde ring, alweer in overeenstemming met het experimentele resultaat.

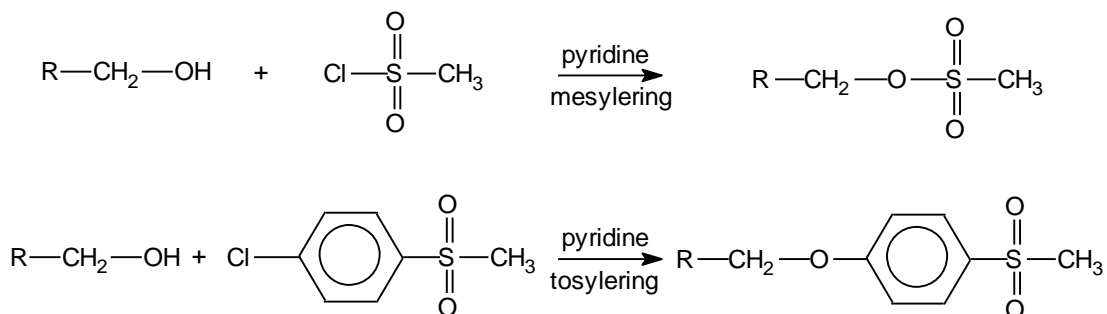
3.4.4.3. Orbitaalsymmetrie

Beginnend in 1965 verschijnt een serie artikelen van Woodward en Hoffmann waarin zij het stereochemisch verloop van pericyclische processen verklaren via een beschrijving die ze aanduiden als *The Conservation of Orbital Symmetry*. Uit deze titel kan men reeds vermoeden dat die beschrijving gerelateerd is aan de eenvoudige ideeën die Oosterhoff al in 1961 lanceerde. Woodward en Hoffmann geven aan dat die gedachten één van hun inspiratiebronnen vormden, maar uit het betreffende citaat blijkt dat ze Havinga's artikel van 1961 niet diepgaand bestudeerd hebben. Het was hen blijkbaar ontgaan dat Oosterhoff niet alleen de cyclisatie van een trieen tot een zesring maar ook de cyclisatie van een dieen tot een vierring in zijn beschouwingen had opgenomen.

De door Woodward en Hoffmann gepropageerde *conservation of orbital symmetry* beschrijving lijkt op het eerste oog geavanceerder dan die van Oosterhoff omdat ze in hun symmetriebeschouwingen meer orbitals van zowel reactanten als producten betrekken. Dat heeft op de uitkomst van de voorspelde reactieweg echter geen invloed, zoals o.a. wordt gedemonstreerd door de resultaten van Fukui.

Het zou dan ook terecht zijn geweest als Oosterhoff de Nobelprijs met Hoffmann en Fukui gedeeld had. In het bijzonder zag Oosterhoff al in 1961 in dat de in figuur 57B geschetste benadering voor de reactie onder invloed van licht te eenvoudig is. Oosterhoff en zijn medewerkers hebben na 1961 uitvoerig onderzoek gedaan naar de juiste beschrijving van vooral de fotochemische reacties. Dat was geen sinecure en pas in de jaren 1968-1972 publiceerden ze in een serie artikelen een correcte beschrijving. Daaruit bleek dat de simpele beschrijving van de fotochemische cyclisaties (inclusief dus die van Fukui en van Woodward en Hoffmann) inderdaad onjuist is, maar dat maakte op de meeste onderzoekers toen niet al te veel indruk in de heersende euforie over de voorspellende waarde van de Woodward-Hoffmann-regels.

3.4.5. Mesylering/tosylering/brosylering



- $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CH}_3$ heet *tosylbromide*; men spreekt met die stof van *brosylering*
- belang; een alcohol kan met benzeencarbocloride omgezet worden in een benzoaat:
 - 1) rechtstreeks met behoud van configuratie
 - 2) indirect via tosylaat met omkering van configuratie

4. Instrumentele Analyse

5

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

4.1. Instrumentele analyse

4.1.1. Spectrometrie, algemeen

interacties

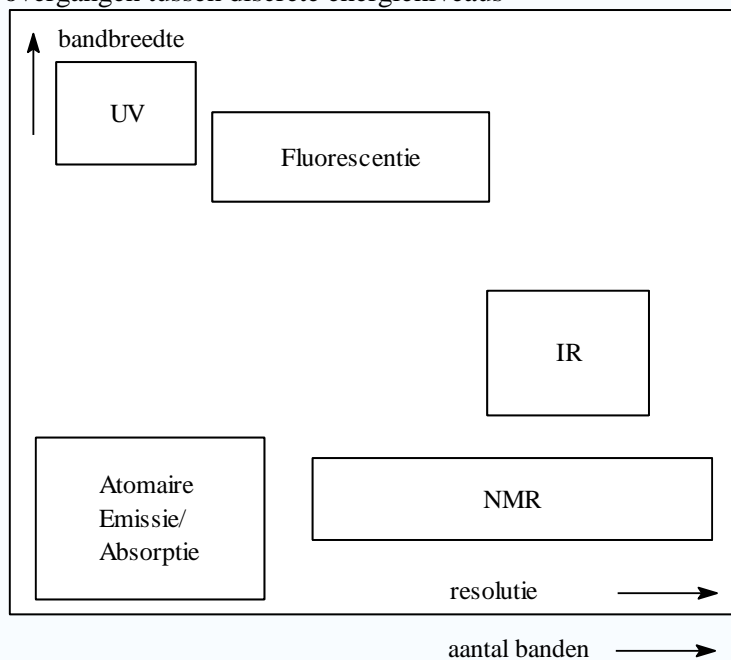
absorptie:	transmissie
	reflectie
fluorescentie	
emissie:	vlam
	chemoluminescentie

toepassingen

microscopie
kwalitatieve analyse (bijv. vlammen)

gekwantiseerd

overgangen tussen discrete energieniveaus



figuur 59 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 59).

reproduceerbaar

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

“Spectroscopists do it with frequency and intensity”

4.1.2. Spectroscopische technieken en eenheden

Tabel 8 Overzicht spectroscopische technieken

λ/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		NIR near infra red
10^{-7}	VIS/UV	AAS,UV/VIS,Raman	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	Mössbauer	X-ray röntgenstraling Y-ray γ -straling

4.1.2.1. 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 μm (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 Å = 10^{-10} m = 0,1 nm; gebruikt in röntgenspectroscopie.

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

Golfgetal: dimensie: m^{-1} ; meestal wordt gebruikt cm^{-1} ; gebruikt in IR-spectroscopie; de meest karakteristieke banden liggen tussen 4000 en 500 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 eV = $1,6 \cdot 10^{-19}$ CV = $1,6 \cdot 10^{-19}$ J

In de kernspinresonantie worden de kwanta gekarakteriseerd door hun frequentie ν , gewoonlijk uitgedrukt in MHz.

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

In de literatuur worden verschillende eenheden door elkaar gebruikt. Zo wordt de energie van elektronen in atomen en moleculen dikwijls opgegeven in 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.

4.1.2.2. Indeling elektromagnetisch spectrum

Tabel 9 Indeling van het elektromagnetisch spectrum

λ (m)	ν (Hz)	σ (cm^{-1})	E (eV)	gebied	bijbehorend fysisch proces
10^{-12}	$3 \cdot 10^{20}$	10^{10}	10^6	γ -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}			

4.1.2.3. 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 60). 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:

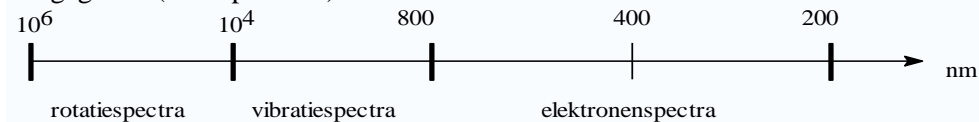
$$\Delta E_{\text{rotatie}} = h\nu \quad \text{Formule 2}$$

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.

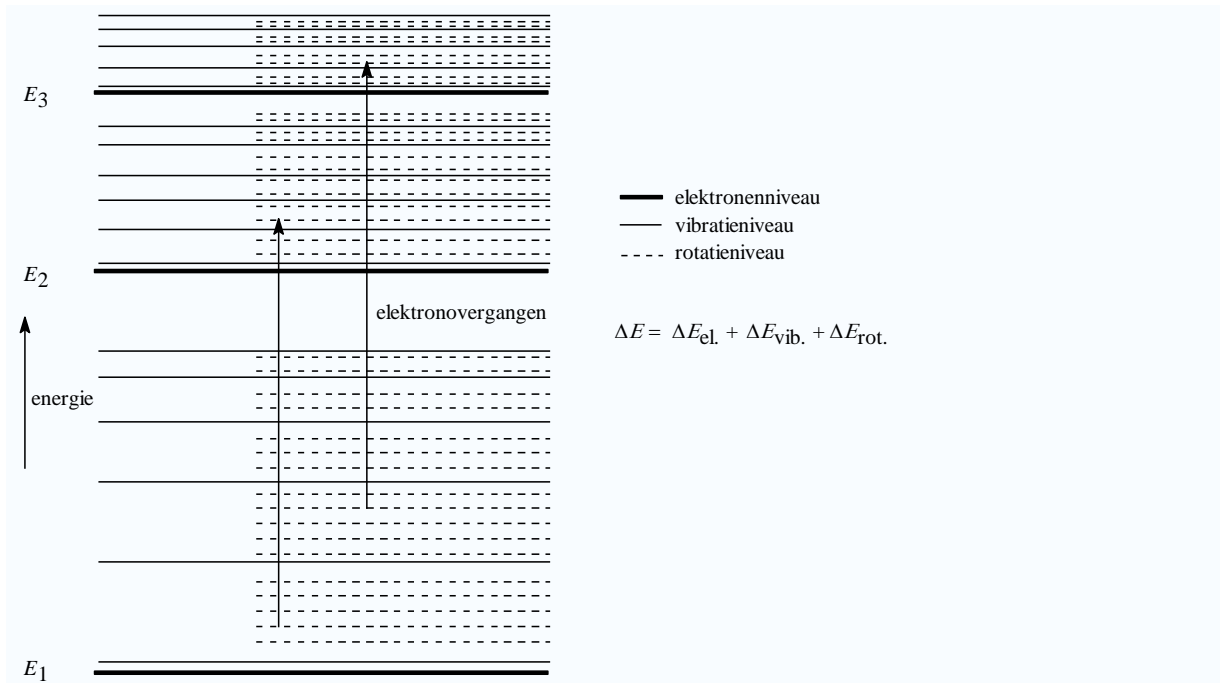
Een grafisch verband tussen de intensiteit van de emissie of absorptie en de frequentie (of golflengte) van de straling duiden we aan met de term *spectrum* (figuur 68 geeft een voorbeeld van zo'n spectrum). De plaats van de lijnen of banden in het spectrum d.w.z. de frequenties waarbij absorptie of 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 60 zijn de bijbehorende golflengtegebieden aangegeven (niet op schaal).



figuur 60 Golflengtegebieden



figuur 61 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 61). 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 ΔE geldt:

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

4.2. 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 62). Dit moet worden toegeschreven aan de vibratie- en rotatieovergangen die tegelijk met de elektronenovergangen optreden (zie figuur 61).

4.2.1. De mogelijke elektronenovergangen in een molecuul

In een molecuul kunnen de valentie-elektronen in de volgende groepen ingedeeld worden: σ (sigma) elektronen, betrokken bij alle covalente bindingen.

n -elektronen, de zgn. niet-bindende (non-bonding) elektronen in bijv. zuurstof-, stikstof- en zwavelatomen.

π -elektronen, welke deel uitmaken van dubbele en drievoudige bindingen (o.a. in alkenen, alkynen) en van bindingen in aromaten.

Voor een elektronenovergang geldt dat de overgang van σ - en π -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.

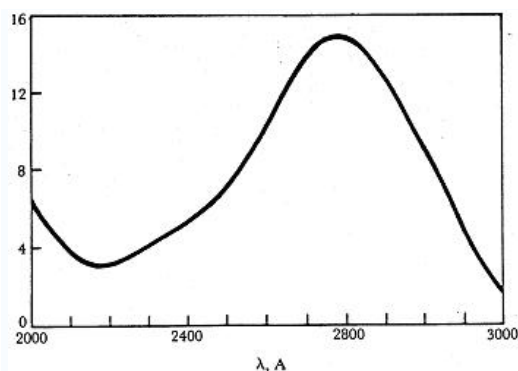
De overgang $\sigma \rightarrow \sigma^*$ kost veel energie; alle elektronen maken deel uit van een enkelvoudige binding. Alleen straling van zeer korte golflengte kan zo'n overgang bewerkstelligen. Bij alkanen bijvoorbeeld liggen de eerste banden in het verre UV bij circa 160 nm. Het zal duidelijk zijn 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 kJ mol^{-1} , van een C=C binding -596 kJ mol^{-1} . Het is duidelijk dat de binding door de π -elektronen niet zo sterk is als die van de σ -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 π -elektronen – wordt ΔE 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 π -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 62 Het UV-spectrum van aceton

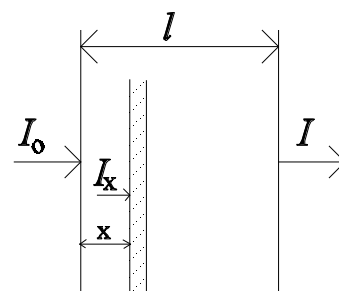
Tabel 11 Elektronovergangen in eenvoudige organische moleculen

verbinding	$\lambda_{\max}, \text{Å}$	ϵ_{\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	
CH_4	1219	sterk	damp
CH_3-CH_3	1350	sterk	damp
CH_3-Cl	1725	zwak	damp
CH_3-Br	2040	200	damp
CH_3-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 63 Lambert-Beer

4.2.2. 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 63)

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

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

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

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

Hierin is ϵ de molaire extinctiecoëfficiënt, die de dimensie van $\text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ heeft als c wordt uitgedrukt in 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 ϵ bepaalt de mate van absorptie; deze grootte is gekoppeld aan de overgangswaarschijnlijkheid van de beschouwde elektronenovergang. In de praktijk zijn de getalwaarden voor ϵ : $10 - 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Lage ϵ -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.

4.2.2.1. 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.

4.2.2.2. 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.

4.2.2.3. 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 64) opnemen, en wel:

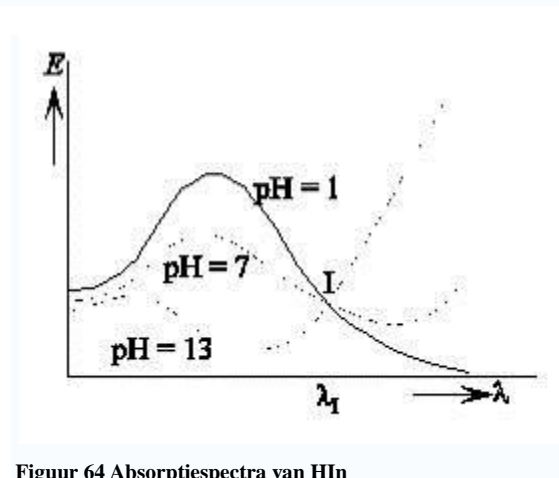
Spectrum 1 van een oplossing van het zuur in een buffer van bekende pH (deze pH waarde moet niet te veel verschillen van de $\text{p}K_z$).

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 B^- aanwezig is.

Uit de spectra 2 en 3 bij $\text{pH} = 1$ en $\text{pH} = 13$ (fig 70) kunnen we de molaire

extinctiecoëfficiënten bepalen van het zuur (HB) en de geconjugeerde base (B^-), bij twee golflengten, die niet willekeurig zijn te kiezen; het zijn de golflengten in de absorptiemaxima van HB resp. B^- . Bij dezelfde twee golflengten bepalen we de extincties van oplossing waarin zowel HB als B^- 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^- in deze oplossing, berekenen. De logaritme van het quotiënt van deze twee concentraties opgeteld bij de pH van de oplossing levert de waarde van $\text{p}K_a$. 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



Figuur 64 Absorptiespectra van HIn

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

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

4.3. NMR-spectrometrie

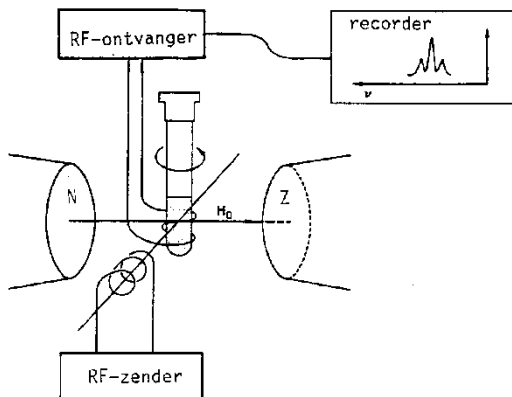
4.3.1. Inleiding

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/of protonen) hebben een magnetisch moment (Tabel 12).

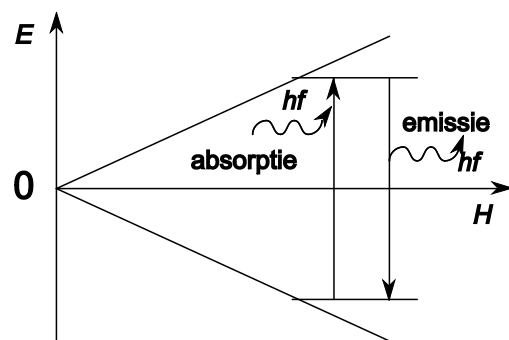
Tabel 12 Magnetisch moment van kernen

kern	voorkomen %	protonen	neutronen	magnetisch
^1H	99,984	↑		ja
^2H	0,016	↑	↑	ja
^4He	100	↑↓	↑↓	nee
^{10}B	19,61	2↑↓+↑	2↑↓+↑	ja
^{11}B	80,39	2↑↓+↑	3↑↓	ja
^{12}C	98,89	3↑↓	3↑↓	nee
^{13}C	1,11	3↑↓	3↑↓+↑	ja
^{14}N	99,64	3↑↓+↑	3↑↓+↑	ja
^{15}N	0,36	3↑↓+↑	4↑↓	ja
^{16}O	99,76	4↑↓	4↑↓	nee
^{19}F	100	4↑↓+↑	5↑↓	ja
^{31}P	100	7↑↓+↑	8↑↓	ja
^{32}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 65 Schema van een NMR spectrometer



figuur 66 Resonantie vs veldsterkte

Het 'protonmagneetje' kan in een uitwendig magnetisch veld maar twee oriëntaties (figuur 66) 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 65).

4.3.2. Chemische verschuiving

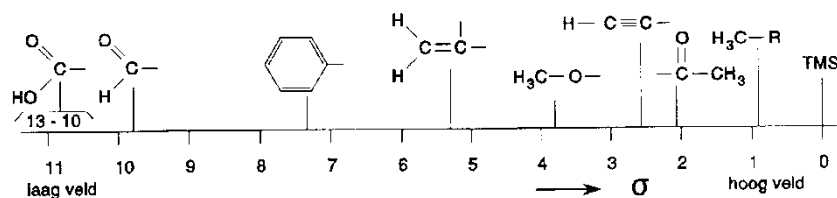
Niet alle waterstofatomen absorberen straling van exact dezelfde frequentie. Dat komt omdat het proton een effectief magnetisch veld H voelt. En dit effectieve magneetveld is niet exact gelijk aan het uitwendige veld H_0 . De effectieve veldsterkte die een proton voelt hangt af van zijn omgeving, onder 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 π -)elektronen rond kernen in de buurt veroorzaakt (afhankelijk van de oriëntatie van deze π -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 σ wordt gedefinieerd in ppm –miljoenste delen van het aangelegde veld H_0 (vaak 60 MHz).

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

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 σ 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 π -elektronen in de fenylgroep (met dubbele bindingen) rond de kernen in de buurt het effectief magnetisch veld juist versterken.



figuur 67 Overzicht van σ -waarden

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 σ

karakteristieke σ - (chemische verschuiving) waarden
(verdunde oplossing in chloroform)

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

^a Het proton dat resonanceert is dik aangegeven. Groep R is een verzadigde koolwaterstofketen.

^b Ten opzichte van tetramethylsilaan (= 0,00 ppm).

^c Spectrometerfrequentie is 60 MHz.

^d 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.

^e 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 CH₃-, de CH₂- 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!

4.3.3. 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 CH₃-lijn en de CH₂ lijn een fijnere structuur te bezitten. De CH₃-lijn vormt een triplet en de CH₂-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 ₂ -protonen	totale spin	CH ₃ -protonen
+1	↑↑	+3/2	↑↑↑
0	↑↓ ↓↑	+1/2	↑↑↑ ↑↓ ↓↑↑
-1	↓↓	-1/2	↑↓↓ ↓↑ ↓↓↓
		-3/2	↓↓↓

4.3.4. Piekoppervlak

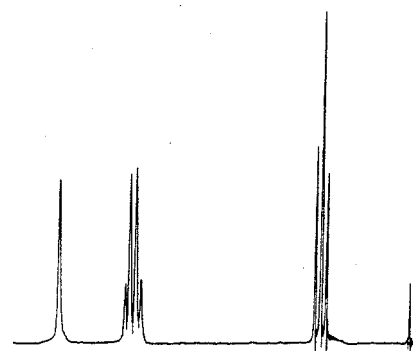
De intensiteit van de signalen geeft aan hoeveel protonen van elk soort (equivalente protonen) er zijn. Het oppervlak van een piek is evenredig met het aantal equivalente protonen.

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 CH₂ 'voelt' vier verschillende spinrangschikkingen van CH₃ en elk proton in CH₃ 'voelt' drie verschillende spinrangschikkingen van CH₂.

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



figuur 68 NMR-spectrum van ethanol

verhouding piekhoogten	aantal buren
1	0
1 1	1
1 2 1	2
1 3 3 1	3
1 4 6 4 1	4
1 5 10 10 5 1	5

1:3:3:1 1:2:1
-OH -CH₂ -CH₃ TMS
laag veld hoog veld

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.

4.3.5. Kernspinresonantie van ¹³C (¹³C-NMR)

NMR-spectroscopie is niet beperkt tot enkel protonen. Elk willekeurig element met een kernspin (¹³C, ¹⁷O, ¹⁹F, ³¹P 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 ¹³C-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 ¹³C-NMR is het zelfde als van ¹H-NMR, zodat het oplossen van de structuren van onbekende organische verbindingen geen problemen zal opleveren.

Met name verstrekt het ¹³C-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 ¹³C-NMR met ¹H-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)

4.4. Massaspectrometrie

4.4.1. 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):

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

Zo worden de brokstukken gesorteerd naar hun massa-ladingverhouding:

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

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

4.4.2. Doel

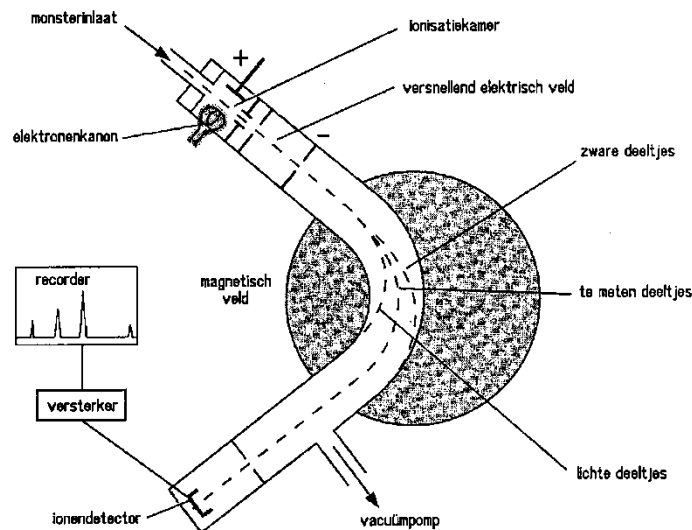
Het 'brokstukkenpatroon' is afhankelijk van de energie van de bombardementelektronen en dient als unieke 'vingerafdruk' van het onderzochte molecuul. De intense piek met de hoogste m/z -waarde (de 'parent' piek) is van bijzonder belang. Deze piek wordt veroorzaakt door het oorspronkelijke molecuul minus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

4.4.3. Apparatuur

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

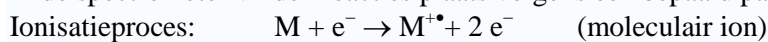
Men gebruikt in de praktijk vaak een combinatie van een scheidingsapparaat (meestal een gaschromatograaf) met een massaspectrometer: GC-MS.

figuur 69 Massaspectrometer



4.4.4. Massaspectrum, de chemie

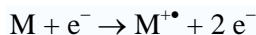
In de spectrometer vinden reacties plaats volgens een bepaald patroon:



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

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

4.4.4.1. Het ionisatieproces



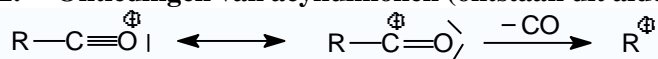
Ionisatievolgorde van elektronen: niet-bindende > meervoudige bindingen > enkele bindingen

4.4.4.2. Het fragmentatieproces

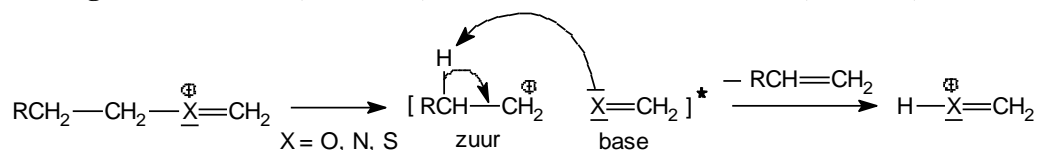
1. primaire afbraakregels voor molecuulionen

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 ₃	methylsubstituent
18	H ₂ O	alcohol
28	C ₂ H ₄ , CO, N ₂	C ₂ H ₄ (McLafferty), CO (cyclisch)
29	CHO, C ₂ H ₅	keton
34	H ₂ S	aldehyd, ethylsubstituent
35, 36	Cl, HCl	thiol
43	CH ₃ CO, C ₃ H ₇	chloorverbinding
45	COOH	methylketon, propylsubstituent
60	CH ₃ COOH	carbonzuur acetaat

Tabel 16 Structuur van belangrijke fragmentionen

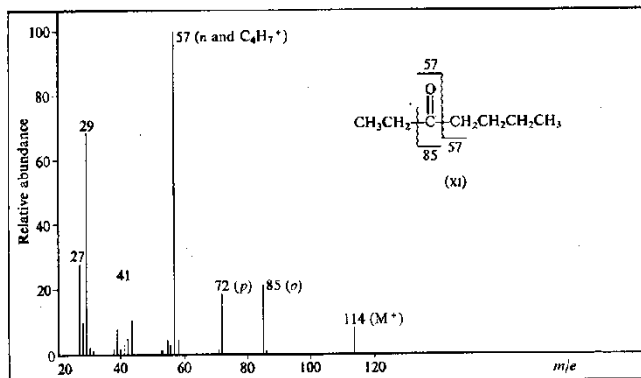
m/z	structuur	type verbindingen
29	CHO ⁺	aldehyd
30	CH ₂ NH ₂ ⁺	primair amine
43	CH ₃ CO ⁺ , C ₃ H ₇ ⁺	methylketon
29, 43, 57, 71, ...	C ₂ H ₅ ⁺ , C ₃ H ₇ ⁺ , ...	onvertakte alkylgroep
39, 50, 51, 52, 65, 77	C ₃ H ₃ ⁺ , C ₄ H ₃ ⁺ , ...	aromatische verbinding
60	CH ₃ COOH ⁺	carbonzuur, acetaat, methylester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

4.4.5. 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 70 Massaspectrum van 3-heptanon

4.4.6. Isotooppatronen

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 $I(M) : I(M+2) : I(M+4) = 1 : 1,95 : 0,9$

4.4.7. 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.

4.4.8. 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).

4.5. Andere analysetechnieken

4.5.1. Röntgenstraalverstrooiing

Om te begrijpen waarom von Laue op de gedachte kwam X-stralen te gebruiken om het binnenste van vaste stoffen te onderzoeken, dienen we te weten dat er interferentie op kan treden tussen golven. Stel je je twee golven elektromagnetische straling voor in hetzelfde gebied van de ruimte. Als de pieken en dalen van beide golven samenvallen, versterken ze elkaar waardoor een golf met grotere amplitude ontstaat (figuur 71). Deze toename van amplitude noemt men positieve interferentie. Als men de interferentiegolf fotografisch detecteert zal het vlekje helderder zijn dan dat van afzonderlijke stralen. Als de pieken van de ene golf echter samenvallen met de dalen van de andere, doven ze elkaar gedeeltelijk uit en geven een golf met kleinere amplitude. Deze uitdoving noemt men negatieve interferentie. Bij fotografische detectie zal het vlekje minder helder zijn. Geen vlek is waarneembaar als van beide golven de pieken en dalen perfect samenvallen. Dan is de uitdoving compleet.

Bij verstrooiing is er sprake van interferentie tussen golven die wordt veroorzaakt door een voorwerp op hun weg. Het ontstane patroon van heldere vlekken tegen een donkere achtergrond noemt men een diffractiepatroon. Een kristal zorgt voor verstrooiing van X-stralen en men verkrijgt een heldere vlek (positieve interferentie) als het kristal een bepaalde hoek met de stralenbundel maakt. De hoek θ waarbij positieve interferentie optreedt hangt af van de golflengte λ van de X-stralen en de afstand d tussen de atomen (en van de orde n van de diffractie; deze is voor de helderste vlekken 1) volgens de wet van Bragg

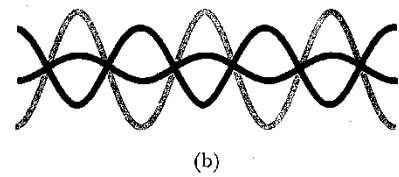
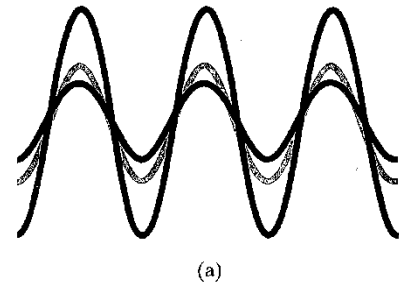
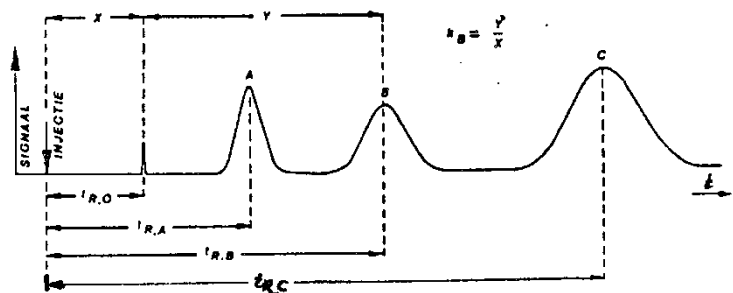
$2d \sin \theta = n\lambda$. Als we bijvoorbeeld een vlek vinden bij $17,5^\circ$ met X-stralen van golflengte 154 pm, kunnen we concluderen dat naast elkaar gelegen atoomlagen een onderlinge afstand hebben van

$$d = \frac{1 \cdot \lambda}{2 \sin \theta} = \frac{154 \text{ pm}}{2 \sin 17,5^\circ} = 256 \text{ pm}$$

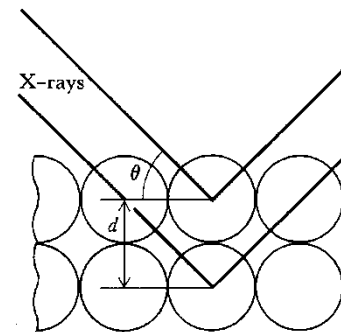
Zo kan door meten van de hoek waaronder de vlek te zien is en uit de golflengte van de straling de afstanden tussen de atomen berekend worden. Omdat $\sin \theta$ niet groter dan 1 kan zijn, is de kleinste afstand d die men zo kan meten $\frac{1}{2} \lambda$. Von Laue realiseerde zich dat X-stralen gebruikt konden worden om het binnenste van kristallen te ontdekken omdat ze zo'n korte golflengte hebben: ze kunnen gebruikt worden om afstanden te meten vergelijkbaar met die tussen de atomen in een molecuul.

4.5.2. Chromatografie

Indien een mengsel van componenten op een kolom wordt gebracht, dan is het mogelijk om deze te scheiden op grond van een verschil in verdelingscoëfficiënt over twee fasen, nl. de stationaire en de mobiele fase. Bij gaschromatografie is de mobiele fase een gas (bijv. He of N_2), voor vloeistofchromatografie (of HPLC) is dit een vloeistof (mengsel).



figuur 71 interferentie tussen golven (a) positief en (b) negatief



figuur 72 definitie van de hoek θ en de afstand d in de wet van Bragg

De verdelings (of partition-)coëfficiënt $K = \frac{c_s}{c_m}$ c in (mol/L)

De capaciteitsverhouding (capacity ratio) k' is de verhouding van de *hoeveelheid* van een component in de twee fasen.

$$k' = \frac{c_s \cdot V_s}{c_m \cdot V_m} = K \frac{V_s}{V_m}$$

De kans dat een component i zich in de mobiele fase bevindt:

$$\alpha = \frac{1}{1+k'}$$

Als de mobiele fase een snelheid v heeft is de snelheid van component i : $v_i = \alpha \cdot v = v/(1+k_i)$

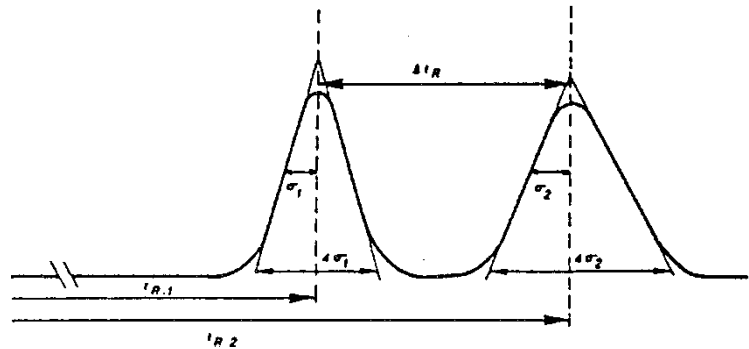
De verblijftijd (retention time) in een kolom met hoogte L is dan $t_{R,i} = L/v_i =$

$$L \cdot (1+k_i) / v$$

Indien $t_{R,0}$ de retentietijd is van een component die onvertraagd door de kolom komt, dan geldt

$$t_{R,i} = t_{R,0} \cdot (1+k_i')$$

Hieruit volgt een simpele manier om k_i' te berekenen:



figuur 73 resolutiefactor

$$k_i' = \frac{t_{R,i} - t_{R,0}}{t_{R,0}}$$

4.5.2.1. Resolutie

Om te kunnen beslissen of twee componenten in voldoende mate gescheiden zijn is de term

resolutiefactor R_S (resolution factor) ingevoerd. $R_S = \frac{\Delta t_R}{2(\sigma_1 + \sigma_2)}$

De spreiding σ is de piekbreedte op halve piekhoogte.

In figuur 73 is $R_S = 1,5$. Dit wordt als een goede waarde gezien voor kwantificering omdat de componenten op de basislijn gescheiden zijn.

Indien men een chromatogram ter beschikking heeft kan σ gemeten worden. Het is echter ook mogelijk om R_S te bepalen indien alleen het aantal schotels N (zie verder) en de retentietijden bekend zijn.

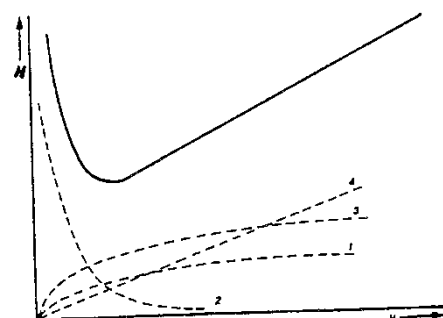
Stel $\sigma_1 = \sigma_2$ dan $R_S = \frac{t_{R,2} - t_{R,1}}{4\sigma_2}$. Aangezien $\sigma = \frac{t_R}{\sqrt{N}}$ geldt:

$$R_S = \frac{(t_{R,2} - t_{R,1}) \cdot \sqrt{N}}{4 \cdot t_{R,2}} = \frac{(t_{R,2} - t_{R,0}) - (t_{R,1} - t_{R,0}) \cdot t_{R,0}}{t_{R,0} \cdot 4 \cdot t_{R,2}} \cdot \sqrt{N} = (k_2' - k_1') \cdot \frac{1}{4(1+k_2')} \cdot \sqrt{N}$$

Met deze vergelijking kan dus ook bepaald worden hoeveel schotels een kolom moet hebben om een bepaalde resolutie te bereiken. In bovenstaande figuur is te zien dat de piekbreedte toeneemt met toenemende retentietijd. Voor de

standaarddeviatie σ van deze pieken geldt dat $\sigma = \frac{t_R}{\sqrt{N}}$

Om na te gaan of een kolom efficiënt scheidt is, naar analogie met de destillatie, het schotelgetal N (number of theoretical plates) ingevoerd. In het algemeen geldt dat het scheidend



figuur 74 H vs v-curve

vermogen toeneemt met het aantal schotels. De schotelhoogte H (height equivalent of a theoretical plate), die gedefiniëerd is als $H = \frac{L}{N}$ moet dan zo klein mogelijk zijn. Het is theoretisch af te leiden dat er een optimale snelheid v van de mobiele fase is, waarbij H minimaal, en de scheiding maximaal is. Factoren die de vorm van deze H - v curve (figuur 74) bepalen zijn o.a. de moleculaire diffusie en stofoverdracht tussen mobiele en vaste fase.

absorbance	92
absorptie	86, 88
activiteit	49
acylering	79
additie	
A_E	78
A_R	78
additiviteitswet	92
adiabatisch	56
afbraakregel	99
afstotingen	
elektron-elektron-	21
alkaanskelet	65
alkylering	79
analyse	
instrumentele	86
kwalitatieve	86
kwantitatieve	86
technieken	101
anomeer	68
antibindend	90
arbeid	48
elektrische	50
volume-	48
aromaat	75
Arrheniusvergelijking	61
asymmetrisch	68, 72, 81
pseudo-	73
atoomnummer	70
axiaal	69
axiale positie	8
baanconcept	22
bandbreedte	86
becquerel	57
bidentaat	46
bindend	90
bindings-	
getal	7
hoek	8
Bohr	22
Born	24
-interpretatie	24
brokstukkenpatroon	98
bufferoplossing	44
capaciteitsverhouding	102
carbo	
-anion	80
-kation	74, 81
-kation, stabiliteit	77
carbonyl-	
verbinding	80
cel	
elektrochemische	50
centrum	
asymmetrisch	68
chemische	
potentiaal	49
verschuiving	95
chiraal	12, 72
centrum	70
chiraliteit	72

chromato-	
grafie	101
gram	102
<i>cis/trans</i>	65
coëfficiënt	
activiteits-	49
competitie	78
complex	
-binding	46
enzym-substraat-	59
component	49
concentratie	
-breuk	49
effectieve	49
referentie-	49
configuratie	68, 73
absolute	12
conformeer	69
stoel/boot	69
syn/anti/gauche	69
conjugatie	90
constante	
diëlektrische	26
dissociatie	47
evenwichts-	49
gas-	60
van Planck	22
coördinatie	
-getal	10
-plaats	46
-verbinding	10
coördinatieve binding	46
cuvet	91
cycloreversie	82
deeltje in een doos	23, 35
dehydratatie	81
delokalisatie	34
derivaat	65
desintegratie	57
diastereomeer	68
diastereomerie	12
differentiaalquotiënt	56
diffractie	101
diffusie	103
dimensieloos	49
dimensieloze grootheid	49
discreet	89
energieniveau	36
discrete golflengten	36
distributiediagram	42, 45
druk	
osmotische	55
partiaal-	49
partiele	50
referentie-	49
standaard-	48
<i>E/Z</i>	65
EDTA	46
eerst-ordeverloop	57
elektro-	
cyclisatie	82

fiel.....	75	Vanderwaals-	51, 55
negatief	76	foto-elektrisch effect.....	21
negativiteit	80	fractie	42
elektronen		fragmentatieproces.....	98
- spectra.....	89	fragmention	100
-formule.....	7	frequentie	87
-microscop.....	21	-factor.....	60
-overgang.....	90	-voorwaarde.....	24
-richtingen	8	Friedel-Crafts	
-stuwend.....	74	-reactie	79
-tekort.....	74, 75	functionele groep.....	65
-toestand	88, 90	gas	
-zuigend	74, 75, 80	-chromatografie	101
elektroongolf.....	21	ideaal.....	51, 55
eliminatie	75, 77	gaschromatograaf	98
emissie	88	gaswet	
enantiomeer.....	11, 68, 72	algemene.....	51
endo/exo	71	ideale.....	51
energie	87	geconjugerd	90
activerings-	58, 60	gedelokaliseerd	7
Coulomb potentiële.....	26	gekwantiseerd.....	27
delokalisatie-	34	geometrie.....	8, 32
-dichtheid	21	lineair	32
Gibbs-	48	octaëdrisch.....	32
interne	55	tetraëdrisch.....	32
inwendige	48, 55	tetragonale piramide	32
-niveau.....	23, 89	trigonaal	32
overgangs-	89	trigonale bipiramide.....	32
potentiële	22	vlakke 4-omringing.....	32
resonantie-	34	golf	
vrije.....	48, 53	-functie	21
enthalpie	48	-getal	87
reactie-	48	-lengte	87
-verandering	51	-lengtegebied	86, 89, 90
vormings-.....	48	-mechanica.....	21
vrije.....	48, 50	staande.....	21
entropie.....	48	-theorie	21
enzym	59	golffunctie	
epimeer	68	teken van.....	25
equatoriaal	69	Grignard	
evenwicht		-reactie	80
chemisch.....	49	-reagens	80
homogeen	50	grondtoestand	36
samengesteld	41	halogenering	79
evenwichtsconstante	41	halveringstijd.....	57
extinctie.....	92	hoekmoment.....	27
extinctiecoëfficiënt.....	92	homolytisch.....	77
molaire	92	hoofdwet	
Faraday		eerste	48
getal van	50	Hückel	35
fase		Hund	
-diagram	53	regel van.....	33
fluïde.....	54	hybrideorbitaal.....	32
-leer	52	sp,sp ² ,sp ³	32
mobiele.....	101	hybridisatie	31
-overgang.....	52, 53	hydrideverschuiving	81
stationaire	101	hydrolyse.....	44, 62
Fischer		ijklijn.....	92
-projectie	70	impulsmoment.....	22
fluïde fase.....	54	inhibitor	59
formele lading	7	intensiteit	21, 86
formule		intensiteitsverhouding	100
van De Broglie	36	interferentie	

constructief/destructief	25	magnetisch gedrag	94
negatieve	101	Markovnikov	78
positief/negatief	25	anti-	78
intermediair	75	massa	
ionisatie		-balans	41
-proces	99	-getal	70
-stap	44	-spectrometer	98
isomeer		-spectrometrie	98
cis/trans-	68	spectrometrie TOF-	100
conformatie-	69	-spectrum	98
constitutioneel	68	massaspectrometrie	
E/Z	70	tandem	100
exo/endo	68	mechanisme	
fac-	10	E ₁ 77	
geometrisch	68	E ₂ 77	
mer-	10	Hofmann-	78
R/S	70	Michaelis-Menten-	59
structuur-	68	reactie-	61
isomerie		Saytzeff-	78
cis-trans	10	S _E 2	79
geometrische	10	S _N 1	77
hydraat-	11	S _N 2	77
ionisatie-	10	meerbasisch	42
ligand-	12	membraan	55
optische	11, 72	mengtoestand	31
polymerisatie-	11	meso	73
stereo-	68	-verbinding	68
van coördinatieverbindingen	10	mesomeer effect	76
verbindings-	11	mesomerie	7, 34, 80, 99
isotherm	55	metrie	
isotoon	55	colori-	62
isotoop	70	dilato-	62
-patroon	100	mano-	62
kansdichtheid	24	polari-	62
karacteristieke groep	67	spectro-	86
karacteristieke koolstof	74	volu-	62
kernspinresonantie	87	microcalorimetrie	53
kinetiek	57	model	
knoopvlak	30	kinetisch	56
kolom	101	molaliteit	50
kritieke druk	54	molariteit	50
kwantisering	88	molecuul	
kwantumgetal		-ion	100
-combinaties	28	molecuulorbitaal	
hoofd-	26	antibindend	32
magnetisch	26	B.M.O./A.B.M.O.	32
neven-	26	bindend	32
spin-	26	monochromatisch	92
kwantumgetallen	21	monodentaat	46
ladingbalans	41	multiplet	97
Lewis		multipliciteit	96
-base	74	naam	
-formule	7	areen	66
-zuur	75	aryl	66
lichtintensiteit	91	benzyl	66
ligand	46	fenyl	66
ambidentaat-	11	prefix	65
polydentaat	46	stam-	65
M.O.		substituent-	65
σ, π, δ	33	naamgeving	
m/z-waarde	98	cis/trans	65
magnetisch		E/Z	65
moment	94	endo/exo	71

koolstofverbindingen	65	reactiviteit	74, 78
R/S	65, 72	reagens	
Nernstvergelijking	50	Grignard-	80
nitroering	79	reductor	77
NMR	97	referentie	95
¹³ C-	97	regel	
¹ H-	97	afbraak-	99
nucleofiel	74, 75	cis-trans-	65
ompoling	80	Markovnikov-	81
omringing		prioriteit-	65, 70
octaëdrische	46	van Hückel	35
onzekerheids-		van Woodward-Hoffmann	82
relatie	22	verbods-	89
oplosbaarheid	41	relatie	
oplossend vermogen	86, 96	De Broglie-	21
optisch actief	72	reproduceerbaar	86
optische antipode	72	resolutie	86
orbitaal		-factor	102
atoom-	26	resonantiespectrum	97
molecuul-	32	retentietijd	102
s,p,d,f	30	richter	
-symmetrie	84	meta-	76
orthogonaal	31	ortho/para-	76
osmometer	55	ringspanning	69
overgangstoestand	75, 76	röntgen	
overlap	26	-straalverstrooiing	101
-integraal	33	rotatie	88
zijdelingse	34	Rutherford	22
Pauli	29	scheidend vermogen	103
permeabel	55	schil	
semi-	55	hoofd-	27
piek		sub-	27
-hoogte	97	schotel	102
-oppervlak	97	-getal	102
primair	74, 78, 81	-hoogte	103
principe		Schrödinger	22
Aufbau-	33	secundair	74, 81
prioriteit		snelheid	
R/S	72	grens-	59
-regel	73	snelheids-	
projectie		meting	62
Fischer-	72	vergelijking	57, 58, 74
Wedge-Cram-	72	spectrometrie	86
protolyt	41	massa-	98
protonmagneetje	94	massa- TOF	100
provitamine	82	NMR-	94
R/S	65	UV/VIS-	90
radicaal	77	spectroscopie	
reactie		NMR-	97
-constante	57	spectroscopische	
cyclisatie-	83	technieken	87
eerste orde-	74	spectrum	
eerste-orde-	57	elektromagnetisch	88
gas-	50	spiegel	
Grignard-	80	-beeld	72
homolytische	77	spin	
-mechanisme	61, 74	-spinkoppeling	96
nulde orde-	59	up, down	28
-orde	74	stamnaam	65
pericyclische	82	standaarddeviatie	102
radicaal-	77	stap	
tweede-orde	57	langzaamste	75
tweede-orde-	57	steady-state	58

stereo		titervloeistof.....	45
-centrum	73	titratie	
-chemie	82	-curve	45
-chemisch	82	toestand	
-isomeer	78	stationaire	58
-isomerie	68	toestandsgrootheid.....	48
-specifiek	78	transmissie	92
sterisch		Vanderwaals	
effect	74	-formule	55
sterische		Vanderwaalsformule.....	51, 55
hindering	78	veldsterkte	
interactie	69	effectieve	95
steroid	71	verblijftijd	102
stoichiometrie	48, 52	verdelingscoëfficiënt.....	101, 102
structuur		vergelijking	
ring-	71	Nernst-	50
zwitterion-	46	Schrödinger-	22
subschil s,p,d,f.....	27	snaar-	23
substituent	65	van Arrhenius	60
substitutie	74, 75	van Clapeyron	53
sulfonering	79	van Clausius-Clapeyron	53
superpositie.....	32	van der Waals-	51, 55
-beginsel	31	verstrooiingspatroon	22
symmetrisch		verwaarloosbaar	41
bol-	33	vibratie	88
rotatie-.....	33	vingerafdruk.....	98
systeem		vloeistofchromatografie.....	101
aromatisch.....	35	volumearbeid	48, 56
meer-elektron	21	VSEPR	8
star	71	warmte	
waterstofachtig	21	-capaciteit molaire	52, 56
tautomere omlegging.....	68	-geleiding.....	55
temperatuur		soortelijke	55
-afhankelijkheid	51	wet	
standaard-	48	van Bragg.....	101
-verandering	51	van Hess	48, 52
tertiair	74, 78, 81	van Kirchhoff	52
theorie		van Lambert-Beer.....	91
kinetische gas-	51	van van 't Hoff.....	55
thermodynamisch	49	Woodward-Hoffmann.....	82
tijd		X-straal	101
halverings-	58	zwart lichaam.....	21

