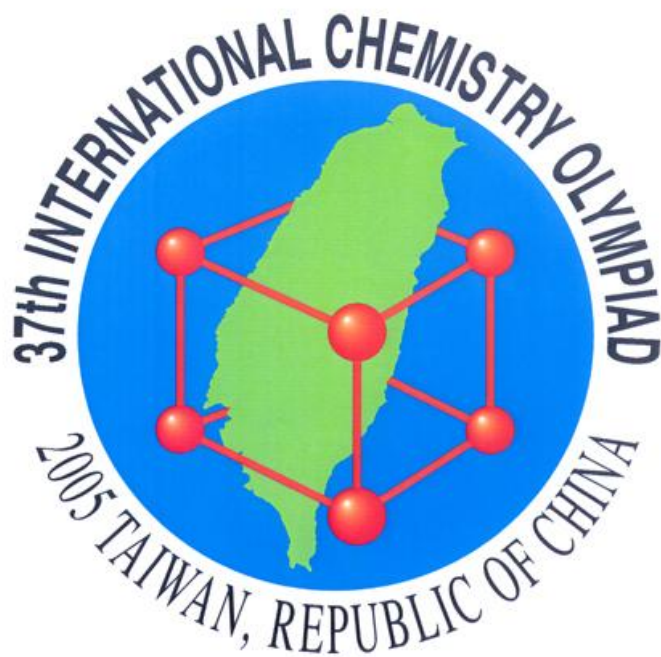


26^e NATIONALE SCHEIKUNDE OLYMPIADE

DSM
Geleen

9 - 16 juni 2004

Theorieboek



ALGEMENE CHEMIE
ANORGANISCHE CHEMIE
FYSISCHE CHEMIE
INSTRUMENTELE ANALYSE
ORGANISCHE CHEMIE

DSM 

© Instituut voor Leerplanontwikkeling, Enschede 2005

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

Samenstelling

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

Druk Instituut voor Leerplanontwikkeling SLO

Datum: Enschede, maart 2005

Kenmerk: KC\523004\D\01-015

Oplaat: 100 ex

1.	ALGEMENE CHEMIE	5
1.1.	LEWISFORMULES EN VSEPR.....	6
1.1.1.	Lewisformule.....	6
1.1.2.	VSEPR.....	7
1.2.	BOLSTAPELINGEN.....	9
1.2.1.	Inleiding.....	9
1.2.2.	Kristalstructuur.....	9
1.2.3.	Gaten in dichtste stapelingen.....	11
1.2.4.	Metalen.....	12
1.2.5.	Geometrische beschrijvingen.....	13
1.2.6.	Straalverhouding, algemeen.....	15
1.2.7.	Straalverhouding, voorbeeld.....	16
1.2.8.	Pakkingsdichtheid, voorbeeld.....	16
1.2.9.	Overzicht pakkingsdichtheden.....	16
1.2.10.	Zeoliet.....	17
2.	ANORGANISCHE CHEMIE	19
2.1.	KWANTUMMECHANICA	20
2.1.1.	Inleiding.....	20
2.1.2.	Orbitalen en kwantumgetallen.....	20
2.1.3.	Atoomorbitalen.....	21
2.1.4.	Molecuulorbitalen.....	22
2.1.5.	Hybridisatie.....	23
2.1.6.	Delokalisatie/mesomerie.....	24
2.1.7.	Backbonding.....	24
2.2.	IONENONDERZOEK	25
2.2.1.	Kationenonderzoek.....	25
2.2.2.	Anionenonderzoek.....	26
3.	FYSISCHE CHEMIE	27
3.1.	SAMENGESTELDE EVENWICHTEN	28
3.1.1.	Algemeen.....	28
3.1.2.	Meerbasische zuren I.....	28
3.1.3.	Meerbasische zuren II.....	29
3.1.4.	Metaalcomplexen.....	33
3.2.	THERMODYNAMICA.....	35
3.2.1.	Enthalpie.....	35
3.2.2.	Entropie.....	35
3.2.3.	Gibbsenergie.....	35
3.2.4.	Evenwichtsconstante.....	35
3.2.5.	Faseleer.....	38
3.2.6.	Soortelijke warmte en warmtegeleiding.....	40
3.2.7.	Ideaal gas, adiabatisch proces.....	40
3.2.8.	Elektrische arbeid.....	41
3.2.9.	Frost-diagrammen.....	42
3.3.	KINETIEK.....	43
3.3.1.	Snelheidsvergelijkingen.....	43
3.3.2.	Steady-state model.....	44
3.3.3.	Michaelis Menten.....	45
3.3.4.	Vergelijking van Arrhenius.....	46
3.3.5.	Methoden van snelheidsmeting.....	47
4.	ORGANISCHE CHEMIE	49
4.1.	NAAMGEVING	50
4.1.1.	alkanen en derivaten.....	50
4.1.2.	alkenen en derivaten.....	50
4.1.3.	Overige.....	51
4.2.	STEREISOOMERIE	54
4.2.1.	Overzicht stereoisomerie.....	54

4.2.2.	<i>Conformatie-isomeren/conformeren</i>	55
4.2.3.	<i>Prioriteitenregel</i>	56
4.2.4.	<i>Fischerprojectie</i>	56
4.2.5.	<i>Starre systemen</i>	57
4.2.6.	<i>Optische isomerie</i>	58
4.3.	REACTIEMECHANISMEN.....	62
4.3.1.	<i>Substitutie, nucleofiel</i>	62
4.3.2.	<i>Substitutie bij aromaten, elektrofiel en nucleofiel</i>	63
4.3.3.	<i>Substitutie, radicaal</i>	65
4.3.4.	<i>Eliminatie</i>	65
4.3.5.	<i>Additie, elektrofiel en radicaal</i>	66
4.3.6.	<i>Vuistregels</i>	67
4.3.7.	<i>Hoe maak je elektrofielen geschikt voor S_E2?</i>	68
4.4.	REACTIES, CONCREET.....	69
4.4.1.	<i>Friedel-Crafts alkylering/acylering</i>	69
4.4.2.	<i>Diazotering</i>	69
4.4.3.	<i>Oxidatie van alkenen</i>	70
4.4.4.	<i>Reducties</i>	72
4.4.5.	<i>Reacties van carbonylverbindingen</i>	72
4.4.6.	<i>Nucleofiele addities</i>	72
4.4.7.	<i>Dehydratatie van alkanolen</i>	75
4.4.8.	<i>Diels-Alderreactie</i>	75
5.	INSTRUMENTELE ANALYSE	89
5.1.	INSTRUMENTELE ANALYSE.....	90
5.1.1.	<i>Spectrometrie, algemeen</i>	90
5.1.2.	<i>Spectroscopische technieken en eenheden</i>	91
5.2.	IR-SPECTROMETRIE.....	94
5.2.1.	<i>Inleiding</i>	94
5.2.2.	<i>Moleculaire vibratiebewegingen</i>	94
5.2.3.	<i>Vorm van het IR-spectrum</i>	97
5.2.4.	<i>Verschillende gebieden in de ir-spectra van organische verbindingen</i>	97
5.3.	UV/VIS-SPECTROMETRIE.....	102
5.3.1.	<i>De mogelijke elektronenovergangen in een molecuul</i>	102
5.3.2.	<i>Wet van Lambert-Beer</i>	103
5.3.3.	<i>Kleur bij stoffen</i>	105
5.4.	NMR-SPECTROMETRIE.....	108
5.4.1.	<i>Inleiding</i>	108
5.4.2.	<i>Chemical shift</i>	109
5.4.3.	<i>Spin-spinkoppeling</i>	110
5.4.4.	<i>Integraal</i>	110
5.5.	MASSASPECTROMETRIE.....	112
5.5.1.	<i>Principe</i>	112
5.5.2.	<i>Doel</i>	112
5.5.3.	<i>Apparatuur</i>	112
5.5.4.	<i>Massaspectrum, de chemie</i>	112
5.5.5.	<i>Massaspectra, voorbeelden</i>	114
5.5.6.	<i>Isotooppatronen</i>	114
5.5.7.	<i>Time of Flight massaspectrometrie</i>	114
5.6.	ANDERE ANALYSETECHNIEKEN.....	115
5.6.1.	<i>Röntgenstraalverstrooiing</i>	115
5.6.2.	<i>Chromatografie</i>	115

1. Algemene Chemie

1

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

1.1. Lewisformules en VSEPR

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

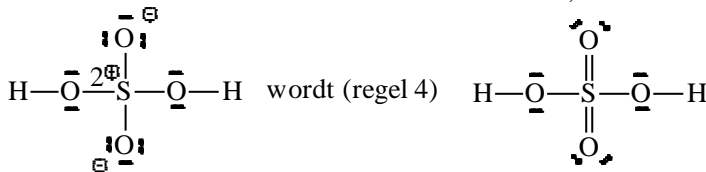
1.1.1. Lewisformule

1. Tel het totaal aantal valentie-elektronen (a).
2. Tel het totale tekort aan elektronen (b), dus het totale aantal elektronen dat nog nodig is voor een edelgasconfiguratie rond elk atoom. Dit tekort is het aantal elektronen in bindende elektronenparen. Het verschil tussen (a) en (b) is het aantal elektronen in niet-bindende elektronenparen.
3. Reken per atoom de formele lading uit. Deze formele lading vind je door per atoom het netto aantal valentie-elektronen te tellen (= aantal bindende elektronenparen \times 1 + aantal niet-bindende elektronenparen \times 2). De formele lading is dan gelijk aan:
het aantal valentieelektronen in het ongebonden atoom minus dit netto aantal.
4. Probeer deze formele ladingen zo klein mogelijk te houden door verschuiven van een of meer elektronenparen. Houd hierbij rekening met het feit dat atomen vanaf de 3^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.
5. Het centrale atoom is meestal het minst elektronegatief: de meest-elektronegatieve atomen (en de atomen met maar een binding) zitten dus aan de buitenkant.

Voorbeelden

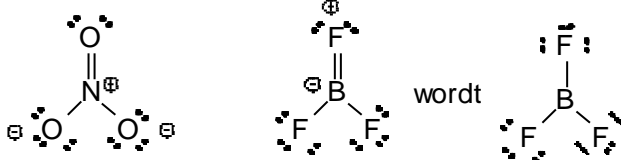


$$\begin{array}{rcl} \text{totaal valentie-elektronen:} & 2 \cdot 1 + 5 \cdot 6 & = 32 \\ \text{tekort aan val.elektronen:} & 2 \cdot 1 + 5 \cdot 2 & = 12; 6 \text{ bindende paren} \\ \hline & & 20; 10 \text{ niet-bindende paren} \end{array}$$



$$\begin{array}{rcl} \text{totaal valentieelektronen:} & 5 + 3 \cdot 6 + 1 & = 24 \\ \text{tekort aan val.elektronen:} & 3 + 3 \cdot 2 - 1 & = 8; 4 \text{ bindende paren} \\ \hline & & 16; 8 \text{ niet-bindende paren} \end{array}$$

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.



$$\begin{array}{rcl} \text{totaal valentieelektronen:} & 3 + 3 \cdot 7 & = 24 \\ \text{tekort aan val.elektronen:} & 5 + 3 \cdot 1 & = 8; 4 \text{ bindende} \\ \hline & & 16; 8 \text{ niet-bindende paren} \end{array}$$

Herschikken levert hier een centraal B-atoom 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.

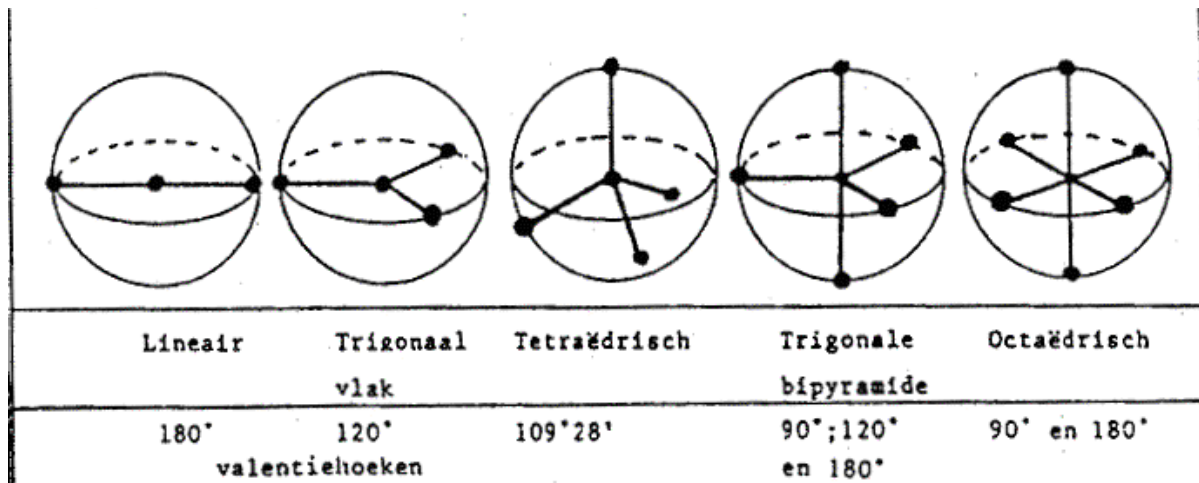
1.1.2.1. Bepaling van de geometrie

- 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

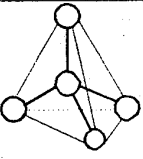
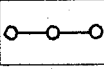
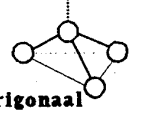
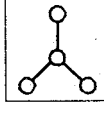
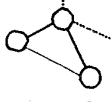
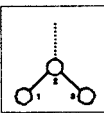
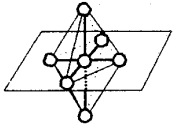
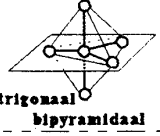
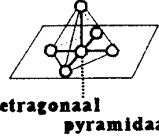

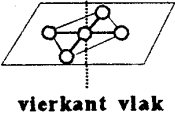
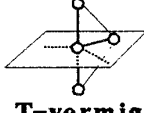



- Er treedt soms een verstoring op van de ideale geometrie.
- Niet alle elektronenrichtingen nemen evenveel ruimte in: niet-bindend elektronenpaar > 3-voudige- > 2-voudige- > enkele binding
- De dikste elektronenwolken gaan op de royaalste plaatsen zitten. Bv. niet-bindend paar of meervoudige bindingen 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. Overzicht van geometrieën

Een overzicht van alle mogelijke geometrieën rond een atoom 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	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{N}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	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	$\begin{array}{c} \ominus \\ \\ \text{O}=\text{O}=\text{O} \\ \quad \\ 1 \quad 2 \quad 3 \end{array}$
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	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Cl}-\text{P}-\text{Cl} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$
6	1	 tetragonaal pyramidaal	IF ₅	$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \diagdown \quad / \\ \text{I} \\ / \quad \diagdown \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	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	$\text{F}-\text{Xe}-\text{F}$

1.2. Bolstapelingen

1.2.1. Inleiding

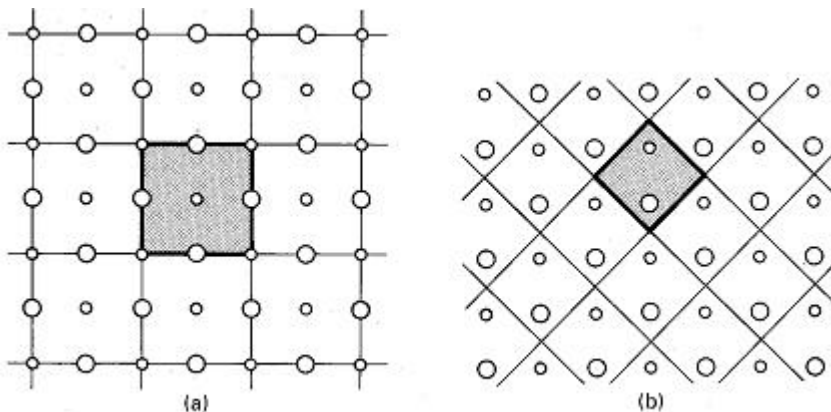
De thermodynamisch meest stabiele stapelingen die atomen en ionen in vaste stoffen aannemen, hebben bij de heersende druk en temperatuur een minimale *Gibbs vrije-energie* (zie pagina 35). In het algemeen is het moeilijk de Gibbs vrije-energie te berekenen, maar voor ionaire vaste stoffen is het mogelijk de bijdragen te analyseren in termen van de elektrostatiche 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 calcië- 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

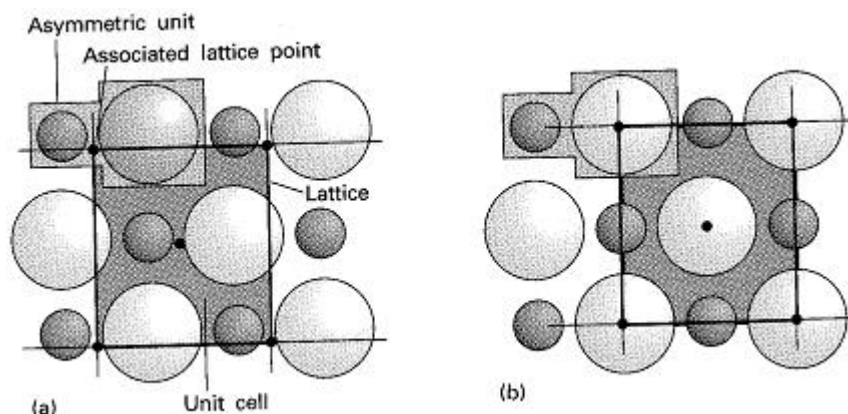
De structuur van een kristallijne vaste stof kan men het beste bespreken in termen van de eenheidscel. Een *eenheidscel* is een stukje van het kristal dat door herhaaldelijk stapelen het hele kristal oplevert (figuur 3). De gestapelde cellen kunnen uit elkaar verkregen worden door eenvoudige translatie. 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 rotaties van de eenheidscel laat zien en de verschillende spiegelvlakken, de voorkeur boven b, die slechts een enkel spiegelvlak bezit.



figuur 3 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 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 4 Roosterpunten: onderlinge posities van asymmetrische eenheid.

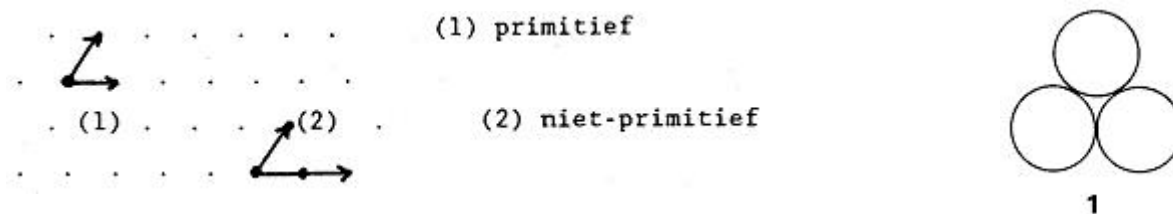


De eenheidscel wordt gevormd door de roosterpunten met rechte lijnen te verbinden (figuur 4). Dit kan ook op een willekeurige manier, als het hele kristal maar opgebouwd kan worden uit eenvoudige translaties van de eenheidscel. In de praktijk zijn er echter afspraken gemaakt die de keuze wat systematischer maken.

1.2.2.2. Bolstapelingen

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 buren. 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 buren 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

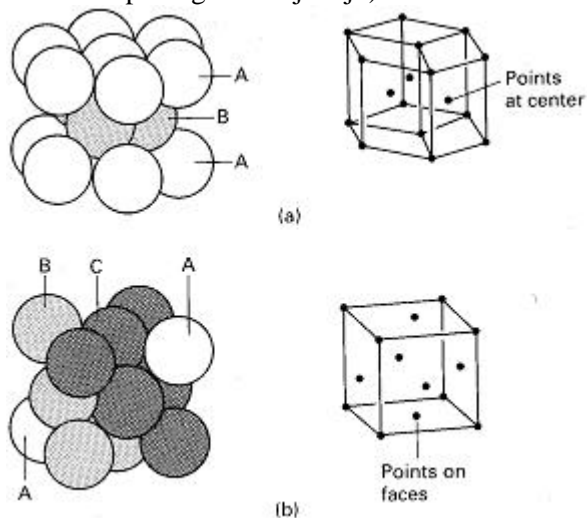


figuur 5 Translatievectoren

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 buren. 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 *translatievectoren*. In figuur 5 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 6a en figuur 7). 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 6b en figuur 7b) of nauwkeuriger *vlakgecentreerd kubisch* (fcc; de herkomst van deze naam zal spoedig duidelijk zijn).



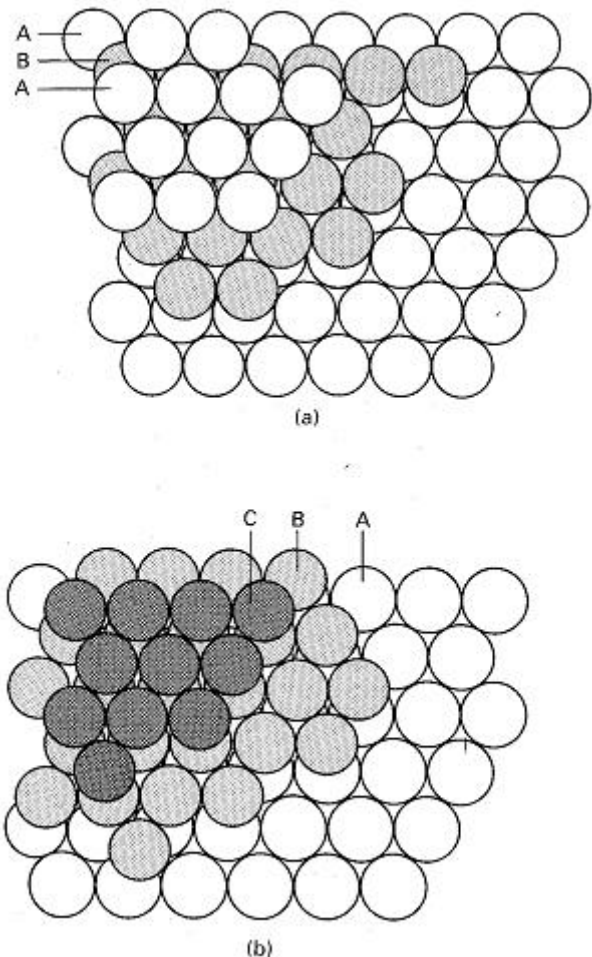
figuur 7 Hexagonale en kubische eenheidscel

1.2.3. Gaten in dichtste stapelingen

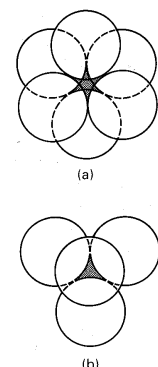
In een dichtste stapeling van harde bollen komen twee soorten *gaten/holten* (onbezette ruimten) voor. De ruimte die door de gaten voorgesteld wordt is in een echte vaste stof niet leeg omdat de elektronendichtheid niet abrupt eindigt zoals het harde bollenmodel suggereert. Het soort gat en de verdeling 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 8a). Deze holte ligt tussen twee vlakke driehoeken die, gedraaid onder een hoek van 60° t.o.v. elkaar, in naast elkaar gelegen vlakken liggen. Als er in het kristal N atomen zijn, zijn er N octaëderholtes.

figuur 6 De dichtste stapelingen, hexagonaal en kubisch



figuur 8 Octa- en tetraëderholte

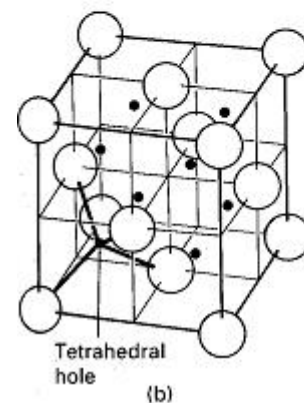
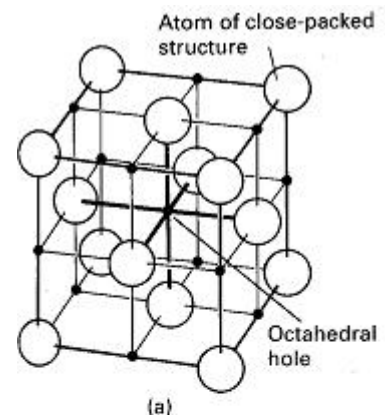


Deze holtes zijn in een fcc-rooster verdeeld als in figuur 9a. Deze tekening laat ook zien dat de holte een octaëdrische symmetrie heeft (in de zin dat ze omgeven wordt door zes aangrenzende roosterpunten in een octaëdrische rangschikking). Als elke harde bol een straal r heeft, dan kan elke octaëderholte een andere harde bol herbergen met een straal niet groter dan $0,41r$ (nl. $(\sqrt{2} - 1) \cdot r$, zie figuur 11, pagina 15).

Een *tetraëderholte* (T, gearceerd in figuur 8b) 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 9b 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.

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.



figuur 9 Octa- en tetraëderholtes in kubische eenheidsceel

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-gestapeld 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.

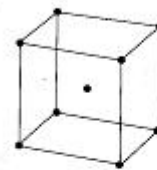
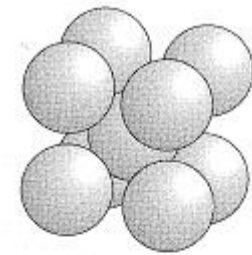
1.2.4.3. Niet-dichtst-gestapelde metalen

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.

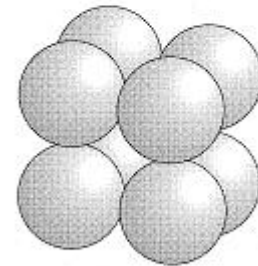
Een veel voorkomende structuur is de *lichaamsgecentreerde kubische* (cubic-I of bcc) structuur. Deze heeft een roosterpunt in het centrum van een kubus en verder op elk hoekpunt ervan. (figuur 10 (4.7)) Metalen met zo'n structuur hebben een omringing van 8. Ofschoon bcc een minder dichte stapeling heeft 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 10 (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 10 Bcc en cubic-P structuur

1.2.5. Geometrische beschrijvingen

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 10 (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 10 (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 9a,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 9a,b).

Octaëderholte

Eén octaëdrische holte wordt gevormd door alle atomen op de middens van de vlakken van de eenheidscel, zie figuur 9a. 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.

Tetraëderholtes

De centra van de 8 tetraëdrische holtes bevinden zich op:

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

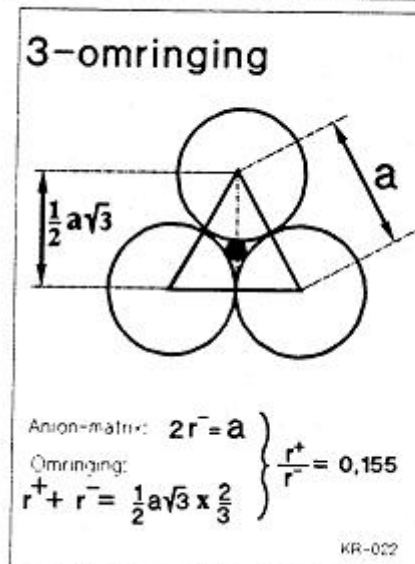
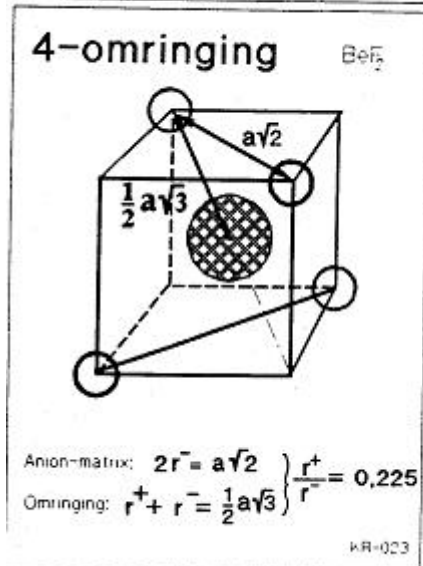
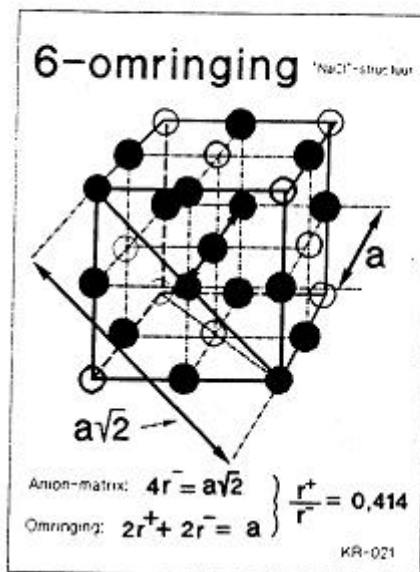
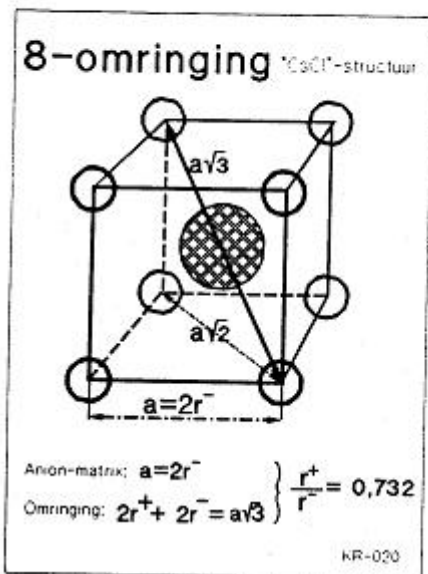
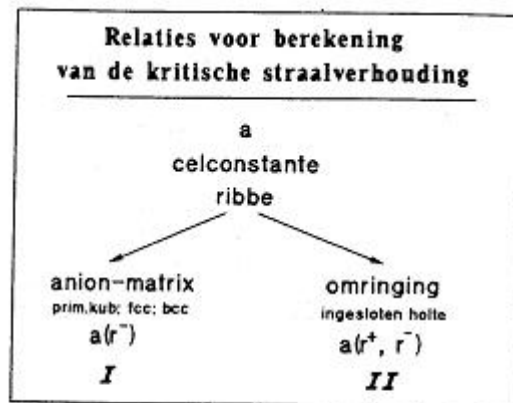
Alle holtes liggen geheel in de eenheidscel en behoren dus ook alle tot die cel. De tetraëdrische holte $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ (zie figuur 9b) wordt gevormd door:

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 9b 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 tetraëderholten 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 11).

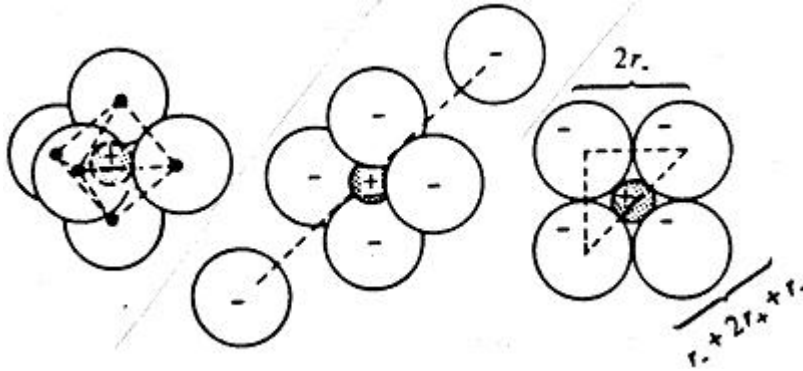
1.2.6. Straalverhouding, algemeen



figuur 11 Berekening straalverhouding in ionaire rooster

1.2.7. Straalverhouding, voorbeeld

Voorbeeld: straalverhouding in octaëdrische interstitiële positie



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

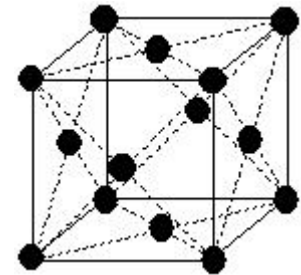
$$r_- = 0,707r_- + 0,707r_+$$

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

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

1.2.8. Pakkingsdichtheid, voorbeeld

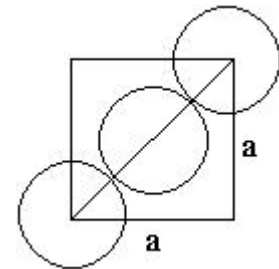
aantal bollen in eenheidscel	$8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2}$
straal van een bol	r
volume van een bol	$\frac{4}{3} \pi r^3$
ribbe van de kubus	a
volume van de kubus	a^3
dichtheid (eenheidsloos) =	



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

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

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



1.2.9. Overzicht pakkingsdichtheden

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	$8 \cdot \frac{1}{8} = 1$	$2r = a$	$\frac{1}{6} \pi = 0,52$

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

1.2.10. Zeoliet

Zeolietkristallen zijn aantrekkelijk voor velerlei toepassingen, omdat ze een uitgebreid netwerk vormen van uiterst regelmatig geordende poriën en holtes met moleculaire afmetingen. Zeolieten bestaan uit tetraëders van SiO_4 , die onderling zijn verbonden via gemeenschappelijke zuurstofatomen op de hoekpunten. Op sommige plekken is Si^{4+} vervangen door Al^{3+} . Het hierbij geïnduceerde overschot aan negatieve lading op het silicaskelet wordt gecompenseerd door uitwisselbare kationen die zich binnenin het porienetwerk bevinden.

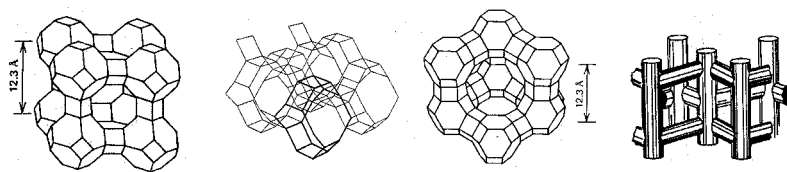
Zeolieten danken hun grote selectiviteit aan de moleculaire afmetingen van hun poriën. De mate van selectiviteit wordt bepaald door de structuur van de poriën. Onderzoekers slagen erin de diversiteit van porienstructuren in synthetische zeolieten steeds verder uit te breiden. Zo zijn er zeolieten verkrijgbaar met ronde dan wel ovale poriën, met openingen bestaande uit 6 t/m 14 zuurstofatomen (afmetingen van 0,3-1,0 nm), met vertakkingen in één, twee of drie richtingen en met allerlei soorten kooien.

Alhoewel ze katalytisch uiterst interessant zouden zijn, zijn er nog geen silica-alumina analoga bekend met grote poriën in de orde van 1,2-1,3 nm. Dit soort afmetingen is inmiddels wel mogelijk in moleculaire zeven gebaseerd op alumino- en gallofosfaat. Deze zeven zijn echter katalytisch niet zo actief, stabiel of resistent tegen vergiften als zeolieten.

Desalniettemin experimenteren onderzoekers momenteel volop met allerlei chemische samenstellingen van zeolieten. Tot op heden heeft van deze nieuwe zeven er slechts één een katalytische toepassing gevonden, namelijk een aluminiumfosfaat waarin in het rooster zure plaatsen worden gegenereerd door P^{5+} te vervangen door Si^{4+} . Deze zeef wordt op kleine schaal gebruikt voor de katalytische verwijdering van was uit smeerolie, één van de zeoliettoepassingen in de olieverwerkende industrie. Deze industrie is al ver gevorderd met de commerciële toepassing van verschillende typen zeolieten, zoals hieronder blijkt:

'Fluid catalytic cracking'. In olieraffinaderijen wordt ruwe olie gesplitst in verschillende kookfracties, die na behandeling producten opleveren als gas (LPG), benzine, nafta, kerosine, dieselolie, smeermiddelen en industriële stookolie. De fracties met een kookpunt tot 370 °C bevatten lichte en middelzware koolwaterstoffen. De zware fractie, het vacuümdestillaat (370 °C-540 °C) bevat de grote koolwaterstoffen. Om uit deze fractie transportbrandstoffen te kunnen maken, moeten die grote moleculen worden gekraakt, waarbij als gevolg van C-C splitsingen kleinere koolwaterstoffen ontstaan. Bovendien moet de koolstof-waterstofverhouding worden verlaagd. Dit kan in een katalytisch (op zeolytbasis) kraakproces waarbij het vacuümdestillaat bij ongeveer 500 °C in contact wordt gebracht met de katalysator. Het splitsen van koolstofbindingen en de verwijdering van koolstof (in de vorm van 'coke') komen vervolgens binnen zeer korte tijd tot stand. Als gevolg van afzetting van coke (dat wil zeggen polyaromaten) op de katalysator vindt helaas ook snel deactivatie plaats en moet de katalysator frequent worden geregenereerd door de coke af te branden.

Voorbeelden van zeolietstructuren a) LTA, b) GIS, c) FAU, d) MFI



De benaming zeolieten (van ζεω, koken en λίθος, steen) werd in de achttiende eeuw geïntroduceerd door Axel Cronstedt. Het ging om een klasse mineralen die bij smelten

in een blaaspip schuimend glas vormden, zodat het net leek alsof het gesteente kookte. Aan het einde van de eerste publicatie over zeolieten verzucht de naamgever niet over voldoende zeolietkristallen te beschikken voor experimenten om hun commercieel potentieel te kunnen inschatten. Dat is heden ten dage wel anders. Ze worden gesynthetiseerd in soorten en maten in fabrieken, zoals bijvoorbeeld die van Zeolyst in Delfzijl. Een overzicht:

zeoliet type (IUPAC code)	aantal O-atomen	poriën (nm)	zeoliet type (IUPAC code)	aantal O-atomen	poriën (nm)
LTA	8 & 8 & 8	0,41	MFI	10 & 10	0,56-0,53 & 0,55-0,51
GIS	8 & 8 & 8	0,48-0,28 & 0,45-0,31	MOR	12 & 8	0,70-0,65 & 0,57-0,26
FAU	12 & 12 & 12	0,74	UTD- 1	14	0,75-1,0

2. Anorganische Chemie

2

**A
n
o
r
g
a
n
i
s
c
h
e
C
h
e
m
i
e**

2.1. Kwantummechanica

2.1.1. Inleiding

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

En deeltjes manifesteren zich soms als golven. Zo wijst de verstrooiing van elektronen in een elektronenmicroscop 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 *golfvergelijking*. 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 *intensiteit / energiedichtheid* van de elektrongolf. Hoe groter de energiedichtheid des te sterker is de elektrongolf voelbaar (analogie in Bohrmodel: $\Psi^2 dV$ is evenredig met de kans het elektron in een volume-elementje dV 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: de *orbitaal*.

2.1.2. Orbitalen en kwantumgetallen

Deze orbitalen kunnen volledig beschreven worden aan de hand van drie kwantumgetallen: n , l en m_l .

Het vierde kwantumgetal m_s zegt niets over de orbitaal en heeft in de kwantummechanica geen fysische betekenis. In het Bohrmodel is er een analogie met het tollen van een elektron om zijn eigen as: $s = +\frac{1}{2}$ noemt men *spin up* (draaiing met de klok mee; \uparrow) en $s = -\frac{1}{2}$ heet *spin down* (draaiing tegen de klok in; \downarrow). 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. Het nevenkwantumgetal l geeft men vaak aan met een notatie die ontleend is aan de spectroscopie. (Tabel 4).

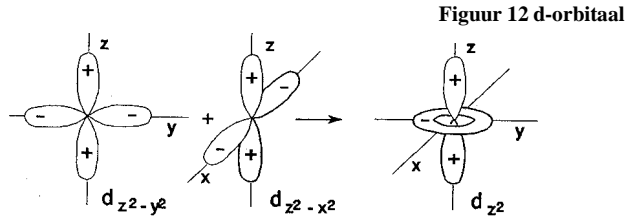
Bovenstaande voorwaarden leiden dan tot de volgende kwantumgetalcombinaties voor elektrongolven in een atoom.

kwantumgetallen 1) per subshil 2) per hoofdschil

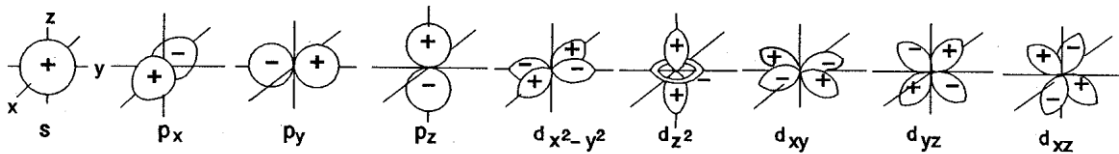
n	l	m_l	m_s	1)	2)
1	0	0	$\pm 1/2$		2
2	1	0	$\pm 1/2$	2	8
		1	$\pm 1/2$	6	
		2	$\pm 1/2$	10	
3	2	0	$\pm 1/2$	2	18
		1	$\pm 1/2$	6	
		2	$\pm 1/2$	10	
	1	0	$\pm 1/2$	2	
		1	$\pm 1/2$	6	
		2	$\pm 1/2$	10	

Tabel 4

l	notatie
0	s(harp)
1	p(rincipe)
2	d(iffuse)
<hr/>	
3	f(undamental)
4...etc	g...etc



In plaats van het magnetisch kwantumgetal noteert men vaak een index waarmee de ruimtelijke oriëntatie van de orbitaal aangegeven wordt – hoofdschil $n = 2$ is bijvoorbeeld opgebouwd uit 2 subshellen ($l = 0$ of 1). De p-subshil bestaat uit drie orbitalen met dezelfde energie (men spreekt dan van ontanding) en 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 $3d_{z^2}$ (deze orbitaal wordt nader verklaard in volgende alinea).



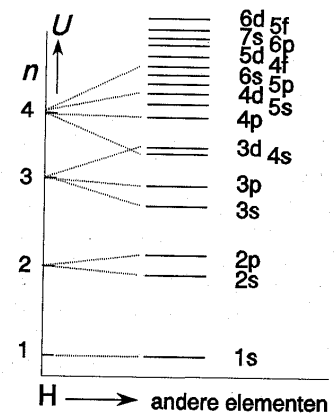
Figuur 13 Orbitaalvormen

2.1.3. Atoomorbitalen

Een s-orbitaal heeft een bolvorm, een p-orbitaal een haltervorm en een d-orbitaal een ‘klaverblad’ vorm (Figuur 13). 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 12 zie je dat $3d_{z^2}$ in feite een combinatie is van $3d_{z^2-x^2}$ en $3d_{z^2-y^2}$

$n \setminus l$	0	1	2	3
	s	p	d	f
1	1s			
2	2s	2p		
3	3s	3p	3d	
4	4s	4p	4d	4f
5	5s	5p	5d	5f
6	6s	6p	6d	
7	7s	7p		

Figuur 14 energievolverde



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 14.

2.1.4. Molecuulorbitalen

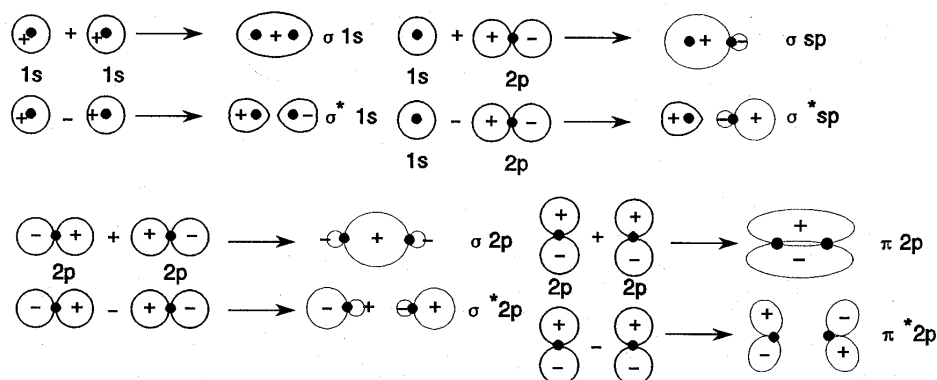
Twéé golven die tegelijkertijd op één plaats werkzaam zijn, ondervinden *interferentie*. De golven kunnen elkaar versterken of verzwakken.

2.1.4.1. BMO

Positieve interferentie van elektrongolven op naast elkaar gelegen atomen levert een interferentiegolf die tussén de atoomkernen een grote amplitude heeft (wat leidt tot een grote energiedichtheid); de elektrongolf trekt dan beide atoomkernen naar elkaar toe. Men noemt de bijbehorende orbitaal, die nu twéé atoomkernen insluit, een *bindend molecuulorbitaal* (B.M.O.).

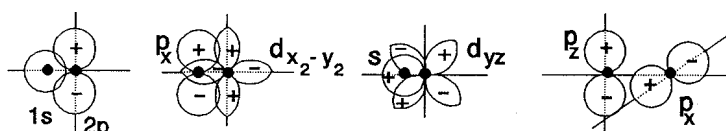
2.1.4.2. ABMO

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 *antibindend molecuulorbitaal* (A.B.M.O.). Een B.M.O. heeft een lagere potentiële energie dan de atoomorbitalen (A.O.'s) waaruit hij gevormd is: de elektrongolven worden nl. door twéé atoomkernen aangetrokken. Een A.B.M.O. heeft een hogere energie (de beide lobben van deze orbitaal liggen niet mooi symmetrisch rond beide atoomkernen). De energiewinst van een B.M.O. ten opzichte van de oorspronkelijke A.O. is ongeveer gelijk aan het energieverlies van een A.B.M.O.



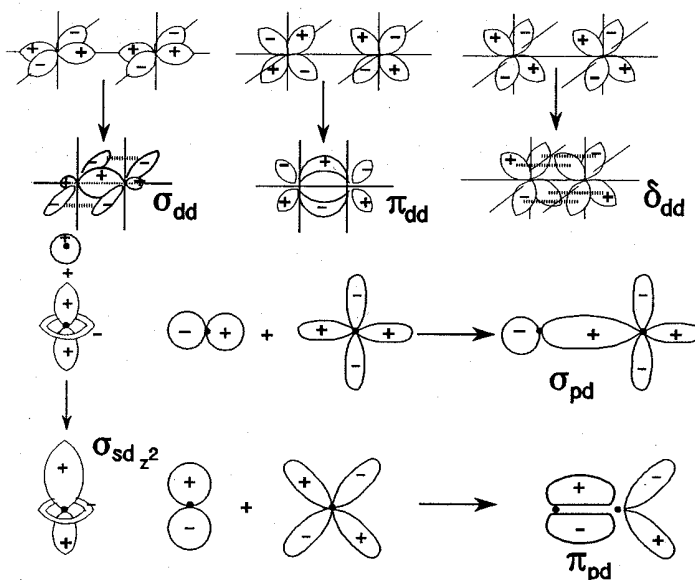
2.1.4.3. NBMO

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



2.1.4.4. Sigma, pi en delta

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).



2.1.4.5. Orbitaalregels

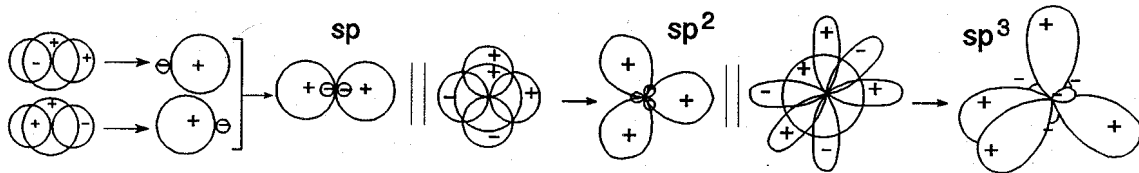
Het optellen en aftrekken van de elektrongolven van naast elkaar gelegen atomen waardoor nieuwe interferentiegolven verkregen worden, leidt tot omzetting van A.O.'s in hetzelfde aantal M.O.'s (de wet van behoud van orbitalen); M.O.'s zijn *lineaire combinaties van A.O.'s* (L.C.A.O.). Binding is een gevolg 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 (gevulde) B.M.O. levert energiewinst, een (gevulde) A.B.M.O. energieverlies.

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

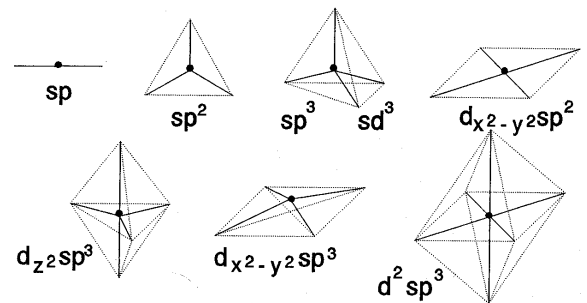
2.1.5. Hybridisatie

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.



Figuur 15 hybridisatie

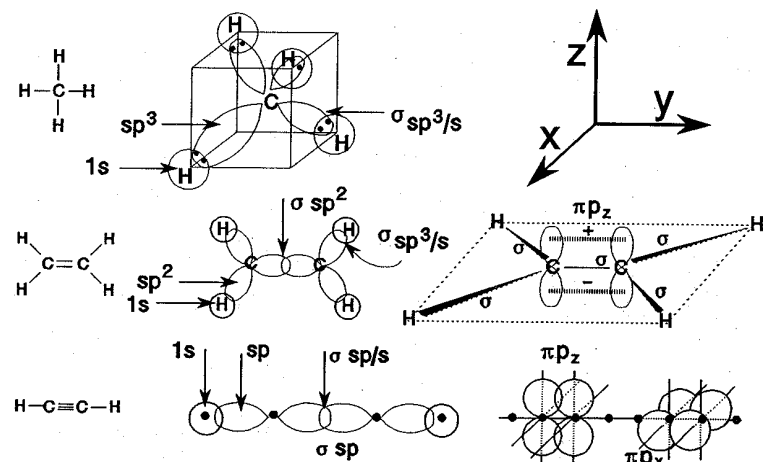
*	hybridisatie	geometrie (Figuur 16)
2	sp	lineair
3	sp ²	trigonaal
4	sp ³ of sd ³ (d _{xy} , d _{xz} , d _{yz})	tetraëdrisch
	dsp ² (d _{x²-y²})	vlakke 4-omringing
5	dsp ³ (d _{z²})	trigonale bipyramide
	dsp ³ (d _{x²-y²})	tetragonale piramide
6	d ² sp ³ (d _{z²} en d _{x²-y²})	octaëdrisch



Figuur 16 geometrie

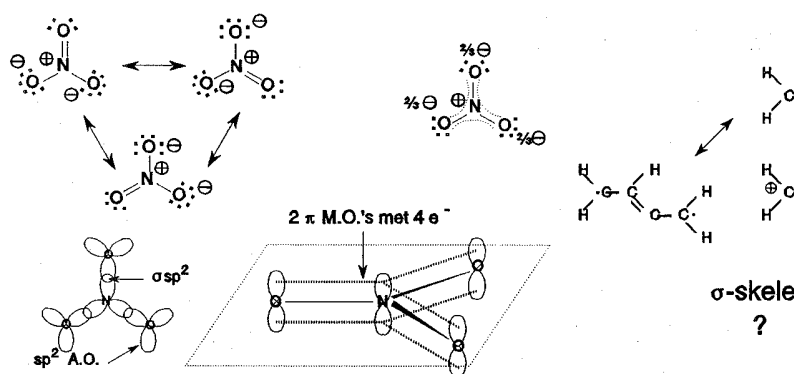
Tabel 5 verband tussen aantal elektronenrichtingen *, hybridisatie en geometrie

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.



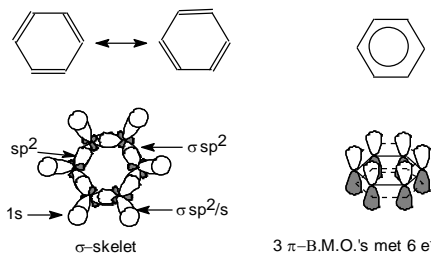
Figuur 17 hybridisatie bij koolwaterstoffen

2.1.6. Delokalisatie/mesomerie



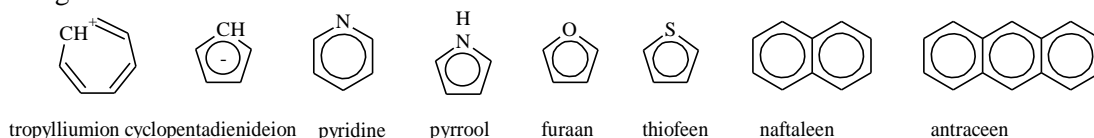
mesomerie in nitraat en butadiën

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 *gedelokaliseerd*. Bij het tekenen van Lewisstructuren zijn er meerdere mogelijkheden, *grensstructuren*. De werkelijke structuur is een (gewogen) gemiddelde van alle grensstructuren. Men spreekt dan van *mesomerie* (lett. midden tussen de delen). De energiewinst ten gevolge van delokalisatie heet dan ook *mesomerie-energie* (delokalisatie- of resonantie-energie). De p-orbitalen van deze n atomen moeten wel zijdelings kunnen overlappen, waardoor alleen in een vlak molecuulgedeelte delokalisatie/mesomerie kan optreden.



mesomerie in benzeen

Benzeen vormt een aromatisch systeem. De mesomerie-energie van een aromatisch systeem is bijzonder groot. Een aromatisch systeem is een vlak systeem, waarin $(4n + 2)$ π -elektronen over de hele ring gedelokaliseerd zijn: regel van Hückel. Andere voorbeelden van aromatische systemen staan in Figuur 18.



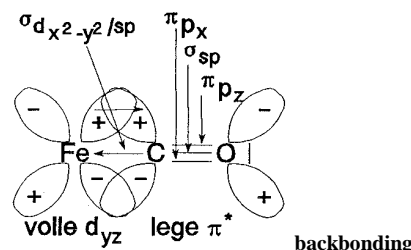
Figuur 18 aromatische systemen

2.1.7. Backbonding

Als een metaal een complex vormt met veel liganden, wordt de elektronendichtheid op het centrale metaalatom wel erg groot. Er treedt dan vaak backbonding (zie boven) op.

In een ijzercarbonylcomplex bijvoorbeeld geeft een σ -A.O. van koolstofmonoxide een overlap met een lege $d_{x^2-y^2}$ op ijzer.

Tegelijkertijd zal een volle d_{xz} op ijzer een overlap geven met een lege π^* op koolstofmonoxide, waardoor een gedeelte van de door het metaal verkregen lading weer terugvloeit naar het ligand. Men noemt dit verschijnsel *backbonding*



2.2. Ionenonderzoek

2.2.1. Kationenonderzoek

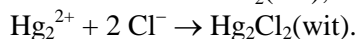
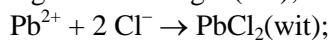
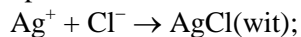
In opl. X kunnen aanwezig zijn één of meer van de volgende ionen:

Ag^+ , Pb^{2+} , $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Al}^{3+}$, Zn^{2+} , $\text{Mg}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$, Fe^{2+} , Fe^{3+} , $\text{Hg}^{2+}/\text{NH}_4^+/\text{Na}^+$, K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} .

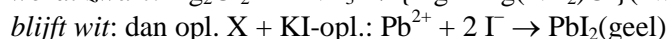
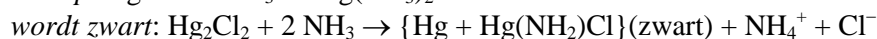
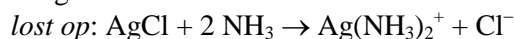
Gekleurde oplossingen: Cu^{2+} (blauw); Fe^{2+} (groen); Fe^{3+} (bruin).

2.2.1.1. Zoutzuurgroep

opl. X + zoutzuur:



Vervolgens + ammonia:



2.2.1.2. Natronlooggroep

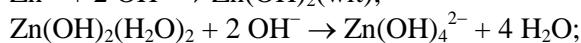
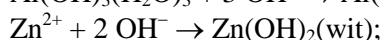
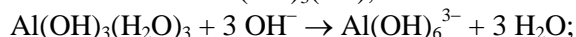
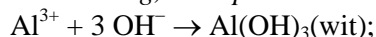
opl. X + natronloog (eerst paar druppels, dan overmaat). Indien meer ionen uit deze groep aanwezig kunnen zijn, éérst testen op NH_4^+ . Verwarmen \Rightarrow



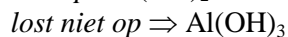
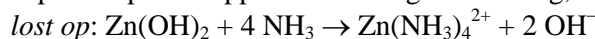
NH_3 aantonen met vochtig rood lakmoes \Rightarrow *blauw*: $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ (kleurt lakmoes

blauw) of met druppel gec. HCl aan roerstaaf \Rightarrow *witte rook*: $\text{NH}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}(\text{wit})$

wit neerslag, lost op in overmaat:



dan opl. X + paar druppels natronloog tot neerslag, dan + ammonia:

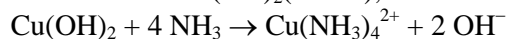


lost niet op in overmaat: $\text{Mg}^{2+} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2(\text{wit})$

(evt. ook: $\text{Ca}^{2+}/\text{Ba}^{2+} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Ca}/\text{Ba}(\text{OH})_2(\text{wit}); \Rightarrow$ vlamtest, zie aldaar)

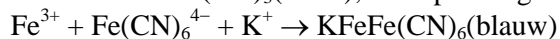
gekleurd neerslag:

$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2(\text{blauw});$ dan ammonia toevoegen:

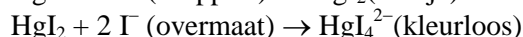
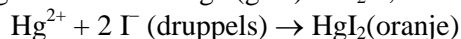


$\text{Fe}^{2+} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2(\text{groen});$ dan oplossing X + hexacyanoferraat(III) \Rightarrow

$\text{Fe}^{3+} + 3 \text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3(\text{bruin});$ dan oplossing X + hexacyanoferraat(II) \Rightarrow



$\text{Hg}^{2+} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{HgO}(\text{geel}) + \text{H}_2\text{O};$ dan oplossing X + jodide \Rightarrow



2.2.1.3. Vlamgroep

platinadraad dopen in geconcentreerd zoutzuur, vervolgens in opl. X \Rightarrow vluchtige metaalchloriden, in felblauwe vlam houden:

intens geel $\Rightarrow \text{Na}^+$;

violet (door cobaltglaasje wegens overstraling door geel van natrium) $\Rightarrow \text{K}^+$;

steenrood $\Rightarrow \text{Ca}^{2+}$; *groen* $\Rightarrow \text{Ba}^{2+}$ (of Cu^{2+}), dan opl X + sulfaatopl.:

geen neerslag $\Rightarrow \text{Cu}^{2+}$; *neerslag*: $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{BaSO}_4(\text{wit})$

2.2.2. Anionenonderzoek

(niet opgeloste stof eerst oplossen in water!!!)

mogelijke ionen in opl. X: carbonaat, sulfiet, thiosulfaat, nitriet/ sulfide/ fosfaat, oxalaat/ sulfaat/ chloride, bromide, jodide/ nitraat.

2.2.2.1. Zoutzuurgroep

opl. X + zoutzuur.

Let op gas; eventueel verwarmen, niet koken.

veel gas? \Rightarrow r.b. met kalkwater + inleidbuisje, dan verse opl. X + zoutzuur, zacht verwarmen,

kalkwater wordt troebel: $\text{CO}_3^{2-} + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$; $\text{Ca}^{2+} + 2 \text{OH}^- + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

rotte-eierenlucht? \Rightarrow Papiertje in lood(II)acetaatopl.; verse opl. X + zoutzuur, zacht verwarmen,

papiertje erboven, wordt zwart: $\text{S}^{2-} + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{S}$; $\text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{PbS}(\text{zwart}) + 2 \text{H}^+$

bruin gas (evt. verwarmen)? $2 \text{NO}_2^- + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO} + \text{NO}_2(\text{bruin})$

prikkelend gas (evt. verwarmen, met of zonder lichtgeel sol)? \Rightarrow strookje papier drenken in aangezuurde dichromaatopl., verse opl. X zacht verwarmen, papiertje in het vrijkomende gas houden: ontkleuring

(geen suspensie): $\text{SO}_3^{2-} + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2(\text{prikkelend})$

(wel een suspensie): $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{S}(\text{geel}) + \text{SO}_2$;

$3 \text{SO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{oranjegeel}) + 2 \text{H}^+ \rightarrow 3 \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{Cr}^{3+}(\text{lichtgroen}) + \text{H}_2\text{O}$

2.2.2.2. Bariumgroep

opl. X + bariumnitraatopl. \Rightarrow evt. wit neerslag:

$\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{Ba}^{2+} \rightarrow \text{BaC}_2\text{O}_4$

$2 \text{PO}_4^{3-} + 3 \text{Ba}^{2+} \rightarrow \text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$;

$\text{SO}_4^{2-} + \text{Ba}^{2+} \rightarrow \text{BaSO}_4$

dan + salpeterzuuropl. \Rightarrow

wit neerslag lost op:

$\text{BaC}_2\text{O}_4 + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Ba}^{2+} + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$; $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2 + 6 \text{H}^+ \rightarrow 3 \text{Ba}^{2+} + 2 \text{H}_3\text{PO}_4$

dan opl. X + zwavelzuuropl. + druppels permanganaatopl., verwarmen \Rightarrow

ontkleuring: $5 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2 \text{MnO}_4^- (\text{paars}) + 6 \text{H}^+ \rightarrow 10 \text{CO}_2 + 2 \text{Mn}^{2+} + 8 \text{H}_2\text{O}$

geen ontcleuring: $\text{PO}_4^{3-} + 3 \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4$

wit neerslag lost niet op: $\text{BaSO}_4(\text{wit}) + 2 \text{H}^+ \nrightarrow$

2.2.2.3. Zilvergroep

opl. X + zilvernitraatopl. \Rightarrow evt. wit/lichtgeel neerslag:

$\text{Cl}^-(\text{Br}^-, \text{I}^-) + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{AgCl}(\text{AgBr}, \text{AgI})(\text{wit/lichtgeel}) \Rightarrow$ bij deel ervan ammonia

neerslag lost niet op, dan oplossing X + chloorwater \Rightarrow geelbruinkleuring:

$2 \text{Br}^-(\text{I}^-) + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Br}_2(\text{I}_2)(\text{geelbruin}) + 2 \text{Cl}^-$, dan dun laagje wasbenzine, flink schudden,

na ontmenging

wasbenzine laag paars: $\text{I}_2(\text{solv})(\text{paars})$

wasbenzine laag bijna kleurloos: $\text{Br}_2(\text{solv})(\text{geelbruin})$

neerslag lost op: $\text{AgCl} + 2 \text{NH}_3 \rightarrow \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ + \text{Cl}^-$

2.2.2.4. Bruine ring

2 cm opl. in r.b. + 2 cm gec. (!!!) zwavelzuuropl., afkoelen onder kraan + voorzichtig (!!!)

ijzer(II)sulfaatopl. (verzadigd; eerst zelf maken van FeSO_4) \Rightarrow bruine ring:

(Door toevoegen van gec. zwavelzuur ontstaat een verdunde salpeterzuuropl.!))

$\text{NO}_3^- + 4 \text{H}^+ + 3 \text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{NO} + 3 \text{Fe}^{3+} + 2 \text{H}_2\text{O}$;

(overmaat) $\text{Fe}^{2+} + \text{NO} \longrightarrow \text{FeNO}^{2+}(\text{bruin})$

3.Fysische Chemie

3

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

3.1. Samengestelde evenwichten

3.1.1. 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 $\frac{\text{term1}}{\text{term2}} < 0,01(0,05)$

3.1.2. Meerbasische zuren I

3.1.2.1. 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:

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

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

3.1.3. Meerbasische zuren II

3.1.3.1. 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 *distributediagram*. Zo'n diagram laat zien hoe bij een gegeven pH (b.v. in een gebufferde oplossing) de oplossing eruit ziet. Kijken we bijvoorbeeld naar een vierwaardig zuur als EDTA, dat we aangeven als H_4Y , dan blijkt dat bij $\text{pH} = 2$ 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 33).

2 het distributiediagram:

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

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

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

Met behulp van de evenwichtsvergelijkingen (1) t/m (3) kunnen we nu alle fracties als functie van α_3 en H^+ uitdrukken:

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

en op overeenkomstige wijze:

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

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

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

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

Invullen van:

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

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

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

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

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

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

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

We kunnen dus nu de samenstelling van de oplossing weergeven als functie van de pH. Natuurlijk ligt het maximum van 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:

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

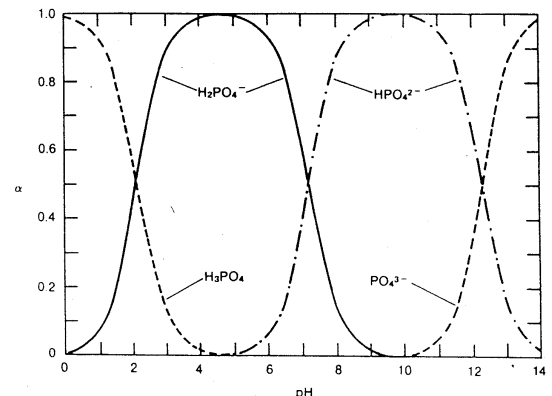
Als de derde term uit het rechterlid van deze vergelijking verwaarloosbaar is wordt α_2 maximaal als:

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

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 19 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 19 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:

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

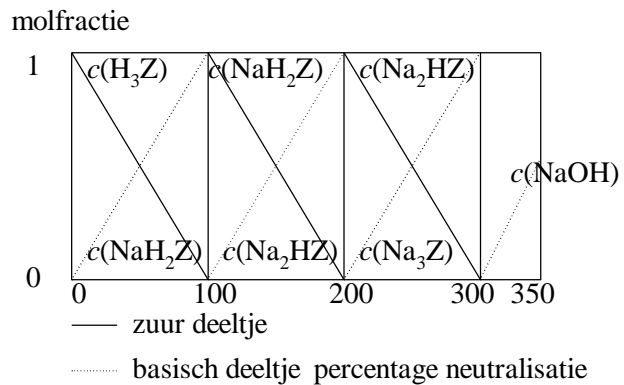
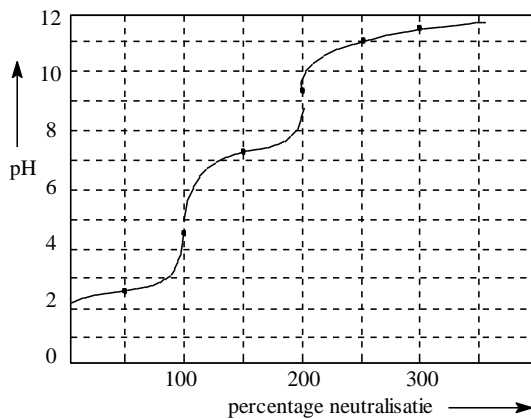
Hieruit volgt dat:

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

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

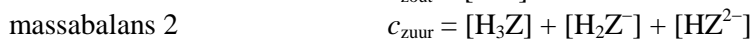
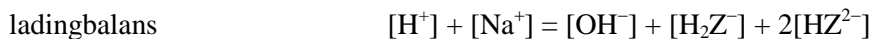
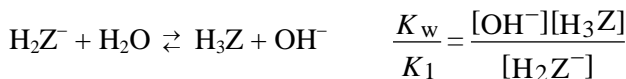
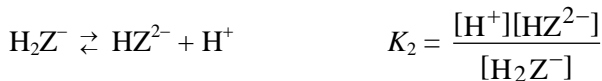
figuur 20 Titratiecurve van fosforzuur



figuur 21 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 20) van een driebasisch zuur de verschillende neutralisatiestappen als volledig op zichzelf staand beschouwen. Schematisch worden dan de stadia doorlopen zoals weergegeven in figuur 21. Bij 0% neutralisatie gaat het dan uitsluitend om de dissociatie van het éénbasische zwakke zuur H_3Z , bij 300% om de hydrolyse van het zout Na_3Z met hydrolyseconstante K_w/K_3 en bij > 300% om de sterke base NaOH.

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



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

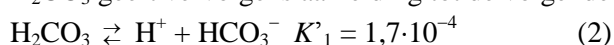
De derde sprong in de titratiecurve is niet of nauwelijks zichtbaar als de $\text{p}K_3$ te groot is (≥ 10). In dat geval komt de enige informatie die over K_3 verkregen kan worden uit de pH bij 200% neutralisatie. geeft de titratiekromme weer voor de titratie van 0,5 M H_3PO_4 oplossing.

3.1.3.2. de rol van koolzuur bij titraties

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

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

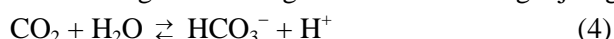
H_2CO_3 geeft vervolgens aanleiding tot de volgende evenwichten:



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

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

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

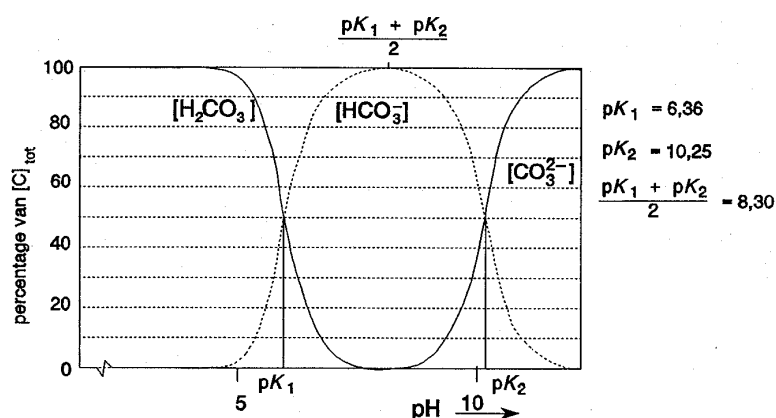


Koolstofdioxide gedraagt zich, opgelost in water, dus als een zuur en kan daardoor storend werken bij titraties. Onder normale omstandigheden is de concentratie CO_2 in een oplossing ongeveer $1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ en in een met CO_2 verzadigde oplossing zelfs $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, 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 22 Distributiediagram van koolzuur

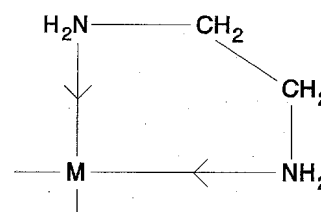
Nu kan voor de verschillende fracties een distributiediagram verkregen worden (figuur 22). Uit het distributiediagram kunnen we aflezen dat voor $\text{pH} \leq \text{p}K_1$ ($\text{p}K_1 = 6,36$) hoofdzakelijk koolzuur in niet-geïoniseerde vorm (0,3% H_2CO_3 en 99,7% CO_2) in oplossing aanwezig is. 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.



3.1.4. Metaalcomplexen

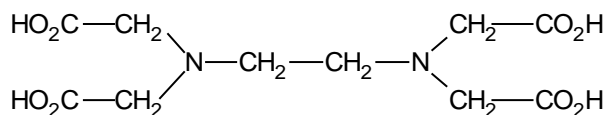
figuur 23 Complex met ethaandiamine

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 24 EDTA

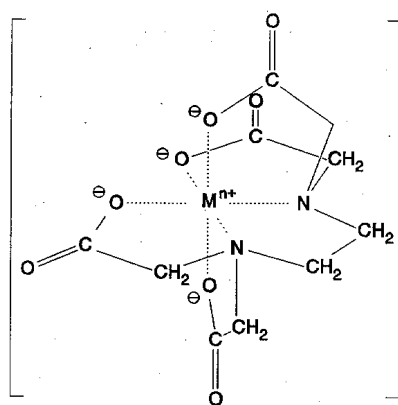
Zo zijn van Ni^{2+} en NH_3 de structuren $\text{Ni}(\text{NH}_3)^{2+}$, $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+}$, $\text{Ni}(\text{NH}_3)_3^{2+}$, ..., $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ bekend; voegt men bepaalde concentraties van Ni^{2+} en



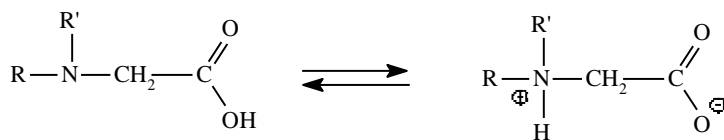
NH_3 bij elkaar, dan zullen gezien het geringe verschil in stabiliteit, verschillende van deze structuren gelijktijdig in de oplossing voorkomen. De complexvormingsreactie van Ni^{2+} en NH_3 is dus bepaald niet éénvoudig te noemen. Op basis van die reactie is een titratie dus nauwelijks uitvoerbaar. 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 23). 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 24).

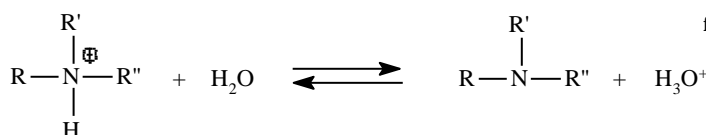
figuur 25 Zestendig complex met EDTA



(n-4)⁺ Dit is een vierwaardig zuur, dat in volledig gedissocieerde vorm als hexadentaat kan optreden, figuur 25.



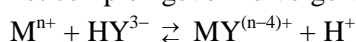
figuur 26



figuur 27

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 geprotoneerde stikstofatoom (figuur 26). De zuurconstante heeft dan betrekking op het evenwicht in figuur 27). Het distributiediagram van EDTA (figuur 10) 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:



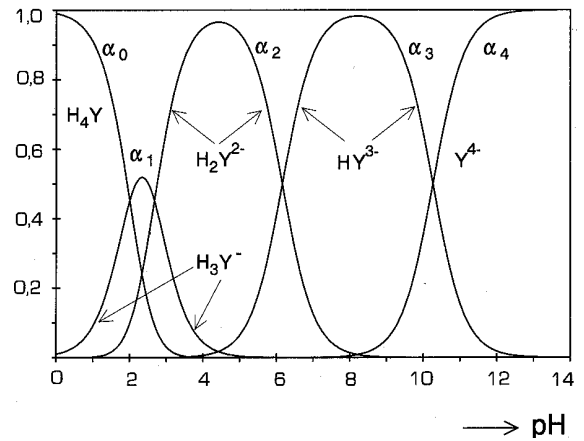
Voor de dissociatieconstante geldt dan: $K_{\text{diss}}(\text{pH} = 8,5) = \frac{K_{\text{diss}}}{K_4}$

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 28 Distributiediagram van EDTA

3.2. Thermodynamica

3.2.1. 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 toestandsgröotheid H noemt men de *enthalpie*.

De verandering van de enthalpie bij een chemische reactie wordt de *reactie-enthalpie* genoemd. De grootte ervan wordt uitgedrukt in 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: $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{NH}_3$

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

3.2.2. 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:

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

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

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

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

3.2.3. 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: $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{NH}_3$

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

3.2.4. Evenwichtsconstante

Voor een component i in een systeem geldt:

$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$ ofwel $g_i = g_i^\circ + RT \ln a_i$
 $\mu_i = g_i = G$ 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 $a = \gamma(c/c^\circ)$ met $c^\circ \equiv 1 \text{ mol dm}^{-3}$. De activiteitscoëfficiënt van een opgeloste stof is afhankelijk van de concentratie, het soort oplosmiddel en uiteraard de druk en temperatuur.

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

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

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

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

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

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

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

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

c° 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° .

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

Een analoge afleiding levert dan:

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

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° .

Vaak wordt p° 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:

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

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

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

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

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

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

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

3.2.4.1. 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 = partiële 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.

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).

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.

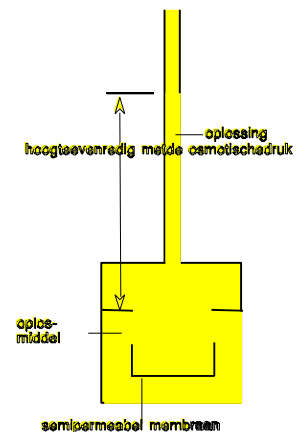
3.3.1. Osmotische druk

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: twee oplossingen met dezelfde osmotische waarden.



3.3.2. Molaire vriespuntsdaling

Bij constante druk wordt de ligging van de fase-overgangen $s \rightarrow l$ en $l \rightarrow g$ beïnvloed door de aanwezigheid van een opgeloste stof in de vloeistof. Er treedt dan vriespuntsdaling of kookpuntsverhoging op. De grootte ervan is onafhankelijk van de aard van de opgeloste stof en wordt uitsluitend bepaald door de hoeveelheid ervan, uitgedrukt in mol. Voor een bepaalde vloeistof zijn de molaire vriespuntsdaling (kryoscopische constante) en kookpuntsverhoging (ebullioscopische constante) karakteristieke grootheden, die uitgedrukt worden in Kelvin per 100 g (BINAS) of per 1000 g (internationaal) oplosmiddel. Met behulp van vriespuntsdaling of kookpuntsverhoging kan de molaire massa van een opgeloste stof worden bepaald.

3.4. wet van Henry

De wet van Henry omschrijft de oplosbaarheid van een gas in water. Volgens de wet van Henry staat de oplosbaarheid van een gas in direct verband met de partiële druk in de gasfase van de stof.

Dit kan worden uitgedrukt in de vergelijking:

$p(g) = x(g) \times K_H$. Hierin wordt de druk weergegeven in atmosfeer (evenals de constante van Henry) en $x(g)$ is de molfractie van de opgeloste stof.

De constante van Henry kan berekend worden volgens:

$$K_H = \frac{c(g)}{p(g)}$$

Hierbij is $c(g)$ de concentratie in opgeloste fase en $p(g)$ is de partiële druk van die stof in de gasfase

De wet van Henry is temperatuurafhankelijk:

$$k_H' = k_H \times \exp\left(\frac{-\Delta_{\text{opl}}H}{R} \left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T}\right)\right)$$

waarin $\Delta_{\text{opl}}H$ de enthalpie van de oplossing is, R de gasconstante, T' de eindtemperatuur, T de begintemperatuur

De temperatuur afhankelijkheid is dus $\frac{-d \ln k_h}{d(1/T)} = \frac{\Delta_{\text{opl}}H}{R}$

Voor het berekenen van de constante van Henry zijn de volgende waarden het meest betrouwbaar:

In kolom 2 is de constante van Henry gedefinieerd volgens formule 1, in de eenheid M/atm

In de kolom $'-d \ln k_H/d(1/T)'$ is de temperatuurafhankelijkheid van de constante van Henry volgens de formules 2 en 3 gedefinieerd

$$\text{stof} \frac{k_h}{\text{M/atm}} \quad \frac{-d \ln k_h}{d(1/T)} / [K]^{(2,3)}$$

ozon $1.3 \cdot 10^{-2}$ 2000

Meestal wordt voor ozon de K_H (20-25°C) 5584 atmosfeer genomen in tegenstelling tot 43 voor zuurstof.

Hoe lager de constante van Henry des te groter de gas/vloeistofverhouding zal zijn. Kijkend naar zuurstof en ozon, zal ozon vele malen beter zijn op te lossen in water dan zuurstof

Zoals eerder is gezegd is de constante van Henry sterk temperatuurafhankelijk. Hoe hoger de temperatuur, hoe lager de oplosbaarheid van de stof.

3.4.1.1. 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.

3.4.1.2. 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.

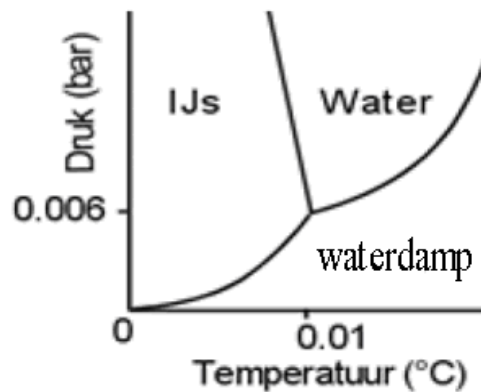
Clapeyron heeft voor het verloop van de damplijn een vergelijking afgeleid:

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

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):

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



Figuur 29 Vereenvoudigd fasediagram van water

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.

3.4.2. Soortelijke warmte en warmtegeleiding

3.4.2.1. Soortelijke warmte

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

Voor n 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.

figuur 30 Isothermen van een ideaal gas

In figuur 30 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.

Dit verwarmen kan bij constant volume

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

$$\begin{aligned} a \rightarrow c: \quad \Delta q &= \Delta U - \Delta w && (1^\circ \text{ hoofdwet thermodynamica}) \\ \Delta q &= nC_V \Delta T && (\text{per definitie}) && \Rightarrow \Delta U = nC_V \Delta T \\ \Delta w &= -p \Delta V = 0 && (\text{geen volumearbeid}) \end{aligned}$$

$$a \rightarrow b: \quad \Delta q = \Delta U - \Delta w \Rightarrow nC_p \Delta T = \Delta U + p \Delta V \Rightarrow nC_p \Delta T = nC_V \Delta T + p \Delta V = nC_V \Delta T + nR \Delta T \Rightarrow C_p - C_V = R$$

Deze relatie geldt exact voor ideale gassen en bij benadering ook voor reële gassen 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 gassen, maar niet voor meeratomige gassen ($U = \frac{3}{2} nRT$ is nl. voor meeratomige gassen een verkeerd kinetisch model).

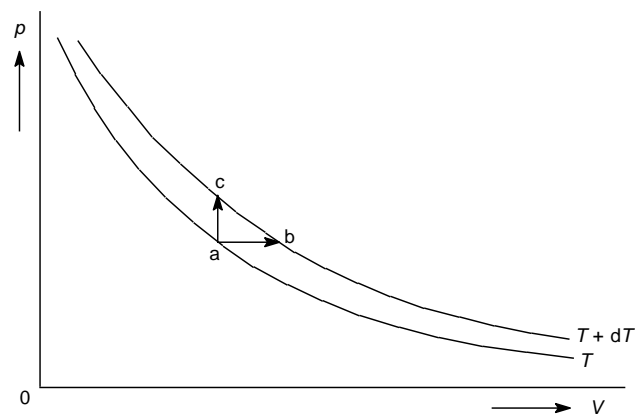
3.4.3. Ideaal gas, adiabatisch proces

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

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



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

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

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

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

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

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:

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

3.4.4. Elektrische arbeid

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

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

Bij overdracht van n mol elementairladingen over een potentiaalverschil 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: $\frac{RT}{nF} \ln K = \Delta V^\circ$

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

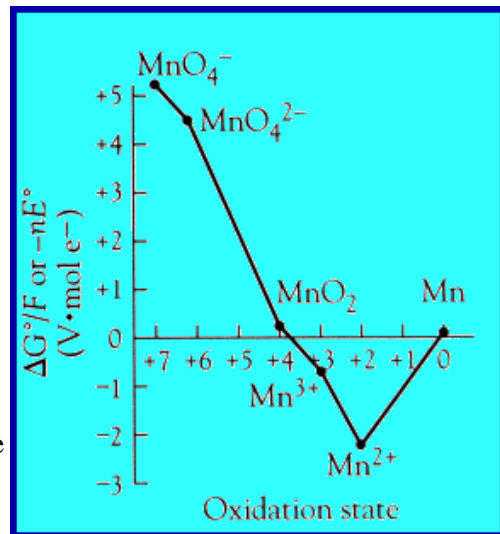
3.4.5. Frost-diagrammen

In een Frost- of oxidatiegetal-diagram wordt de relatieve vrije energie van een deeltje uitgezet tegen het oxidatiegetal. Deze diagrammen geven heel wat visuele informatie over de eigenschappen van de verschillende oxidatietoestanden van een deeltje. De waarde die op de y-as wordt uitgezet is het product van het aantal elektronen dat bij de verandering van oxidatietoestand wordt overgedragen en de standaard redoxpotentiaal voor die verandering.

Figuur 31 Frost-diagram van mangaan

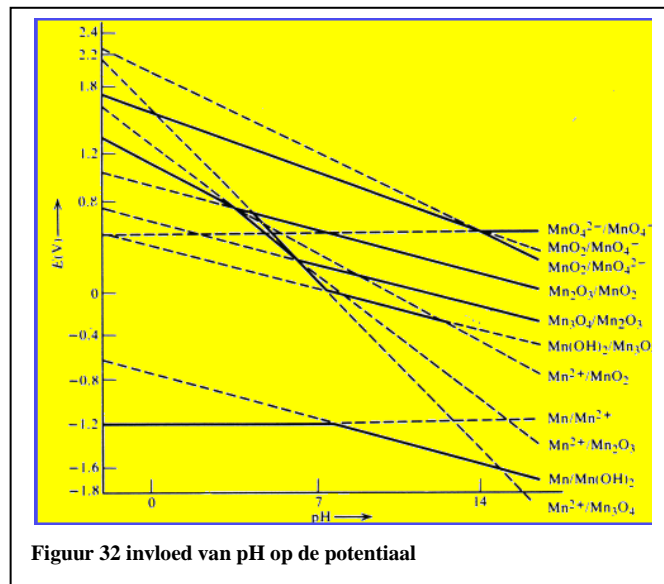
Wat je wel en wat niet kunt nagaan met een Frost-diagram.

- Onder in het diagram vind je thermodynamische stabiliteit. Hoe lager een deeltje in het diagram staat, hoe stabiel het is (gezien vanuit redoxperspectief). Mn(II) is het stabielste deeltje.
- Een deeltje gelegen op een bolle kromme kan disproportioneren: MnO_4^{2-} en Mn(II) hebben die neiging.
- Een deeltje op een holle kromme disproportioneert niet: MnO_2 bijvoorbeeld doet dat niet.
- Elk deeltje links bovenaan is een sterke oxidator: MnO_4^{2-} is een sterke oxidator.
- Elk deeltje rechts bovenaan is een reductor: Mn-metaal is een matige reductor.
- Zulke diagrammen geven de thermodynamische stabiliteit van verscheidene deeltjes weer. Hoewel een bepaald deeltje thermodynamisch instabiel kan zijn voor wat betreft reactie met een reductor, kan deze reactie kinetisch uiterst langzaam verlopen:



hoewel het voor permanganaat thermodynamisch gunstig is, omgezet te worden in mangaan(II), verloopt de reactie langzaam in afwezigheid van een katalysator. Oplossingen van permanganaat kunnen dus bewaard en gebruikt worden in een lab.

- De informatie verkregen uit een Frost-diagram geldt voor een deeltje onder standaard omstandigheden (pH = 0 voor een zure oplossing en pH = 14 voor een basische). Verandering van pH kan de relatieve stabiliteit van een deeltje beïnvloeden. De potentiaal van elke reactie, waarbij H^+ een rol speelt, zal afhankelijk zijn van de pH omdat $[\text{H}^+]$ verandert: in basische omstandigheden bestaat Mn^{2+} niet. Daarvoor in de plaats ontstaat onoplosbaar $\text{Mn}(\text{OH})_2$.



Figuur 32 invloed van pH op de potentiaal

3.5. Gereduceerde massa

Voor de potentiële energie is het handig om het begrip gereduceerde massa te gebruiken.

Gereduceerde massa is in feite een verhouding tussen twee massa's. Het is als volgt gedefinieerd:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \Rightarrow \mu = \frac{M_1 \cdot M_2}{M_1 + M_2}$$

Voor de aantrekkingskracht van M_1 op het massalozere object kunnen we de massaterm in termen van gereduceerde massa schrijven. Hetzelfde kunnen we doen voor de aantrekkingskracht van M_2 op het massalozere object. Deze term is in het geval van M_2 gelijk aan μ omdat de massa van M_1 gelijk is aan 1. In het geval van M_1 is de term dus gelijk aan $1 - \mu$.

3.6. Kinetiek

3.6.1. 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:

$$\frac{-d[A]}{dt} = k[A] \text{ spreken we van een eerste ordereactie.}$$

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.

3.6.1.1. 1^e orde reactie

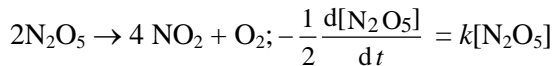
Integratie van een eerste-orde snelheidsvergelijking geeft $[A]_t = [A]_o e^{-kt}$ waarbij $[A]_o$ en $[A]_t$ de concentraties van reactant A zijn op de tijdstippen 0 en t . (afleiding zie onder)

De waarde van k wordt gegeven door de helling van de rechte lijn in een plot van $\ln[A]_t$ tegen t , zie figuur 33.

Het tijdstip waarop $[A]_t = \frac{1}{2} [A]_o$ wordt de *halfwaardetijd* $t_{1/2}$ van de reactie genoemd.

Hieruit is k te berekenen via: $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$ (zie de afleiding hieronder); $t_{1/2}$ is onafhankelijk van de beginconcentratie $[A]_o$. Diverse chemische reacties vertonen een eerst-orde verloop.

voorbeeld



Ook het radioactieve verval van instabiele atoomkernen gaat volgens een eerst-orde snelheidsvergelijking. Hierbij wordt de snelheid meestal uitgedrukt in het aantal deeltjes dat per tijdseenheid desintegreert (eenheid becquerel Bq = s^{-1}), zodat $N_t = N_o e^{-kt}$. N_o en N_t zijn de aantallen atomen op de tijdstippen 0 en t . De variatie in halfwaardetijden/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 $[A]_t = [A]_o \Rightarrow \text{constante} = -\ln [A]_o \Rightarrow \ln \frac{[A]_o}{[A]_t} = kt \Rightarrow$

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

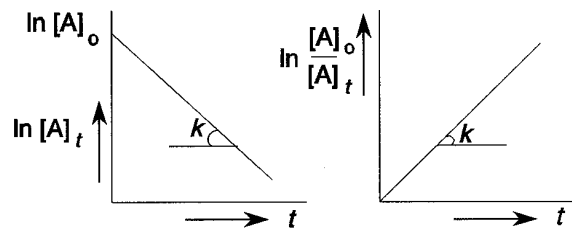
3.6.1.2. 2^e orde reactie

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

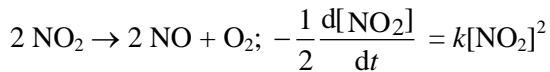
voor het algemene geval)

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

figuur 33 1^e orde reactie



voorbeeld



afleiding

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

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

3.6.1.3. (1^e orde) evenwichtsreacties

voorbeeld

$\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$; beginconcentratie van A = a en van B = 0

concentratie van B op tijdstip $t = x$ en van A = a-x. Dan geldt:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_{-1}x = k_1a - (k_1 + k_{-1})x \quad \frac{1}{k_1 + k_{-1}} \frac{dx}{dt} = \frac{k_1a}{k_1 + k_{-1}} - x; \frac{dx}{\frac{k_1a}{k_1 + k_{-1}} - x} = (k_1 + k_{-1})dt$$

$$\text{integreer: } -\ln\left(\frac{k_1a}{k_1 + k_{-1}} - x\right) = (k_1 + k_{-1})t + \text{constante}$$

$$\text{randvoorwaarde: Als } t = 0 \text{ dan geldt } x = 0 \Rightarrow c = -\ln \frac{k_1a}{k_1 + k_{-1}}$$

$$\ln\left(\frac{k_1a}{k_1a - (k_1 + k_{-1})x}\right) = (k_1 + k_{-1})t \quad (1)$$

Deze vergelijking kan ook omgeschreven worden. Indien het evenwicht zich heeft ingesteld geldt:

$$\frac{dx}{dt} = 0 = k_1(a-x) - k_{-1}x$$

Stellen we de concentratie van B bij evenwicht gelijk aan x_e dan geldt: $k_1(a-x_e) = k_{-1}x_e$

$$\frac{k_{-1}}{k_1} = \frac{a-x_e}{x_e}; \text{substitueren in (1) levert: } \ln \frac{x_e}{x_e - x} = (k_1 + k_{-1})t$$

3.6.2. Steady-state model

De meeste chemische reacties zijn opgebouwd uit een aantal deel- of elementaire reacties. Samen vormen deze het reactiemechanisme. In dit mechanisme kunnen tussenproducten voorkomen die na hun ontstaan direct doorreageren tot een ander tussenproduct of tot (één van de) eindproduct(en). Kort na het begin van de reactie ontstaat een stationaire situatie, waarbij de snelheid waarmee een bepaald tussenproduct wordt gevormd even groot is als die van verder reageren. De concentratie ervan blijft dan constant en: $\frac{d[\text{tussenproduct}]}{dt} = 0$.

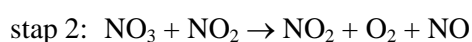
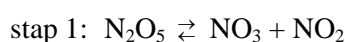
Met behulp van deze 'steady-state' benadering kunnen ingewikkelde reactiemechanismen worden geanalyseerd en reactiesnelheidsvergelijkingen worden afgeleid. Dikwijls blijkt dan de experimenteel bepaalde reactieconstante te zijn opgebouwd uit een aantal termen die de reactieconstanten van de deelreacties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

voorbeeld

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

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

Het reactiemechanisme is:



stap 3: $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{NO} \rightarrow 3 \text{NO}_2$

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

Voor het reactieve tussenproduct NO_3 geldt:

$$\frac{d[\text{NO}_3]}{dt} = k_1[\text{N}_2\text{O}_5] - k_{B1}[\text{NO}_3][\text{NO}_2] - k_2[\text{NO}_3][\text{NO}_2] = 0 \text{ zodat: } [\text{NO}_3] = \frac{k_1[\text{N}_2\text{O}_5]}{(k_{-1} + k_2)[\text{NO}_2]}$$

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

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

Combinatie met de eerste vergelijking levert:

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

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

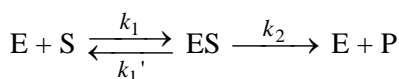
terugreactie in stap 1 veel sneller dan stap 2 en is $k_{-1} \gg k_2$, waardoor:
$$k_{\text{exp}} = \frac{k_1k_2}{k_{-1}}$$

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

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

3.6.3. 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-gecatalyseerde 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:
$$\frac{d[\text{ES}]}{dt} = 0$$

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

Verder geldt: $[\text{E}]_0 = [\text{E}] + [\text{ES}]$

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

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

$$s = \frac{d[\text{P}]}{dt} = k_2[\text{ES}] = \frac{k_1k_2[\text{E}]_0[\text{S}]}{k_1' + k_2 + k_1[\text{S}]} = \frac{k_2[\text{E}]_0[\text{S}]}{\frac{k_1' + k_2}{k_1} + [\text{S}]}$$

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

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

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

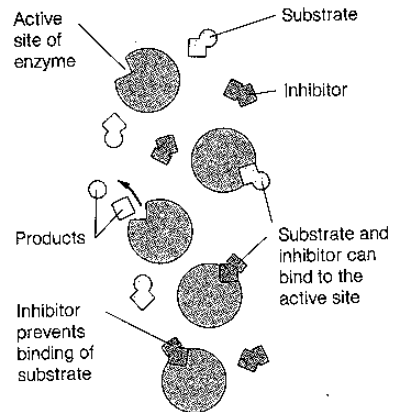
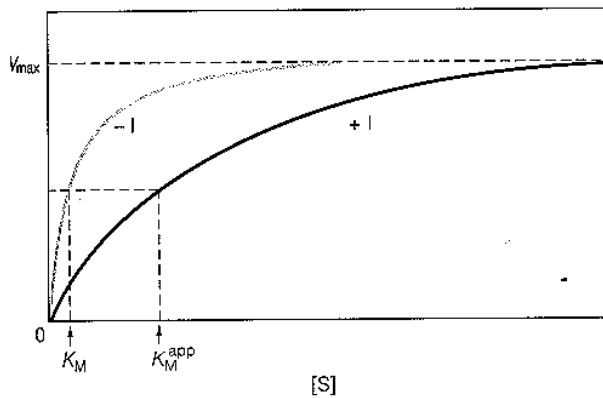
Als $[S] \ll K_M$ geldt $s = \frac{V}{K_M}[S]$ (eerste orde)

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:

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



3.6.4. 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

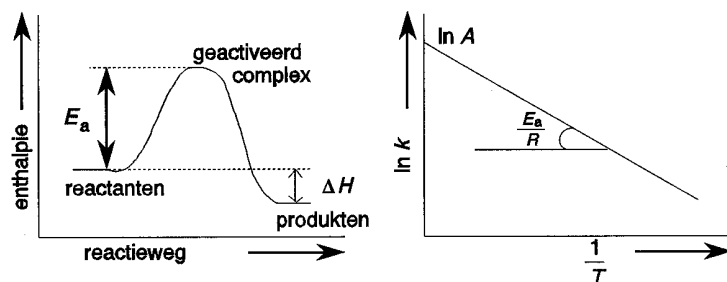
is in kJ mol^{-1} , R de gasconstante in J (mol K)^{-1} , en T de absolute temperatuur in K.

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 34), want $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$

figuur 34 Bepaling reactieconstante



figuur 35 Experimentele activeringsenergie

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

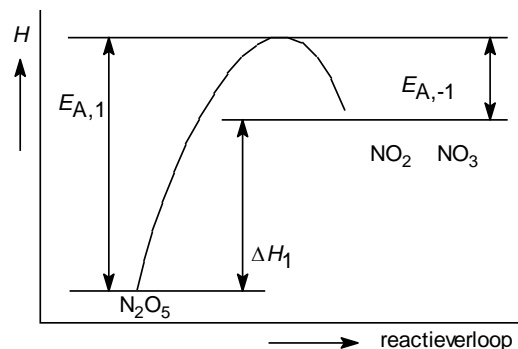
$$\ln k_{T_1} - \ln k_{T_2} = \ln A - \frac{E_a}{RT_1} - \left(\ln A - \frac{E_a}{RT_2} \right) \Rightarrow$$

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

Bij ingewikkelde reactiemechanismen volgt de temperatuurafhankelijkheid van k_{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 35)



3.6.5. Methoden van snelheidsmeting

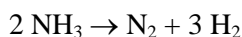
1. Titrimetrie



Het gevormde azijnzuur kan getitreerd worden met loog

2. Manometrie

meten van drukveranderingen

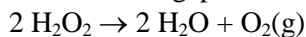


3. Dilatometrie

meten van volumeveranderingen

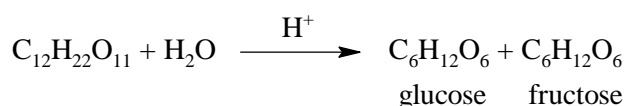
4. Volumetrie

meten van de geproduceerde hoeveelheid gas



5. Polarimetrie meten van de optische rotatie

hydrolyse van sacharose



6. Colorimetrie

meten van de lichtabsorptie

4. Organische Chemie

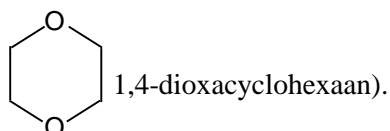
4

© | 3 | e | h | c | e | h | c | s | i | n | a | g | r | o

4.1. Naamgeving

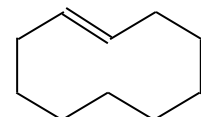
4.1.1. alkanen en derivaten

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



4.1.2. alkenen en derivaten

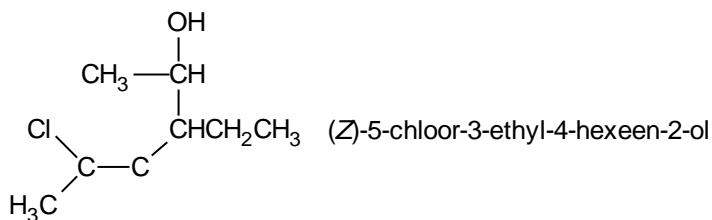
- Stam is de langste keten inclusief de dubbele binding (functionele groep).
- Plaats van dubbele binding aangeven vanaf dichtstbijzijnde uiteinde. (Bij cycloalkenen bepaalt de dubbele binding posities 1 en 2. Dubbele binding isomeren (voorbeeld 1-buteen is terminaal en 2-buteen is intern)
- Substituent met positie als voorvoegsel aan alkeen naam (zo laag mogelijke nummering bij symmetrische alkeenstam)
- *cis-trans* regel (pag. 56). In grotere ringstructuren is *trans* isomeer mogelijk



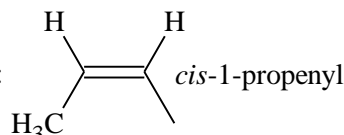
trans-cyclodeceen

- 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) (voorbeeld:



- Substituenten met dubbele binding heten alkenyl (voorbeeld:



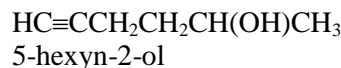
voorbeeld: $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}=\text{CH}_2$ 3-(ethenyloxy)-1-propeen (allylvinylether)

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

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

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

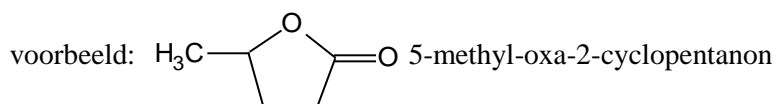
voorbeeld



4.1.3. Overige

4.1.3.1. anhydriden

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



amides

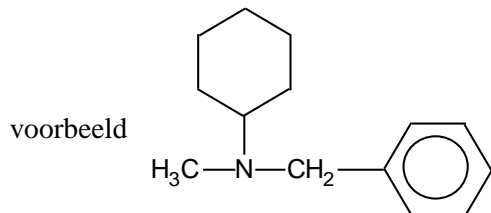
alkaanamide

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

4.1.3.2. amines

alkaanamines (amino als substituent)

diamines alkylamine



benzylcyclohexylmethylamine

4.1.3.3. allerlei

aromatische alcoholen en ethers

OH-gesubstitueerd areen heet fenol (benzenol)

hydroxybenzeencarbonzuur/hydroxybenzeensulfonzuur

fenylethers alkoxybenzenen

C_6H_5O fenoxo

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

aldose

aldotriose

ketose

ketotetrose etc.

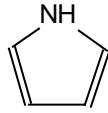
hetero-ringen

O oxa

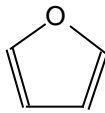
S thia

P fosfa

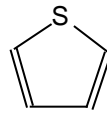
N aza



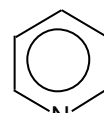
pyrrool



furan

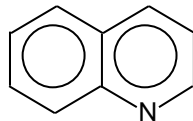


thiofeen

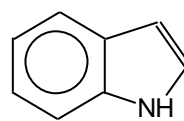


pyridine

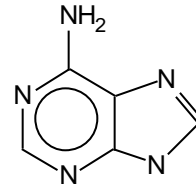
onverzadigde ringstructuren



chinoline

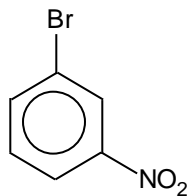


indool

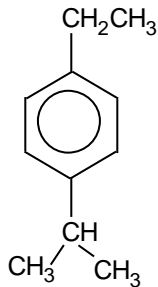


adenine

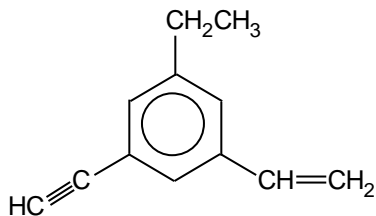
benzeen als stamnaam met substituent als voorvoegsel; substituenten in alfabetische volgorde



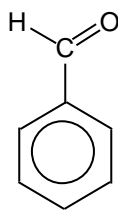
1-broom-3-nitrobenzeen



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



1-ethenyl-3-ethyl-5-ethynylbenzeen



benzeencarbaldehyde (benzaldehyde)

algemene naam voor gesubstitueerde benzenen is areen

areen als substituent heet aryl

benzeen als substituent: fenyl; fenylmethyl is benzyl

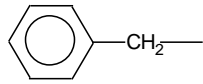
aldehyden/ketonen

naamgeving al volgt ol

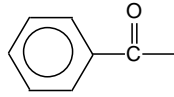
aldehyden die niet gemakkelijk naar alkanen vernoemd kunnen worden heten carbaldehyden

carbonyl-C krijgt laagste nummer in keten (ongeacht OH, C=C, C≡C)

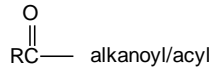
aromatische ketonen; arylgesubstitueerde alkanonen



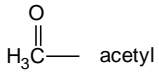
fenylmethyl/benzyl



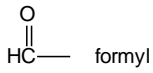
fenon (maar karakteristieke C hoort bij st)



alkanoyl/acyl

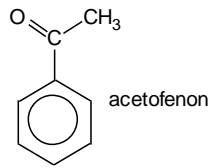


acetyl

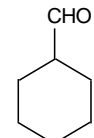


formyl

4-formylcyclohexaancarbonsuur



acetofenon



COOH

dizuren

oxaalzuur

malonzuur

barnsteenzuur

glutaarzuur

adipinezuur

maleinezuur

fumaarzuur

carbonsuren

Neem zoveel mogelijk karakteristieke groepen op in stamnaam

Bij cyclische/aromatische structuren gebruikt men -carbonsuur

4.2. Stereoisomerie

4.2.1. Overzicht stereoisomerie

isomeren—	structuur- of constitutionele	vb. C ₂ H ₅ OH, CH ₃ OCH ₃	deze isomeren hebben andere atoombindingen
	* stereo*	syn/anti conformeren	‘draai’ isomeren kunnen zonder breken van binding in elkaar overgaan; geen echte isomeren
		E/Z of cis/trans of geometrische	bij alkenen en cyclische verbindingen
		exo/endo	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 stereoisomeren

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

verdere opmerkingen t.a.v. stereo-isomerie bij moleculen met meerdere asymmetrische centra:

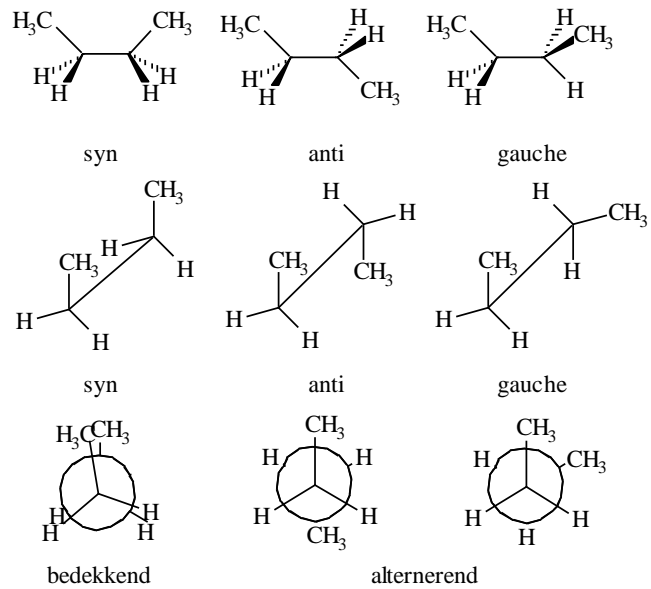
- een *meso*verbinding is een molecuul met meerdere asymmetrische centra dat niet optisch actief is door inwendige symmetrie
- epimeren zijn moleculen met meerdere asymmetrische centra die slechts op één asymmetrisch centrum van configuratie verschillen
- anomenen zijn epimeren die via een tautomere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

4.2.2. Conformatie-isomeren/conformeren

figuur 36 Benamingen van conformaties

4.2.2.1. *syn/anti/gauche*

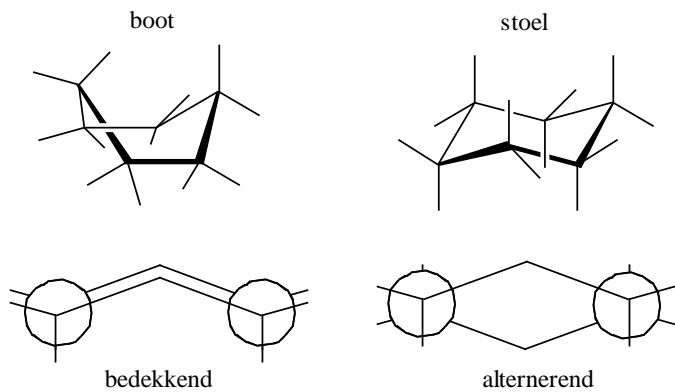
- bij alifatische verbindingen (figuur 36)
- geen echte isomeren; bij draaiing breekt geen enkele binding
- bedekkend: gezien langs de bindingsas liggen de substituenten op voorste en achterste atoom achter elkaar,
- alternerend: gezien langs de bindingsas liggen de substituenten op voorste en achterste atoom onder een hoek van 60°



figuur 37 Conformaties van cyclohexaan

4.2.2.2. *stoel/boot*

- bij 6-ringverbindingen (figuur 37)
- de conformatie wordt bepaald door:
 - ringspanning
 - sterische interacties
- bij 5-ringverbindingen envelopconformatie

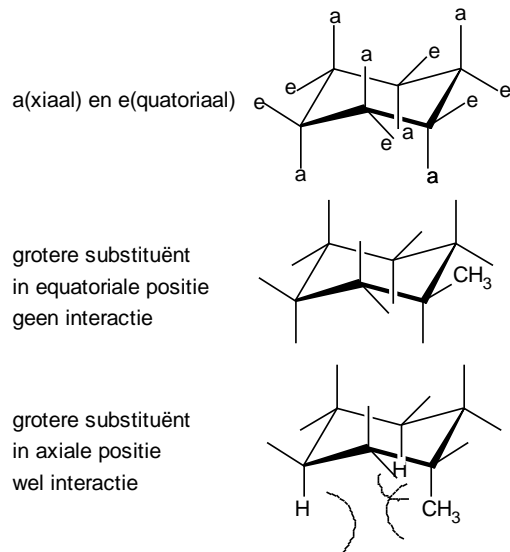


figuur 38 Axiaal en equatoriaal

4.2.2.3. *1,3-diaxiale interactie*

(figuur 38)

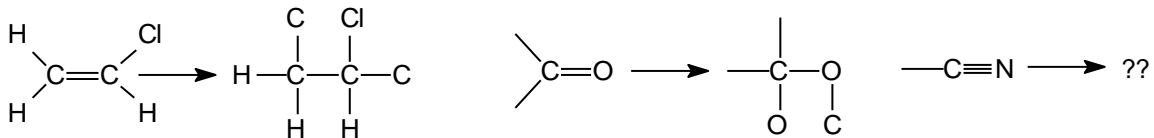
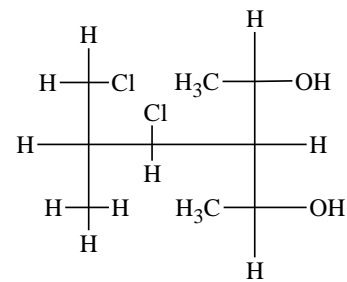
- equatoriaal: ligging in het molecuulvlak
- axiaal: ligging loodrecht op molecuulvlak
- bij overgang stoel naar boot gaat equatoriaal over in axiaal
- equatoriaal gunstigst voor substituenten (weinig sterische interactie)
- 1,3-diaxiale interacties zijn ongunstig



4.2.3. Prioriteitenregel

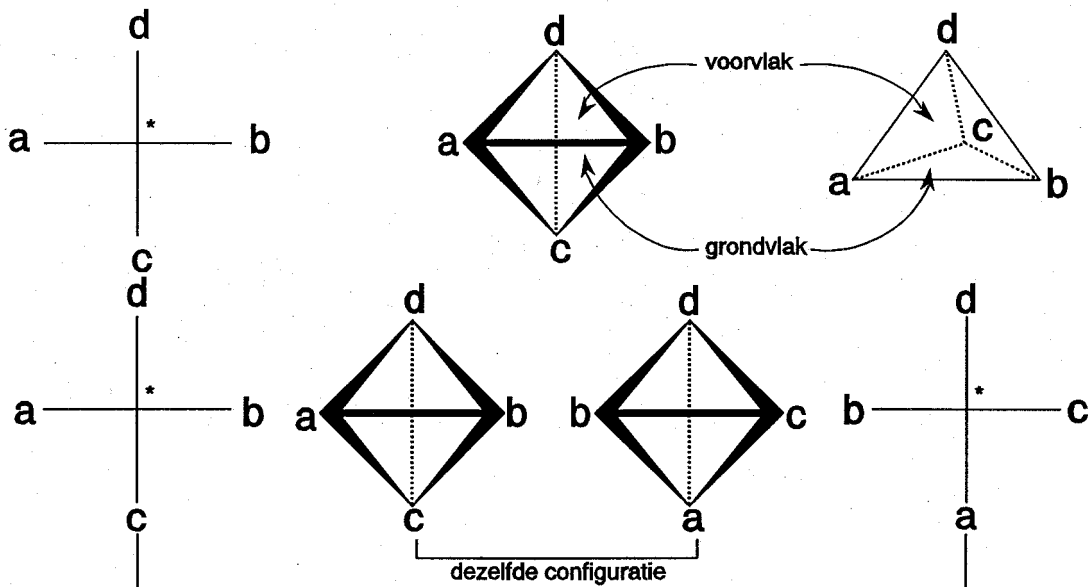
- Bij *E/Z* en *R/S*-isomeren
- Het atoom dat grenst aan het chirale centrum (bij *R/S*) of aan het atoom met de dubbele binding (bij *E/Z*) met het hoogste atoomnummer heeft de hoogste prioriteit (bij isotopen het hoogste massagetal); $\text{Br} > \text{Cl} > \text{O} > \text{N} > \text{C} > \text{T} > \text{D} > \text{H} > \text{niet-bindend elektronenpaar}$
- Bij gelijke atomen directe buuratomen vergelijken waarbij het eerste optredende verschil maatgevend is (figuur 39)
- Meervoudige bindingen naar een atoom tellen als een overeenkomstig aantal enkelvoudige bindingen naar atomen van hetzelfde soort (figuur 40)

figuur 39 Prioriteitenregel



figuur 40 Prioriteitenregel en dubbele bindingen

4.2.4. Fischerprojectie



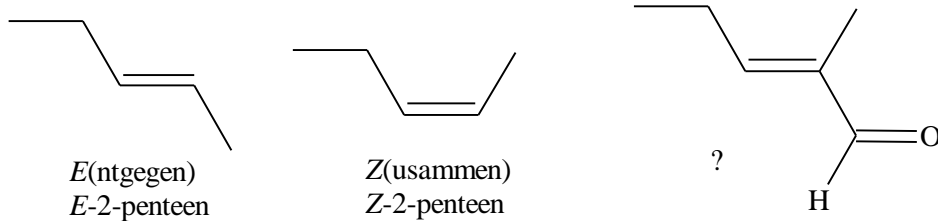
figuur 41 Fischerprojectie

- 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 41).

4.2.5. Starre systemen

4.2.5.1. E/Z

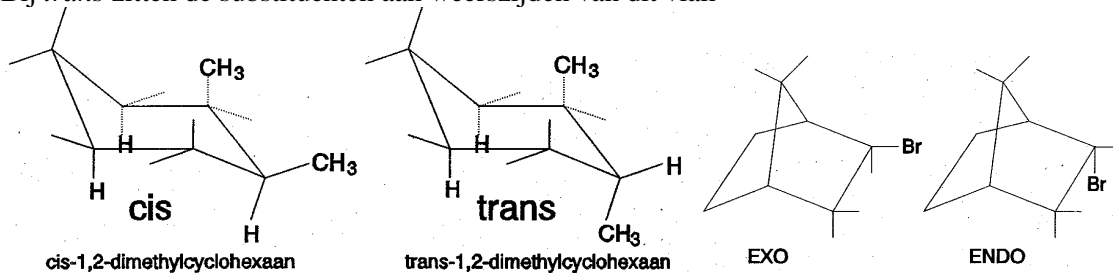
- Bij dubbele binding (figuur 42)
- *Z* betekent dat op beide atomen van de dubbele binding de substituenten met de hoogste prioriteit naast elkaar zitten
- Bij *E* zitten de substituenten aan weerszijden van de dubbele binding



figuur 42 Dubbele bindingen *Z* en *E*

4.2.5.2. cis/trans

- In ringstructuur (figuur 43)
- *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 43 Ringstructuren *cis* en *trans*

figuur 44 Gebrugde ringsystemen *exo* en *endo*

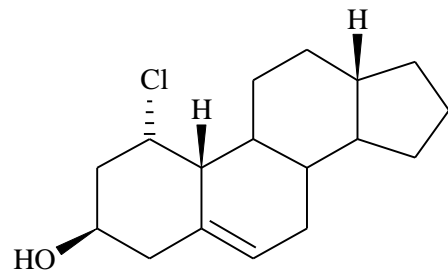
4.2.5.3. endo/exo

- In gebrugde ringsystemen (figuur 44)
- *exo*-1-broombicyclo[2,2,1]heptaan en *endo*-1-broombicyclo[2,2,1]heptaan
- *exo* = zelfde kant als de kortste brug: substituent equatoriaal
- *endo* = van deze brug vandaan; substituent axiaal

4.2.5.4. α en β

- Bij steroïden (figuur 45)
- 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

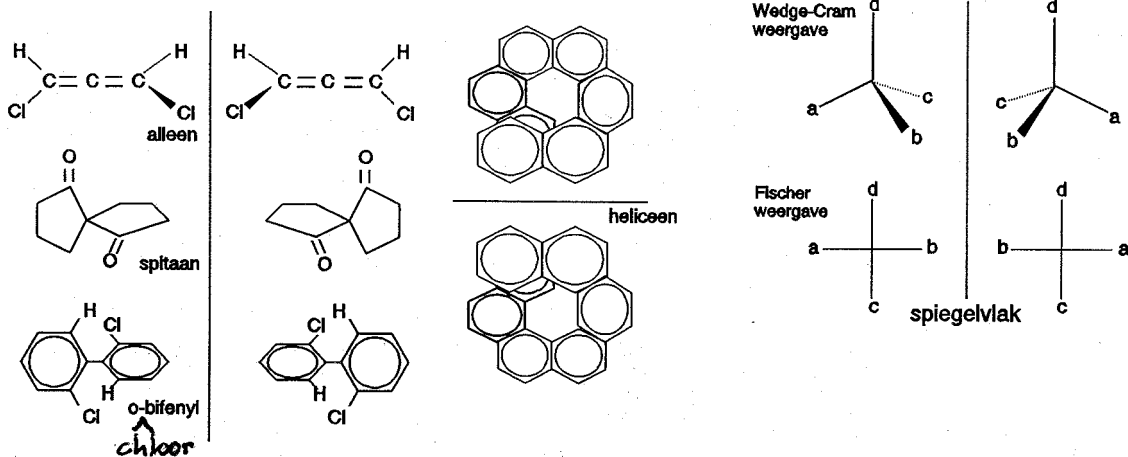
figuur 45 Steroïden α en β



4.2.6. Optische isomerie

4.2.6.1. Algemeen

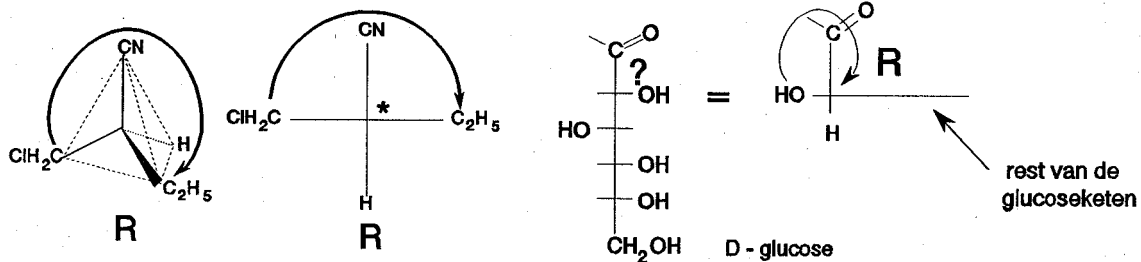
- een molecuul is optisch actief (chiraal) als het door rotatie niet in dekking te brengen is met zijn spiegelbeeld (enantiomeer of optische antipode)
- in figuur 46 zijn verschillende mogelijkheden voor chiraliteit gegeven
- meestal heeft een chiraal molecuul een sterisch (chiraal of asymmetrisch) centrum (een atoom met vier verschillende substituenten). In de figuur staan de twee enantiomeren in de Wedge-Cram- en in de Fischer-weergave



figuur 46 Chirale moleculen

4.2.6.2. 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 47)



figuur 47 R/S-nomenclatuur

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

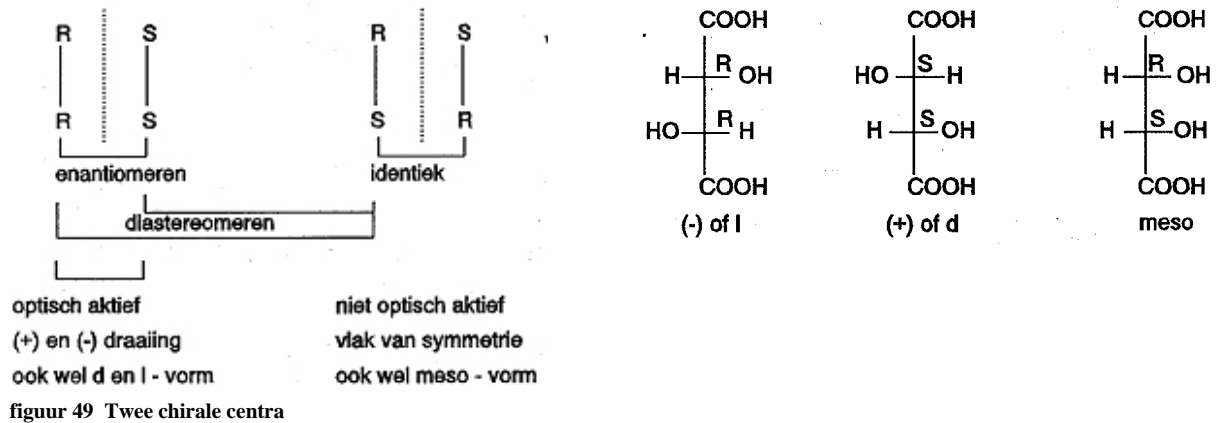
4.2.6.3. Moleculen met twee chirale centra

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 48 en figuur 49; twee meso in figuur 50.

figuur 48 Wijnsteenzuur

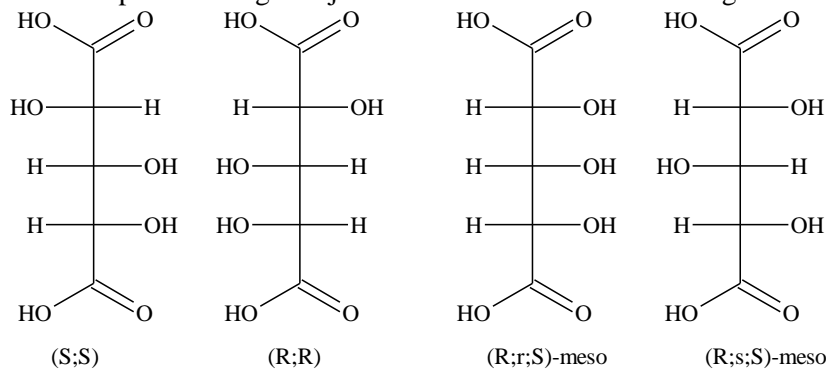


figuur 49 Twee chirale centra

pseudo-asymmetrisch centrum

figuur 44 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*.

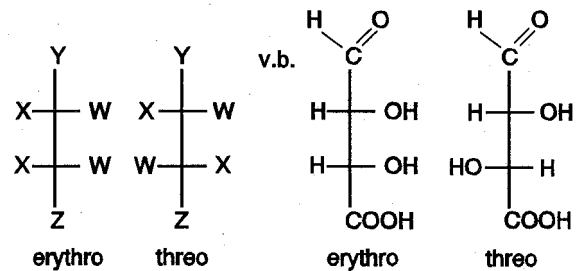


figuur 50 Pseudo-asymmetrisch centrum

erythro/threo

- Bij verbindingen die twee asymmetrische C-atomen hebben waarvan twee substituenten gelijk zijn en de derde is verschillend (figuur 51).
- *erythro* = 'bijna' inwendig spiegelvlak, lijkend op erythrose
- *threo* = zonder 'bijna' inwendig spiegelvlak, lijkend op threose

figuur 51 Erythro en threo



4.2.6.4. Reacties met chirale reagentia (bioactiviteit)

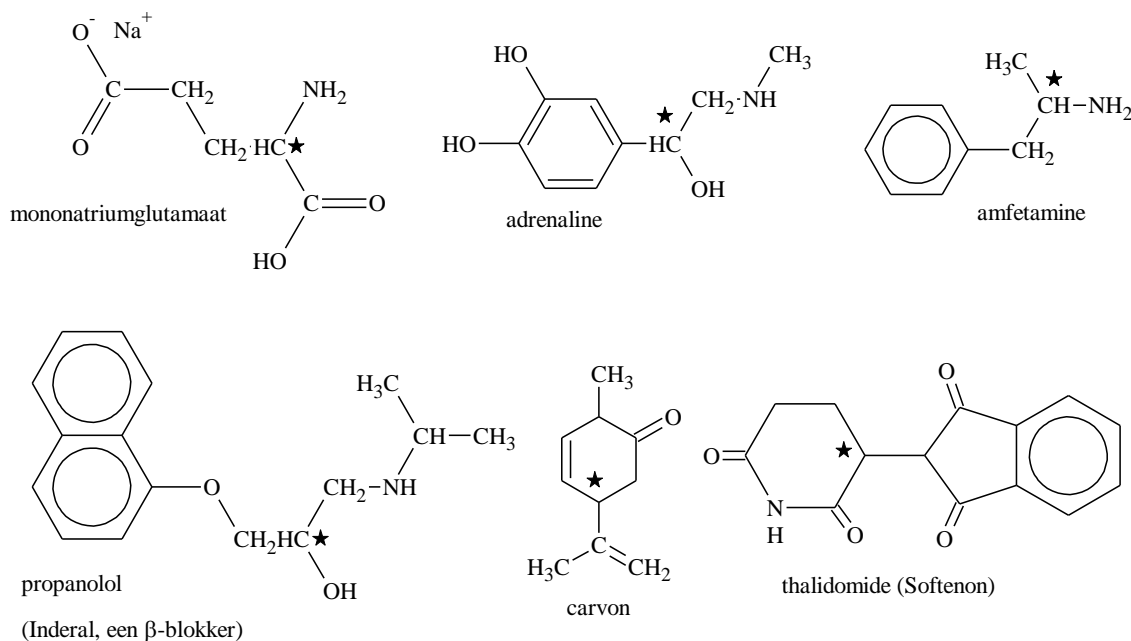
Enantiomeren reageren op identieke wijze (zowel kwalitatief als kwantitatief) met *niet chirale* reagentia. Bij reactie met een optisch zuiver chiraal reagens is de reactiviteit van enantiomeren echter niet meer gelijk: zo verloopt bv. de verestering van (*R*)- of (*S*)-2-butanol met propaanzuur even snel, maar die met (*R*)-2-chloorpropaanzuur niet!

De reden hiervan is, dat het propaanzuur op de beide 2-butanol enantiomeren op identieke wijze “past”, maar het chirale 2-chloorpropaanzuur niet. Dit is gemakkelijk in te zien, wanneer men bedenkt dat ook een niet-chiraal voorwerp (potlood, lepel) op identieke wijze in beide handen past, maar een chiraal voorwerp (handschoen!) natuurlijk niet. Van diverse chirale gebruiksvoorwerpen, zoals een schaar of een aardappelschilmesje. zijn dan ook ‘enantiomere’ versies voor linkshandigen in de handel.

Het bovenstaande heeft grote consequenties voor de *bioactiviteit* van chirale stoffen. Een dergelijke activiteit (geur, smaak, fysiologische, farmacologische of chemotherapeutische werking) berust vrijwel altijd op interactie met een eiwit in ons lichaam of in een te bestrijden micro-organisme. Dit kan een receptoreiwit zijn. maar ook een enzym. dat een bepaalde bio-omzetting katalyseert. Ook kunnen sommige farmaca pas in vivo geactiveerd worden via een enzymatische biotransformatie. Aangezien eiwitten opgebouwd zijn uit de natuurlijke, chirale, aminozuren, bevat een dergelijke receptor of enzym tientallen tot honderden chirale centra. zodat het niet verwonderlijk is dat enantiomere moleculen er een (soms totaal) verschillende uitwerking op kunnen hebben.

Met behulp van enzymen kan men een racemaat scheiden in de afzonderlijke enantiomeren, men noemt dit enzymatische enantiomere resolutie.

Enkele voorbeelden:



figuur 52 Bioactiviteit van chirale stoffen

Mononatriumglutamaat (*S*)-(+)-isomeer: vleesachtige smaak. Veel gebruikt in soepblokjes. vleesaroma (bv. Maggi) en talrijke andere voedingsmiddelen. (*R*)-(–)-isomeer: smaakloos.

Carvon (*R*)-(–)-isomeer ruikt naar kruizemunt. (*S*)-(+)-isomeer ruikt naar kummel.

Amfetamine Het analeptische (opwekkende, stimulerende) effect van het (*S*)-(+)-isomeer is ca. 3× sterk als dat van de (*R*)-(–)-vorm.

Het natuurlijke (*R*)-(–)-isomeer werkt sterk bloeddrukverhogend; het (*S*)-(+)-isomeer is vrijwel inactief.

Propranolol (Inderal ®, een zogenaamde β-blokker). De bloeddrukverlagende werking van het (*S*)-(–)-isomeer is minstens 100× zo groot als die van het (*R*)-(+)-isomeer.

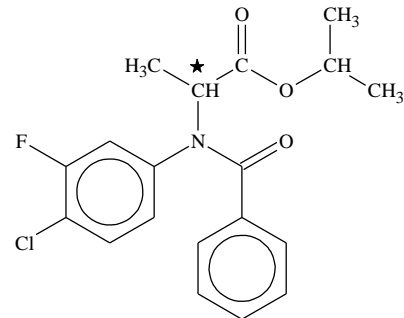
Thalidomide (Softenon ®)

(*R*)-(+)-isomeer: onschadelijk slaapmiddel.

(*S*)-(-)-isomeer: teratogeen (sterke misvorming van de foetus bij gebruik in de eerste weken van de zwangerschap).

Het bovenstaande betekent dat bij toediening van een *chiraal geneesmiddel* in racemische vorm de patient ook 50% van het “verkeerde” enantiomeer binnenkrijgt. In het gunstigste geval is dit niet of nauwelijks actief, maar soms ook veel schadelijker dan het werkzame spiegelbeeld. Zo is het bekende Softenondrama (ca. 1960) geheel toe te schrijven aan het op de markt brengen van *racemisch thalidomide* (figuur 52). Ook een totaal onwerkzaam enantiomeer vormt echter een overbodige belasting voor het stofwisselingssysteem (lever, nieren) van de patient. Om deze reden worden nieuwe chirale farmaca slechts in enantiomeerzuivere vorm toegelaten, terwijl op producenten van reeds bestaande racemische geneesmiddelen van de zijde van de overheid in toenemende mate druk wordt uitgeoefend om deze te vervangen door het werkzame enantiomeer.

Iets soortgelijks geldt voor chirale *pesticiden*: ook daar is het te bestrijden organisme (insect, onkruid) meestal vooral of uitsluitend gevoelig voor één van beide enantiomeren. Ter voorkoming van overbodige milieubelasting ziet men dan ook meer en meer enantiomeerzuivere bestrijdingsmiddelen op de markt verschijnen, zoals het Shell-herbicide (*R*)-Barnon®.

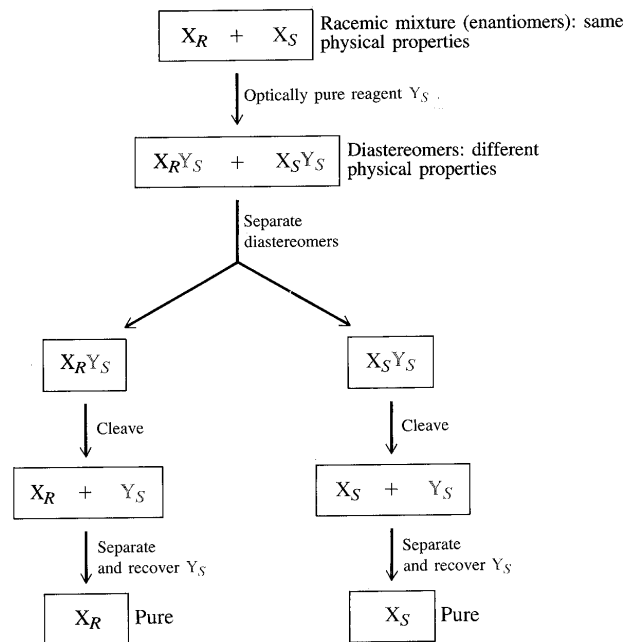


figuur 53 Shell-herbicide (*R*)-Barnon®

4.2.6.5. Chromatografische scheiding enantiomeren

figuur 54 Scheiding van een racemisch mengsel

Enantiomeren gedragen zich niet alleen verschillend bij chemische omzetting met een chiraal reagens (figuur 54) maar zullen met chirale stoffen ook een ongelijke fysische interactie (bv. adsorptie) vertonen. Ook hier gaat het weer om het op verschillende wijze op elkaar ‘passen’ van de beide chirale partners. Dit geeft de mogelijkheid tot chromatografische scheiding van enantiomeren, wanneer men gebruik maakt van een kolom met een *chirale stationaire fase*. Zowel voor GLC als voor HPLC zijn tegenwoordig talrijke dergelijke chirale kolomvullingen commercieel verkrijgbaar.



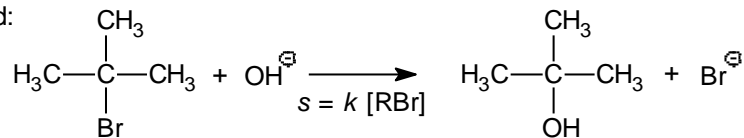
4.3. Reactiemechanismen

4.3.1. Substitutie, nucleofiel

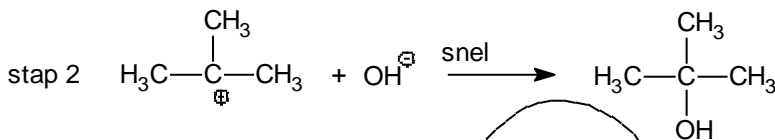
4.3.1.1. S_N1

- 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.

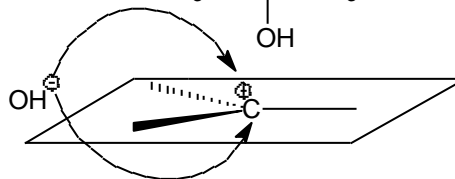
voorbeeld:



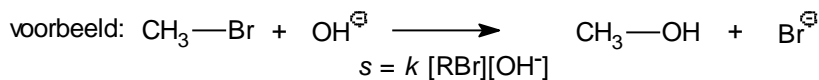
mechanisme:



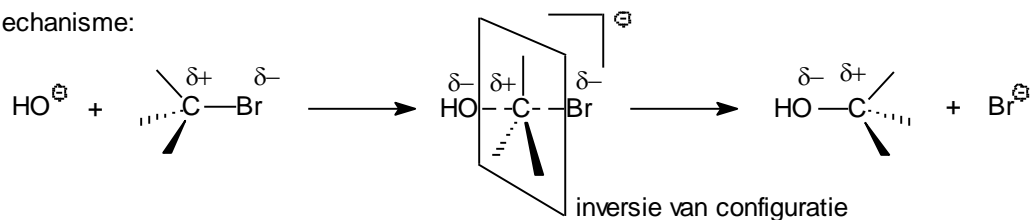
racemisatie door vlakke structuur



4.3.1.2. S_N2



mechanisme:



4.3.1.3. Competitie bij nucleofiele substitutie

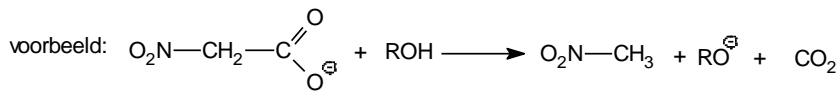
- karakteristieke koolstof is het koolstofatoom met de karakteristieke groep
- als de karakteristieke koolstof één, twee of drie alkyl/arylgroepen gebonden heeft, noemen we hem primair, secundair of tertiair
- bij S_N1 is stabilisatie van het carbokation door *elektronenstuwend* alkyl/arylgroepen heel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

4.3.1.4. Substitutie, elektrofiel

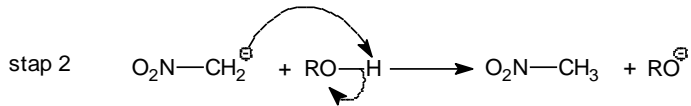
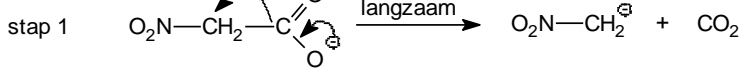
S_E1

- het aanvallende deeltje heeft een elektronentekort (Lewiszuur)

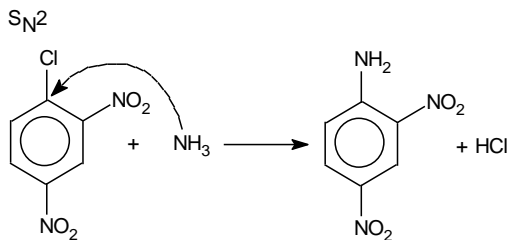
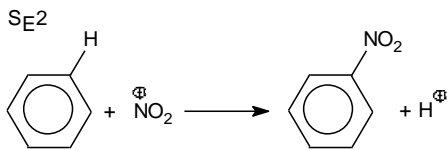
- de reactie is van de eerste orde; er is slechts een deeltje betrokken bij de langzaamste stap



mechanisme:

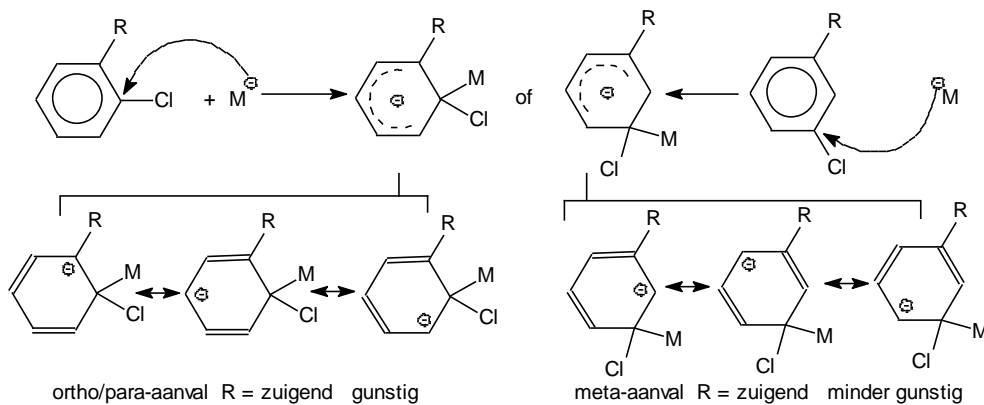


4.3.2. Substitutie bij aromaten, elektrofiel en nucleofiel

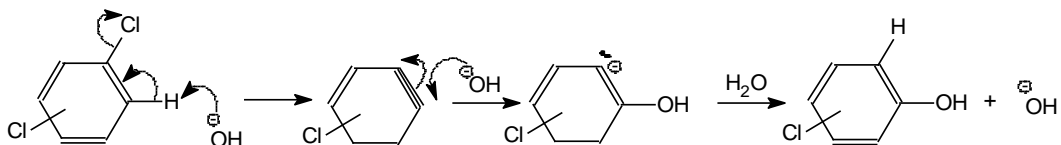


4.3.2.1. Oriëntatie bij $\text{S}_{\text{N}}2\text{Ar}$

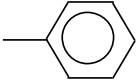
- te verklaren door te kijken naar de meest gunstige *overgangstoestand*



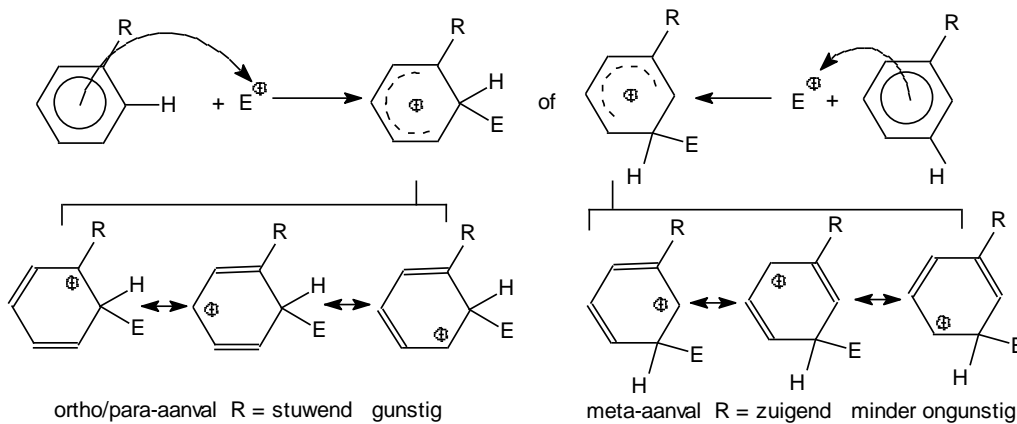
Het getoonde mechanisme verloopt via additie/eliminatie AE. Dit komt voor bij elektronenzuigende substituenten. Een tweede mechanisme via eliminatie/additie EA heeft benzyn (dehydrobenzeen) als intermediair



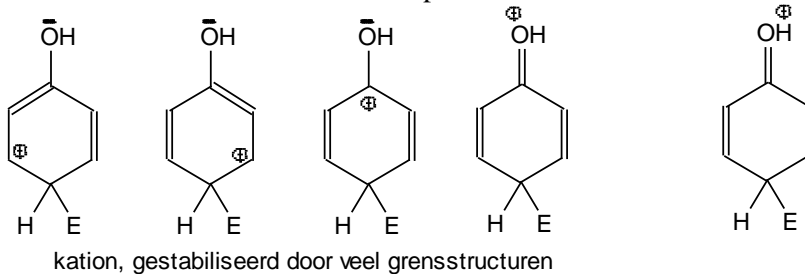
4.3.2.2. Oriëntatie bij S_E2Ar

—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 stuwings van —NH₂, —NHR, —NR₂, —OH en —OR kan worden verklaard door *mesomere* effecten: het niet-bindend elektronenpaar kan meedoen

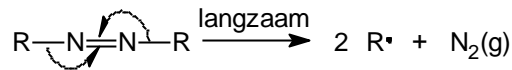


- de OH-groep zelf is inductief zuigend (zuurstof is elektronegatiever dan koolstof), maar het mesomere effect is veel belangrijker
- hetzelfde effect zorgt ervoor dat halogenen toch ortho/pararichters zijn, ondanks de grote elektronegativiteit.

4.3.3. Substitutie, radicaal

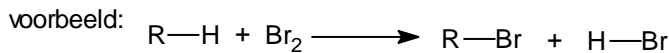
- radicaalreactie wordt ook wel homolytische reactie genoemd
- wordt algemeen gevonden bij *azo-* of *peroxide*verbindingen die onder invloed van temperatuur of van een reductor ontleden

S_R1

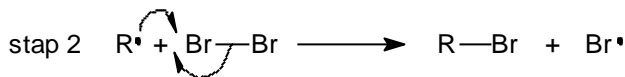
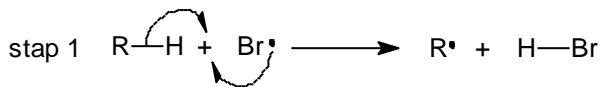


S_R2

halogenering onder invloed van licht



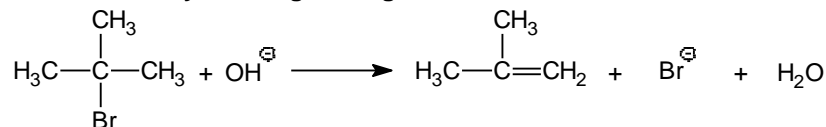
mechanisme:



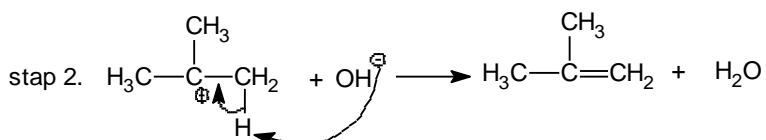
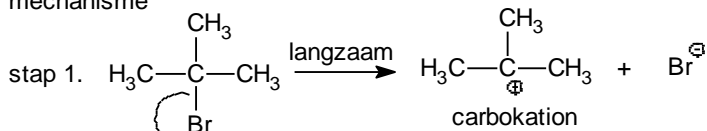
4.3.4. Eliminatie

E1

voorbeeld: dehydrohalogenering



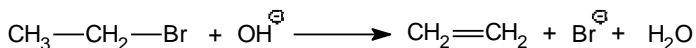
mechanisme



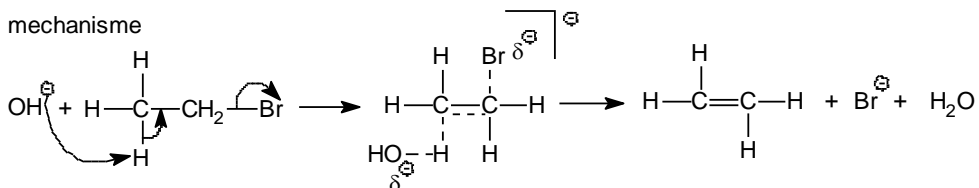
- vergelijk S_N1 mechanisme
- belangrijk is de stabiliteit van het carbokation: 3° > 2° > 1° koolstofaam

E₂

voorbeeld: dehydrohalogenering



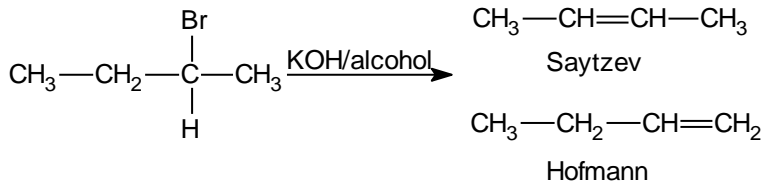
mechanisme



- vergelijk met S_N2 mechanisme.

4.3.4.1. 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.

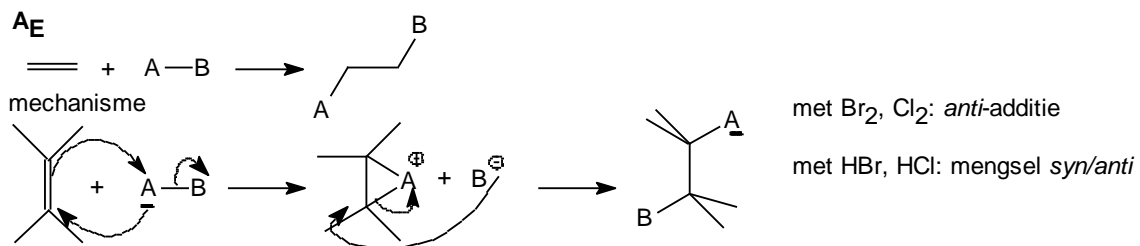


- de aard van de overgangstoestand is erg belangrijk

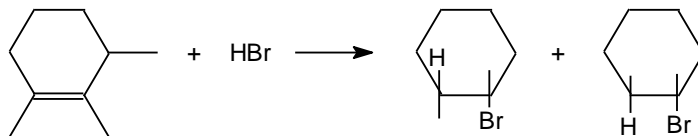
4.3.4.2. Stereochemie van de eliminatie

- E₁ niet stereospecifiek vanwege vlak intermediair
- E₂ wel stereospecifiek
- spiegelbeelden (enantiomeren/optische antipoden) leveren hetzelfde stereoisomeer
- diastereomeren leveren verschillende stereoisomeren

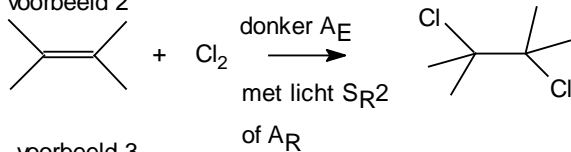
4.3.5. Additie, elektrofiel en radicaal



voorbeeld 1

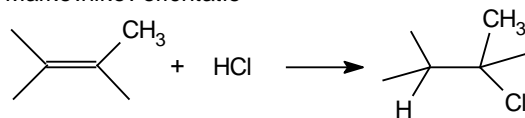


voorbeeld 2



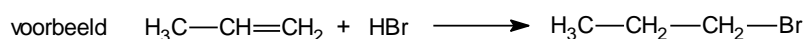
voorbeeld 3

Markovnikov-oriëntatie

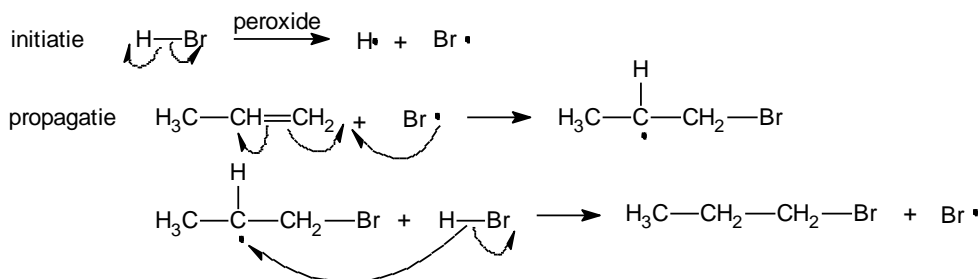


- Markovnikov: proton addeert aan de koolstof met de meeste protonen.
- anti-Markovnikov: komt voor in speciale gevallen, zoals bij de additie van HCl in aanwezigheid van peroxides.

A_R radicaal-ketting additie



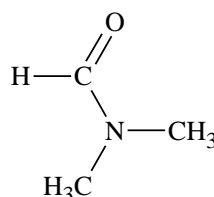
mechanisme



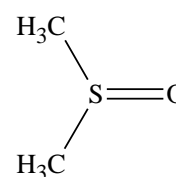
4.3.6. Vuistregels

- S_N1: chirale C-atomen geven racemisatie
- S_N2: chirale C-atomen geven inversie van configuratie
- E1: niet stereospecifiek
- E2: wel stereospecifiek; anti-eliminatie
- E1/E2: Saytzev Hofmann
leaving group: I, Br, Cl F, N⁺Me₃, S⁺Me₂
- E1 vs S_N1: - alleen bij tertiaire C-atomen
- karakter van de 'leaving group' is niet van belang voor de productverhouding E1/S_N1
- nucleofiliciteit versus basiciteit belangrijk: vb. H₂O:
zwakke base, goed nucleofiel ⇒ S_N1
- OH⁻: sterke base, goed nucleofiel ⇒ E1 wint!
CN⁻ en RS⁻ zijn zwakke basen, goede nucleofielen
- oplosmiddel meestal niet belangrijk
uitzondering: polair, niet-nucleofiel oplosmiddel ⇒ E1
vb. DMF en DMSO (hiernaast)
- E2 vs S_N2: - alleen bij primaire C-atomen
- karakter 'leaving group' belangrijk:
TsO⁻, BsO⁻, MsO⁻, TfO⁻: vrijwel uitsluitend S_N2
N⁺Me₃, S⁺Me₂: vrijwel uitsluitend E2
I, Br, Cl, F: E2 en S_N2 mogelijk
- karakter nucleofiel/base belangrijk
zwakke basen: CN⁻, RS⁻, NH₃, H₂O ⇒ S_N2
S_N2 in polair oplosmiddel (H₂O)
sterke basen: OH⁻, RO⁻
E₂ in alcohol en apolaire oplosmiddelen
- E1 vs E2: - vooral bij secundaire C-atomen
- E2 vs S_N2 - over het algemeen mengsels van producten behalve:
[base] hoog; alcohol en apolaire oplosmiddelen ⇒ E2
[nucleofiel] laag; polair oplosmiddel (H₂O) ⇒ S_N1
- A_E Br₂, Cl₂ *anti*-additie
HBr, HCl mengsel *syn/anti*; Markovnikov oriëntatie
BH₃ *syn*-additie; anti-Markovnikovoriëntatie
- A_R anti-Markovnikovoriëntatie

dimethylformamide

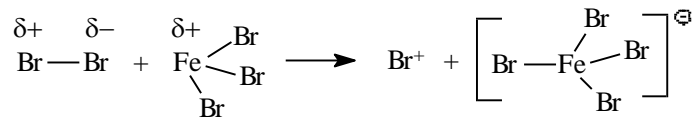


dimethylsulfoxide

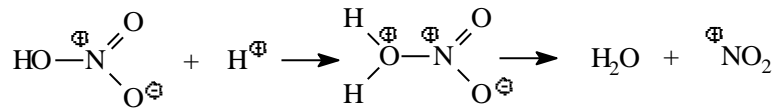


4.3.7. Hoe maak je elektrofielen geschikt voor S_E2?

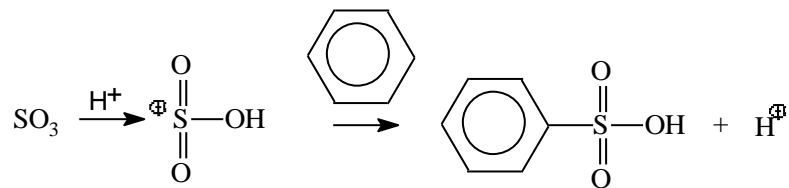
- Halogenering: Br₂ en Cl₂ worden geactiveerd met FeBr₃ en FeCl₃



- Nitriering: HNO₃ wordt reactiever door H₂SO₄

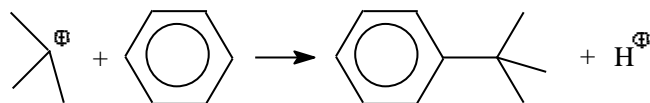
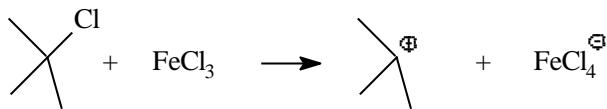


- Sulfonering: SO₃ activeren met H₂SO₄

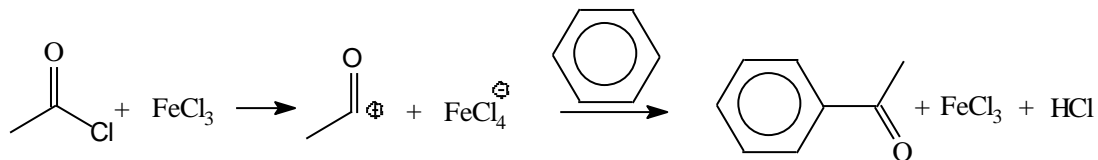



Friedel-Craftsreactie

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



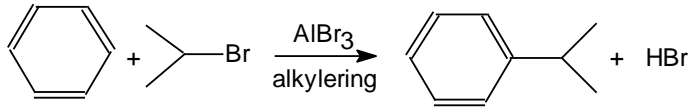
- Acylering. Dezelfde methode is te gebruiken voor zuurhalogeniden



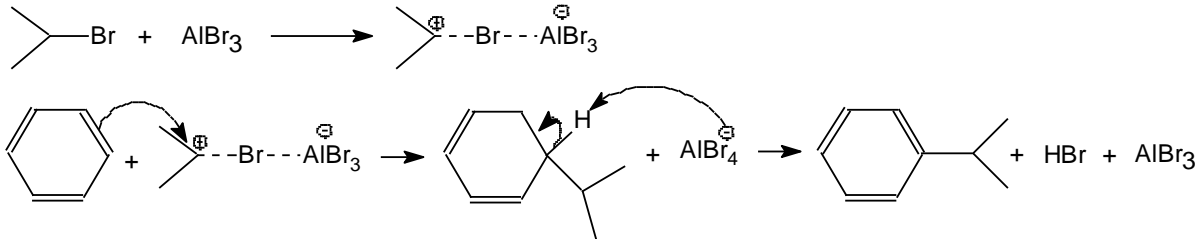
(Puzzel: Hoe maak je  uit toluen?)

4.4. Reacties, concreet

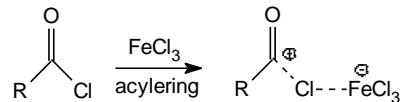
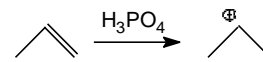
4.4.1. Friedel-Crafts alkylering/acylering



mechanisme



- als katalysator wordt een Lewiszuur gebruikt: AlBr_3 , FeCl_3 of H_3PO_4
- alkylering met halogeenalkaan; acylering met een carbochloride
- een aromaat kan op twee verschillende manieren omgezet worden in een alkylaromaat.

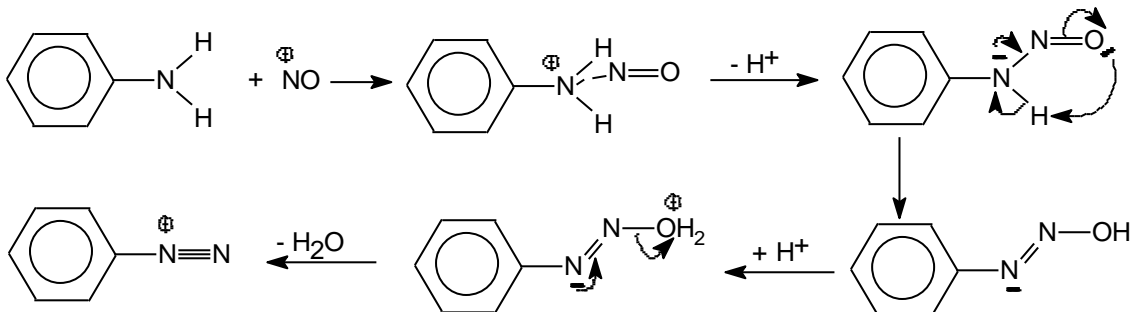
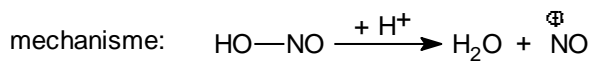
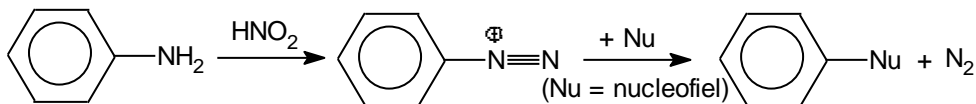


- 1) aromaat $\xrightarrow{\text{alkylering}}$ alkylaromaat (rearrangement bij alkyl > ethyl)
- 2) aromaat $\xrightarrow{\text{acylering}}$ $\xrightarrow[\text{Wolff-Kishner}]{\text{Clemmenson}}$ alkylaromaat (zonder rearrangement)

Reducties

Clemmensenreductie van aldehyden en ketonen met zinkamalgam en geconcentreerd HCl
 Wolff-Kishnerreductie: condensatie van hydrazine met aldehyden en ketonen levert hydrazonen.
 Deze ontleden onder invloed van base bij hogere temperatuur tot koolwaterstoffen en stikstof.

4.4.2. Diazotering

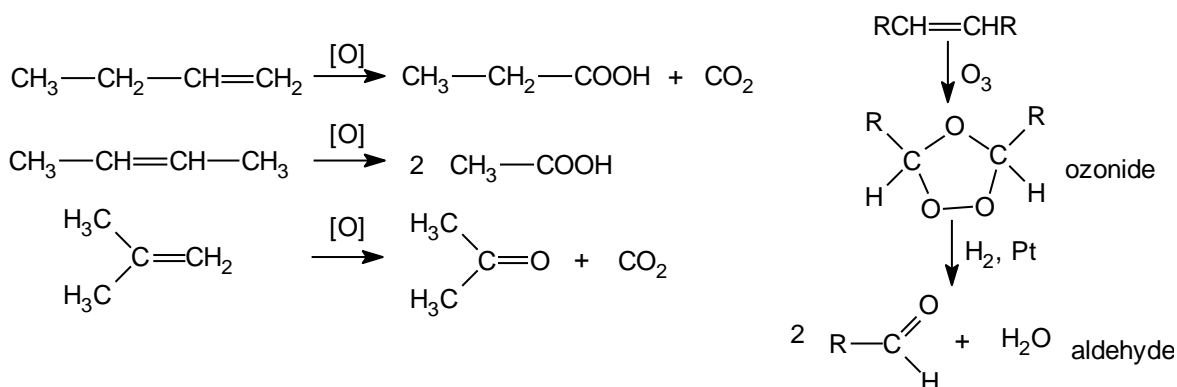


- belang: $\text{ArH} \longrightarrow \text{ArNO}_2 \longrightarrow \text{ArNH}_2 \longrightarrow \text{ArN}_2^+ \longrightarrow \text{ArNu}$
- Nu = F, Cl, Br, I, CN (COOH), OH, H
- of: Ar, NO₂, OR, SH, SR, NCS, NCO, PO₃H₂, AsO₃H₂, SbO₃H₂

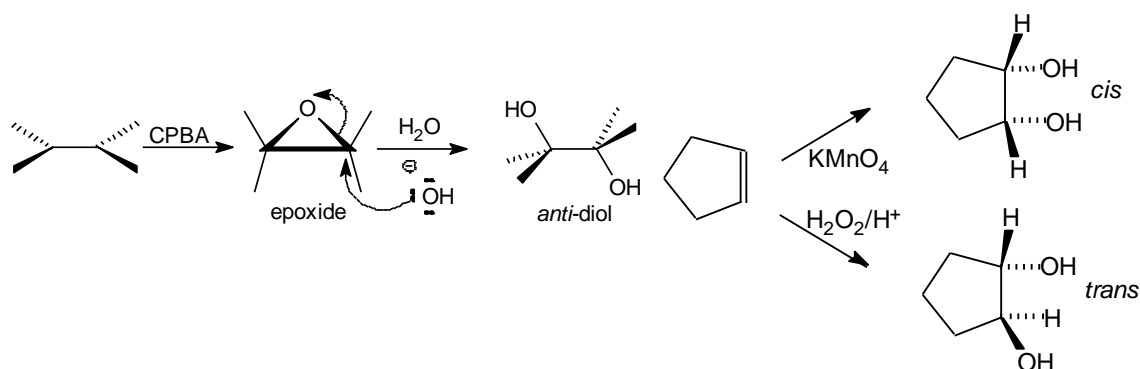
4.4.3. Oxidatie van alkenen

Alkenen kunnen gemakkelijk worden geoxideerd. Afhankelijk van waar de dubbele binding zich in het molecuul bevindt en afhankelijk van de substitutiegraad aan de dubbele binding kunnen ketonen, carbonzuren en/of CO₂ gevormd worden.

- Chromtrioxide is een oxidatiereagens dat een alkeen direct door oxideert tot de hoogst mogelijke oxidatiegraad (figuur 55).
- Oxidatie met kaliumpermanganaat resulteert in de vorming van diolen, tenzij een eindstandige dubbele binding geoxideerd wordt (figuur 56).
- Ozon (O₃) reageert met een dubbele binding en vormt een zogenaamd ozonide. Reductie van het ozonide met H₂ leidt tot de vorming van aldehyden, terwijl na oxidatieve opwerking van het ozonide met waterstofperoxide of met zink/azijnzuur ketonen en/of carbonzuren geïsoleerd worden. Ozonolyse is een zeer milde oxidatiemethode. Ook is ozonolyse zeer geschikt om de positie van een dubbele binding in een alkeen te lokaliseren (figuur 55).



figuur 55 Oxidaties met chromtrioxide en met ozon



figuur 56 Oxidatie met MnO₄⁻ en H₂O₂

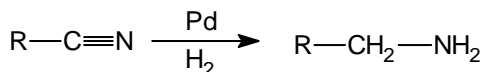
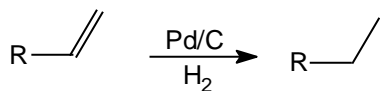
figuur 57 Oxidatie met CPBA

Vele andere oxidatiemiddelen reageren met alkenen onder milde omstandigheden. Het uiteindelijke resultaat lijkt op een additie van waterstofperoxide (HO—OH) aan een dubbele binding. Belangrijke oxidatiemiddelen zijn het permanganaation en osmiumtetraoxide. Voor beide reagentia is de eerste reactiestap identiek: een *syn*-cycloadditie aan de dubbele binding. Beide reagentia geven *cis*-dihydroxyderivaten (diolen), figuur 56.

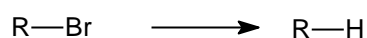
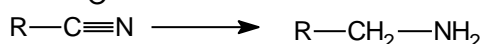
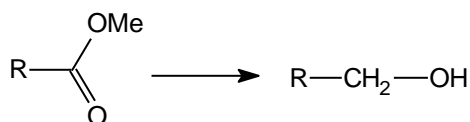
De reactie van alkenen met perzuren zoals waterstofperoxide (H₂O₂) of 3-chloorperbenzeencarbonzuur (CPBA / MCPBA) levert in eerste instantie stabiele epoxiden, figuur 57. De aanwezigheid van zuur/water of base/water leidt echter tot een opensplitsen van de epoxide-ring volgens een anti-mechanisme. Het inkomende water of OH⁻ deeltje valt aan van de sterisch minst gehinderde kant. Cyclopenteen geeft dus na behandeling met MnO₄⁻ *cis*-1,2-cyclopentaandiol, terwijl reactie van cyclopenteen met H₂O₂ in zuur milieu *trans*-1,2-cyclopentaandiol geeft.

4.4.4. Reducties

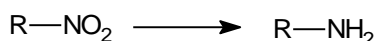
- met H₂



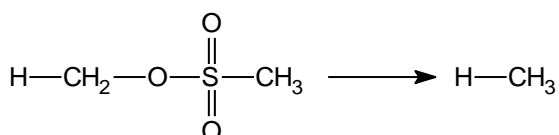
- met LiAlH₄, NaBH₄



- met Zn, Sn + H⁺



- met Li in NH₃



4.4.5. Reacties van carbonylverbindingen

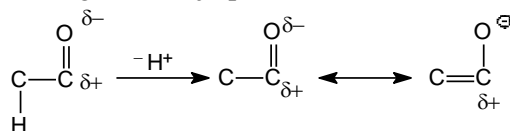
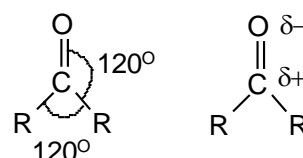
De carbonylgroep C=O komt in heel veel verschillende soorten organische verbindingen voor. Deze structuureenheid is een wezenlijk onderdeel van bijvoorbeeld aldehyden, ketonen, carboxuren, esters, zuurchloriden, amides, lactonen, anhydriden enz.

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 AlCl₃. Het positief

geladen koolstofatoom zal reacties aangaan met nucleofielen zoals OH⁻, R⁻ en NH₃. 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 carbaanion.



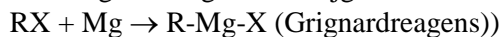
4.4.6. Nucleofiele addities

4.4.6.1. Grignardreacties

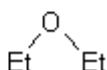
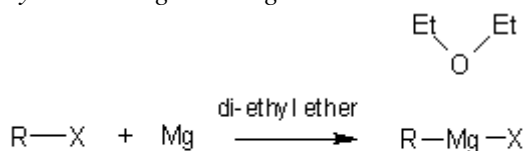
Met een grignardreactie kan men een carbonyl (C = O) omzetten in een alcohol. Daartoe zal eerst een grignardreagens gemaakt moeten worden. Hierna kan men met de daadwerkelijke omzetting beginnen.

De Grignardreactie kan op een aantal verschillende verbindingen met een C = O groep toegepast worden. Denk hierbij aan een aldehyde, keton, epoxide en een ester. Hieronder staan alle mechanismen (eigenlijk komt het steeds op hetzelfde neer, maar voor de volledigheid worden ze toch maar vermeldt).

Het Grignardreagens verkrijgt men door reactie van halogeenaalkaan met magnesium.

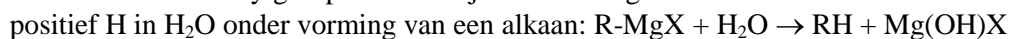


Synthese Grignardreagens

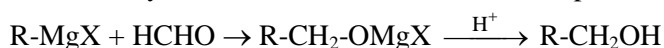


Door de binding van magnesium wordt de alkylgroep van elektrofiel een nucleofiel.

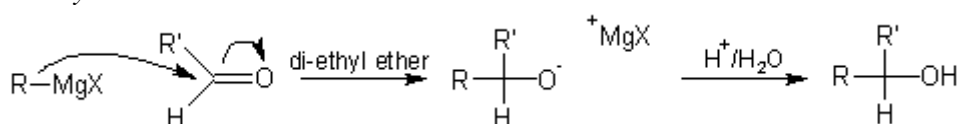
Deze nucleofiele alkylgroep kan dan bijvoorbeeld reageren met:



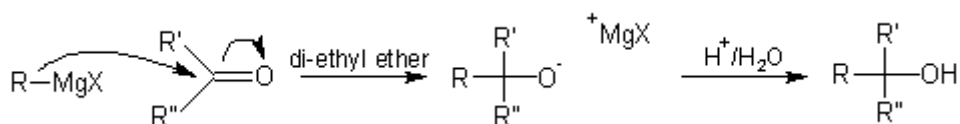
C in carbonyl HCHO, RCHO of RCOR' tot een primaire, secundaire of tertiaire alcohol, bijv:



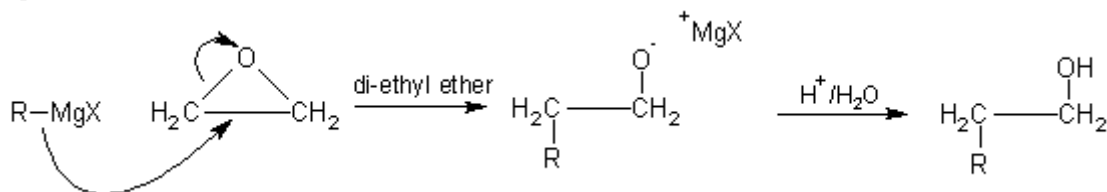
Aldehyd



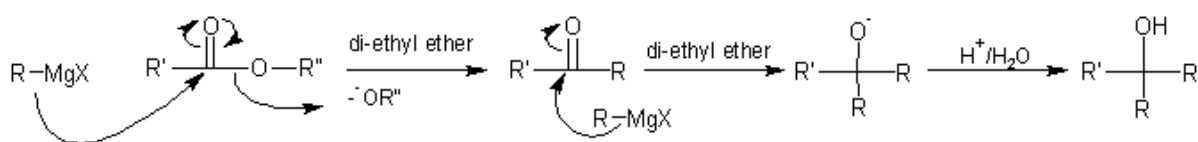
Keton



Epoxide

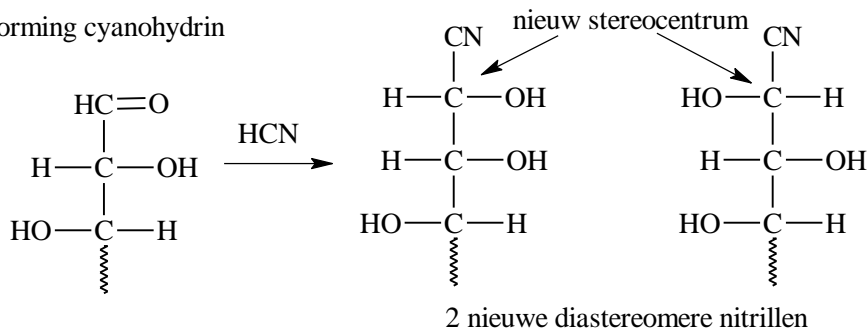


Ester

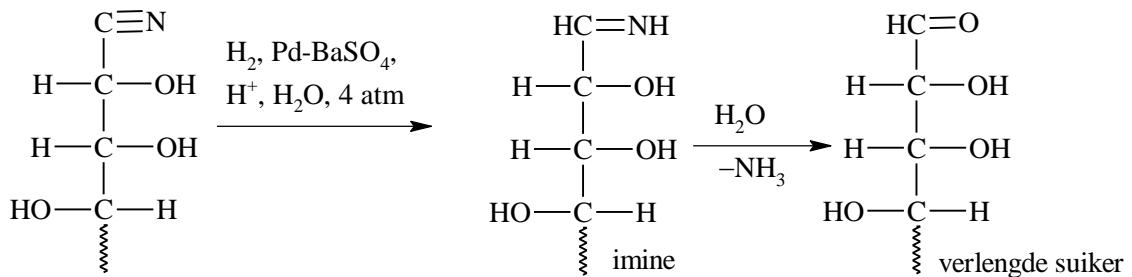


4.4.6.2. Kiliani-Fischersynthese

stap 1 vorming cyanohydrin



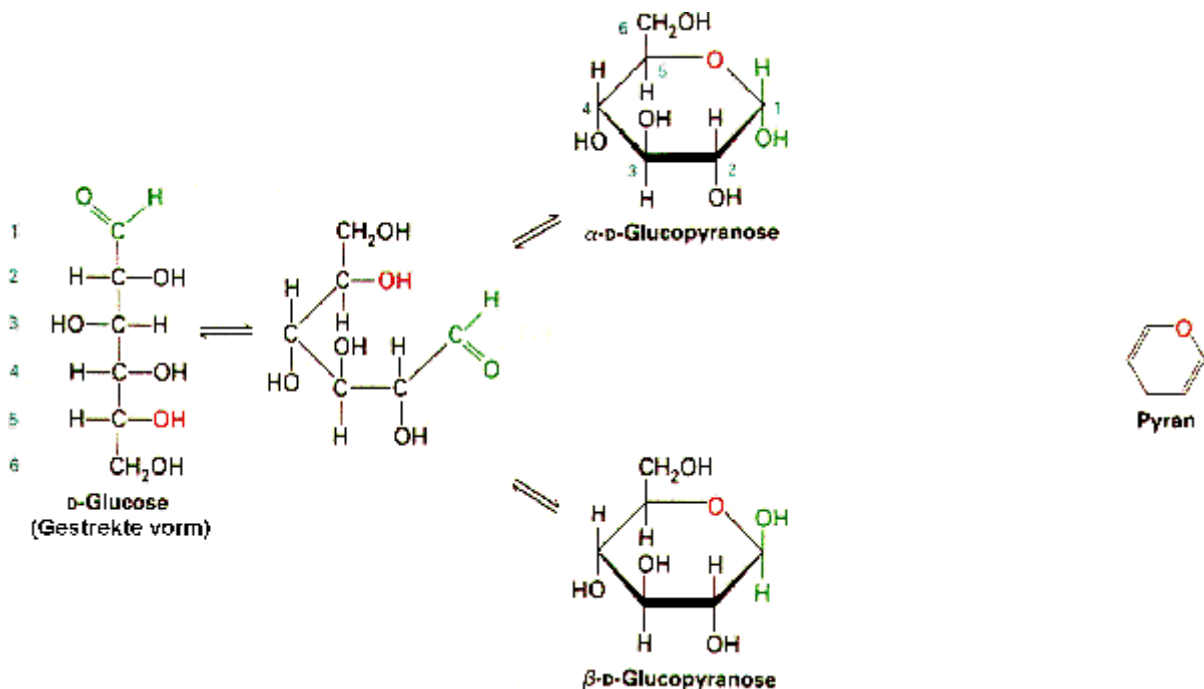
stap 2 reductie en hydrolyse (er is maar een diastereomeer gegeven)



4.4.6.3. Vorming hemiacetaal

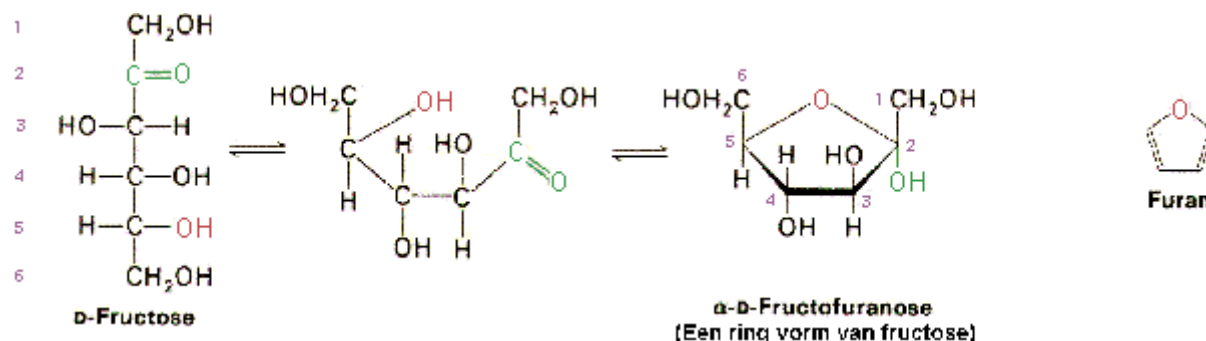
De vorm waarin glucose en fructose voorkomen in een oplossing is niet de gestrekte vorm, maar een ringvormige vorm.

Bij glucose reageert de aldehydgroep op het C-1 atoom met de hydroxylgroep op C-5 tot een ringvorm. Deze ringvorm wordt een pyranose genoemd omdat het lijkt op pyran.



Door het vormen van deze ring ontstaat er een asymmetrisch koolstofatoom op koolstofatoom 1, zodat er weer twee vormen mogelijk zijn. Deze twee vormen worden α - en β -D-glucopyranose genoemd. Reactie van de aldehydgroep op C-1 met de hydroxylgroep op C-4 levert een 5-ring die lijkt op furan; ook hier weer ontstaat een extra asymmetrisch koolstof, Deze twee vormen worden α - en β -D-glucofuranose genoemd (bij glucose is het pyranose stabiel dan het furanose).

Ketosen vormen ook een ringvorm. De ketogroep op C-2 reageert met de hydroxylgroep op C-5 tot een ringvorm: fructofuranose.



4.4.7. Dehydratatie van alkanolen

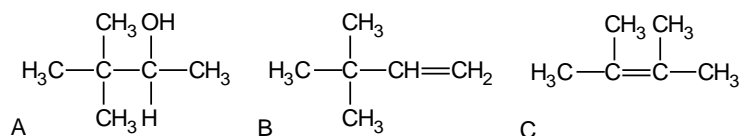
Zuren protoneren de alcoholgroep, waarna water wordt afgesplitst. De snelheid van waterafplitsing neemt toe van primaire alcohol naar tertiaire alcohol, omdat een stabielere carbokation gevormd wordt.

Tabel 6 Stabiliteit carbokation en snelheid dehydratatie

snelheid van waterafplitsing \rightarrow
 stabiliteit van het gevormde carbokation

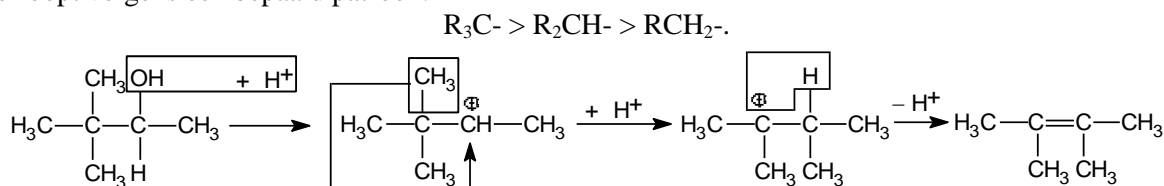
primaire OH < secundaire OH < tertiaire OH
 $RCH_2-OH < R_2CH-OH < R_3C-OH$

Als een alkanol onder invloed van een zuur water heeft afgesplitst, dan blijft een primaire, secundaire of tertiaire carbokation over. Van deze carbokationen is de stabiliteit verschillend (Tabel 6). 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.

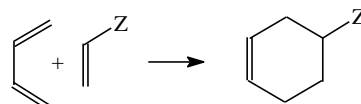
Bij behandeling van 3,3-dimethyl-2-butanol (A) met zuur wordt geen 3,3-dimethyl-2-buteen (B), maar 2,3-dimethyl-2-buteen (C) gevormd. De vorming van dit product kan alleen verklaard worden door aan te nemen dat er in het secundaire carbokation dat ontstaan is na afsplitsing van water een methylgroep 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, Cl_2 , Br_2 , HOCl, etc. gaat op deze manier.

4.4.8. Diels-Alderreactie

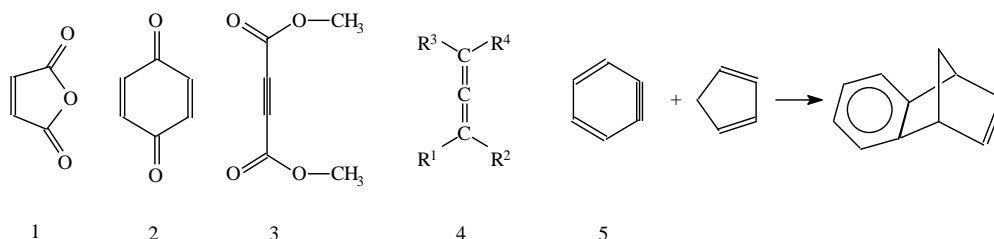
Deze reactie werd voor het eerst in 1928 beschreven door twee Duitse chemici: O. Diels en K. Alder. In de DA-reactie addeert een dubbele binding 1,4 aan een geconjugeerd diëen (de DA-reactie behoort tot de zogenaamde



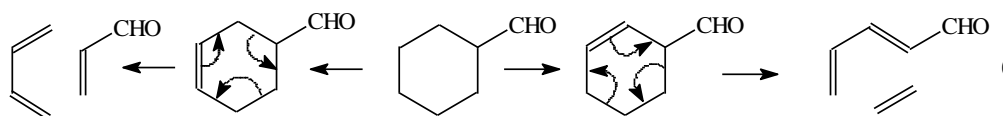
[2+4] cycloadditie reacties), d.w.z. dat 2 elektronen van het alkeen en 4 elektronen van het alkadiëen aan de reactie deelnemen.

Het alkeen wordt *diënofiel* genoemd. De DA-reactie op zich gaat snel en gemakkelijk vooral als de groep $Z \neq H$, en een elektronenzuigende groep is, zoals NO_2 , COOR , CN etc. De reden hiervoor behandelen we niet, maar de polariseerbaarheid van de π -binding is hierbij een belangrijke factor. De DA-reactie is onderwerp van veel en intensief onderzoek. Onderzoekers hebben de meest inventieve alkenen en alkadiënen in elkaar geknutseld om de invloed van substituenten op de snelheid van de reactie te bestuderen.

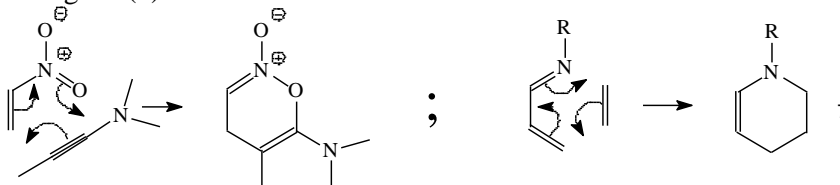
Onder de meest reactieve diënofielen zijn maleïnezuuranhydride (1), benzochinon (2), maar ook alkynen, zoals dimethylbutyndioaat (3). Ook allenen (4) en benzynderivaten (5) zijn diënofielen. Deze verbindingen zijn thermisch instabiel en door middel van een [2+4] cycloadditie kan hun aanwezigheid in een reactie mengsel aangetoond worden.



Om terug te redeneren van product naar uitgangsstof is het altijd gemakkelijk om de ‘pijltjes’ terug te tekenen, te beginnen bij de geïsoleerde dubbele binding in de ring. Dubbele bindingen zijn gemakkelijk te hydrogeneren met waterstof. In 6-ringen, mogelijk gevormd via een [2+4] cycloadditie, waar geen dubbele binding aanwezig is, kun je er een denken. Terug redeneren leidt misschien tot een eenvoudig alkeen en alkadiëen (6).



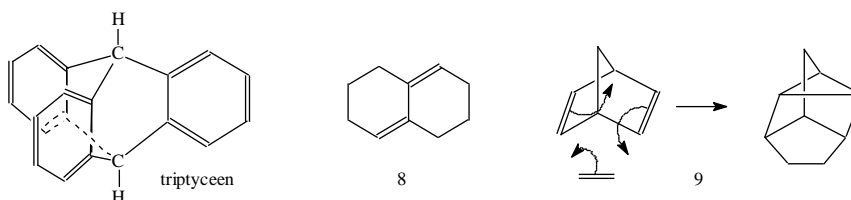
Naast de $\text{C}=\text{C}$ -binding zijn ook $-\text{C}\equiv\text{N}$, $-\text{N}=\text{C}-$, $-\text{N}=\text{N}$, $\text{O}=\text{N}-$ en $-\text{C}=\text{O}$ groepen in staat een [2+4] cycloadditie te ondergaan (7).



Aromaten en heteroaromaten geven ook [2+4] cycloadditie. Anthraceen ondergaat een DA-reactie met bijv. benzyne (5), uit het reactie mengsel kan het propellaan triptyceen geïsoleerd worden.

De DA-reactie verloopt niet als de dubbele bindingen star in een trans positie gehouden worden, zoals in verbinding 8.

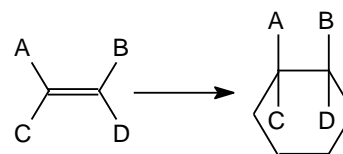
Een DA-reactie kan wel optreden als de dubbele bindingen niet geconjugeerd, maar geometrisch wel goed liggen zoals in voorbeeld 9.



4.4.8.1. Stereochemische aspecten in de [2+4] cycloadditie reactie

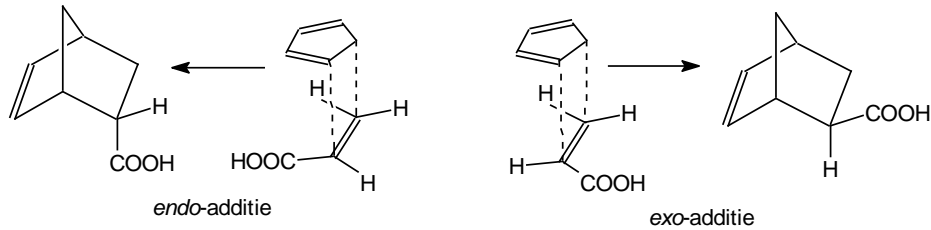
Bij het gebruik van asymmetrische diënen en diënofielen is het resultaat van de [2+4] cycloadditie een scala aan cycloadducten, alleen verschillend in stereochemie.

- De additie van een diënofiel is meestal *syn*, d.w.z. dat groepen die

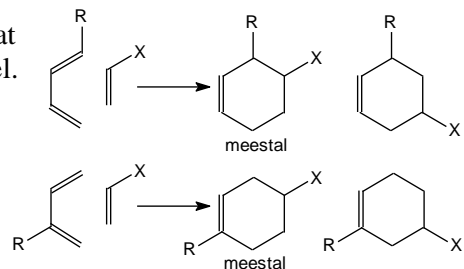


cis zaten in het alkeen dat ook blijven in de cyclohexeen ring.

- 1,4-digesubstitueerde diënen zijn minder goed onderzocht maar ook hier vindt overwegend een *syn*-additie plaats.
- Reactie van etheen met *trans,trans*-difenylobutadieen geeft *cis*-1,4-difenylocyclohexa-2-een.
- Het dieen moet een *cis*oide structuur hebben of kunnen aannemen tijdens de reactie.
- Als het dieen cyclisch is en het diënofiel is asymmetrisch dan kan additie op 2 manieren optreden:
 - a: *endo*-toenadering: de grootste groep bevindt zich onder het dieen.
 - b: *exo*-toenadering: de grootste groep 'steekt weg in de ruimte'.

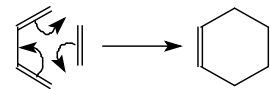


Over het algemeen is de additie *endo*. Ook kan het voorkomen dat een asymmetrisch dieen reageert met een asymmetrisch diënofiel. Meestal ontstaan dan 2 producten (stereo-isomeren daargelaten) waarvan er meestal een in overmaat gevormd wordt. 'Ortho' en 'para' producten zijn bevoordeeld boven 'meta' cycloadducten. Een laatste algemeen belangrijke opmerking. De Diels-Alderreactie is *omkeerbaar*.



4.4.8.2. Mechanisme

De Diels-Alder reactie is een zogenaamde *concerted* reactie. In de overgangstoestand zijn 6 reactie centra betrokken. De reactie gaat in één stap, alle elektronen bewegen tegelijk. In de literatuur is een hevige strijd gestreden omtrent dit mechanisme. Andere zijn voorgesteld. Doch het zojuist voorgestelde concerted mechanisme wordt het meest aangehangen.

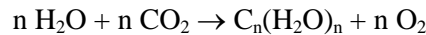


4.5. Suikers

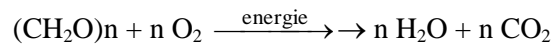
Koolhydraten vervullen belangrijke taken in het leven. Als eerste dient het als energie opslag, brandstof en metabolische intermediëren. Als tweede dient het in de structuur van DNA en RNA. Als laatste zijn veel suikers gekoppeld aan eiwitten en vetten, en vervult het een rol in herkenningprocessen.

Een omvangrijke groep moleculen wordt gevormd door de koolhydraten. Koolhydraten worden ook wel sachariden of suikers genoemd. De naam koolhydraat is afkomstig van de waarneming dat deze stoffen bij verhitten water (hudoor = water) verliezen en er koolstof overblijft. De algemene formule voor koolhydraten is: $C_n(H_2O)_n$.

Koolhydraten ontstaan in grote hoeveelheden in planten tijdens de fotosynthese (assimilatie). Hierbij ontstaat er een koolhydraat uit water en koolstofdioxide:



Bij deze reactie wordt zonne-energie opgenomen en op chemische wijze vastgelegd. Koolhydraten zijn dus energie rijk. De energie kan weer vrijkomen bij het omgekeerde proces: verbranding (dissimilatie). Al het dierlijk leven maakt gebruik van de verbranding van koolhydraten om energie te verkrijgen:



Een belangrijk koolhydraat is glucose. Glucose wordt verbrand (afgebroken) in de stofwisseling (glycolyse, citroenzuurcyclus). Glucose is altijd aanwezig in het bloed met een gemiddelde massaconcentratie van 0,8 g/L.

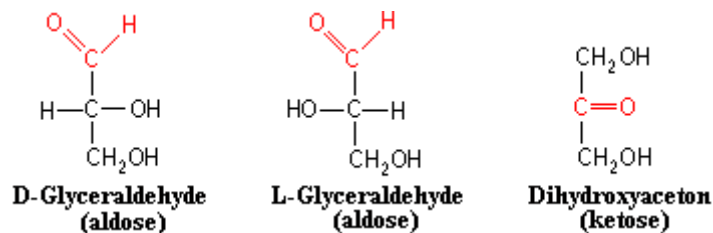
Koolhydraten worden op grond van molecuul grootte ingedeeld in drie groepen. De drie groepen zijn: Monosachariden (enkelvoudige suikers)
(o.a. glucose, fructose, ribose en galactose)

Disachariden (moleculen opgebouwd uit twee monosachariden)
(o.a. sacharose, maltose en lactose)

Polysachariden (macromoleculen bestaande uit lange ketens opgebouwd uit sachariden)
(o.a. cellulose, zetmeel en glycogeen)

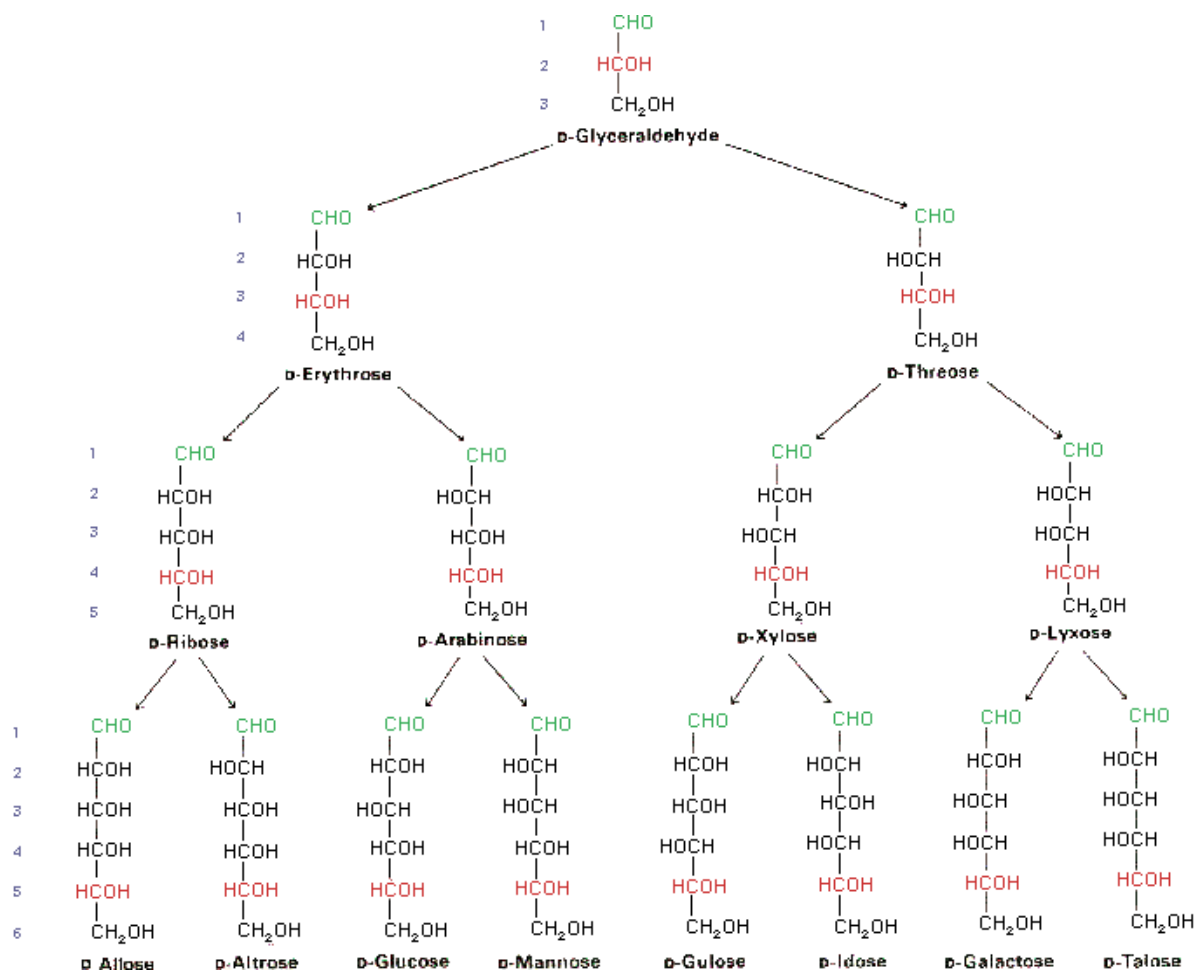
4.5.1. Monosachariden

Monosachariden zijn de simpelste koolhydraten. Deze zijn onder te verdelen in aldosen en ketosen. De formule voor monosachariden is $(CH_2O)_n$. De kleinste zijn, met $n = 3$, glyceraldehyd en dihydroxyaceton. Glyceraldehyd wordt een aldose genoemd omdat het een aldehydgroep bevat. Dihydroxyaceton wordt een ketose genoemd omdat het een ketogroep heeft.



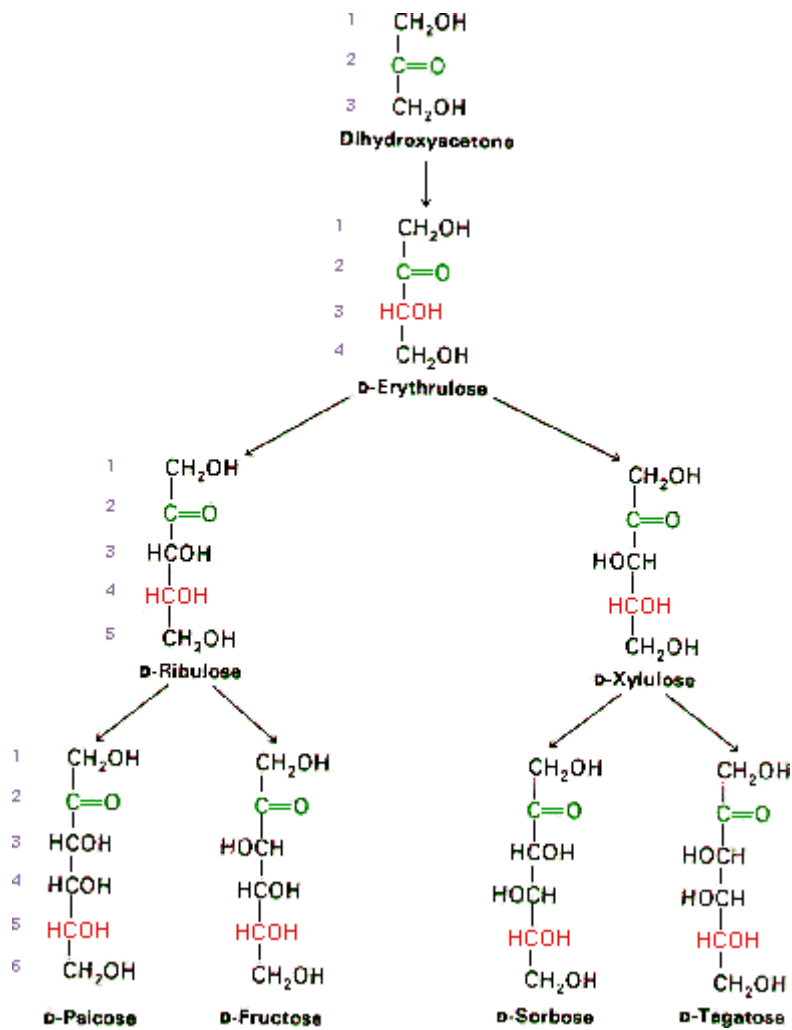
Glyceraldehyd heeft een asymmetrisch koolstof atoom, daarom zijn er twee verschillende vormen van mogelijk. Deze twee vormen worden aangegeven met D- en L-glyceraldehyd. De letters D en L verwijzen naar het asymmetrische koolstofatoom het verst van de aldehyd- of ketogroep af (hier dus een na de onderste). Er zijn voor aldose met drie koolstofatomen (triosen) twee verschillende vormen mogelijk. Voor aldose met vier koolstofatomen (tetrosen) zijn er vier verschillende mogelijk, omdat er dan twee asymmetrische koolstofatomen zijn. Aldose met vijf C-atomen (pentosen) zijn er acht verschillende en met zes C-atomen (hexosen) zijn er zestien verschillende.

Hieronder staan de verschillende aldosen weergegeven tot en met zes koolstofatomen. De aldehydgroep is weergegeven in het groen. Deze suikers hebben de D configuratie, aangegeven in het rood. Er is voor elk van deze aldose ook een L-vorm.



Bij ketosen zijn ook veel verschillende vormen te onderscheiden. Ketosen hebben ook D en L vormen, behalve dihydroxyaceton omdat deze geen asymmetrisch koolstofatoom heeft. Er zijn minder verschillende ketosen omdat ze een asymmetrisch koolstofatoom minder hebben.

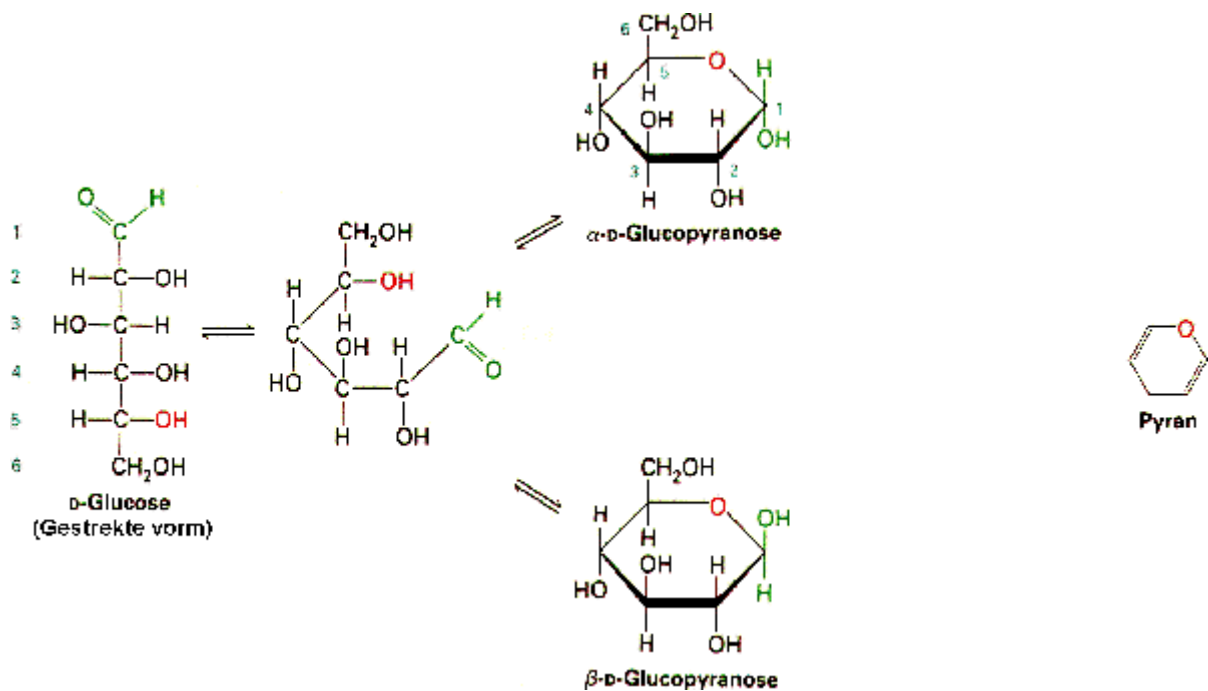
Hieronder staan de verschillende ketosen tot en met zes koolstofatomen afgebeeld. Het zijn ketosen omdat ze een keto groep bevatten (afgebeeld in groen). En de ketose hebben de D-configuratie (afgebeeld in het rood). Voor elk D-ketose is ook een L vorm.



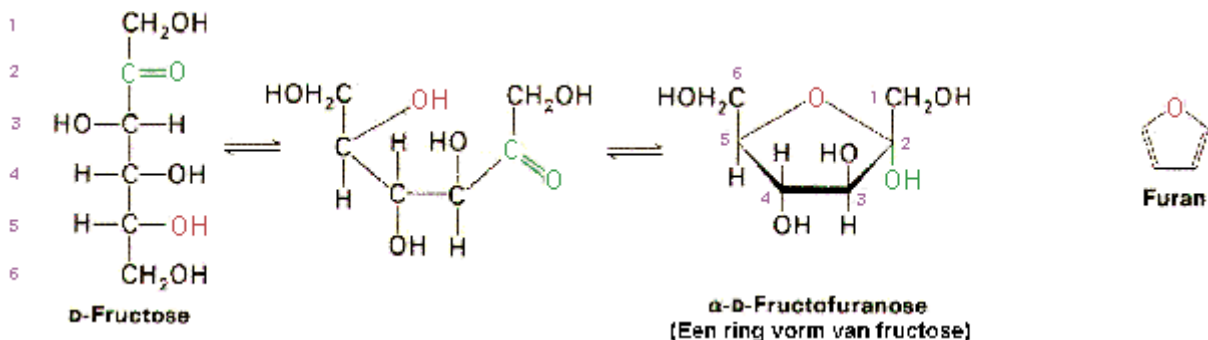
De belangrijkste en bekendste monosacchariden zijn glucose, fructose, galactose en ribose.

De vorm waarin glucose en fructose voorkomen in een oplossing zijn niet de tot nu toe voorgestelde gestrekte vormen, maar ze hebben een ringvormige structuur.

Bij glucose reageert de aldehydgroep op het C-1 atoom met de hydroxylgroep op C-5 tot een ringvorm. Deze ringvorm wordt een pyranose genoemd omdat het lijkt op pyran.



Door het vormen van deze ring ontstaat er een asymmetrisch koolstofatoom op koolstofatoom 1, zodat er weer twee vormen mogelijk zijn. Deze twee vormen worden α en β -D-glucopyranose genoemd. Ketosen vormen ook een ringvorm. De ketogroep op C-2 reageert met de hydroxylgroep op C-5 tot een ringvorm. Deze vijfring wordt een furanose genoemd omdat het op furan lijkt.

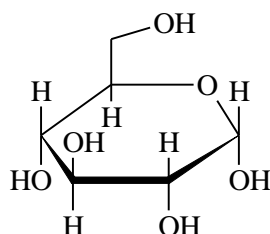


4.6. Overzicht van de verschillende soorten suikers

4.6.1. Monosachariden

4.6.1.1. Glucose

Glucose wordt ook wel druivensuiker of dextrose genoemd. Glucose is een suiker dat uit zes koolstof atomen bestaat. Deze koolstofatomen liggen in een ring. Dit geeft een asymmetrisch molecuul van vijf koolstof atomen in de ring en één koolstof atoom erbuiten.



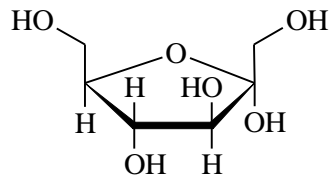
Glucose is de meest voorkomende koolhydraat en algemeen aanwezig in levende organisme. Het menselijke bloed bevat ongeveer 5 mmol L^{-1} . In geval van ziekte kan de glucosespiegel veranderd zijn. Glucose is ook een veel gemeten grootte in een ziekenhuis laboratorium.

Glucose wordt in de dunne darm opgenomen en wordt via de poortader naar de lever getransporteerd. De lever regelt het glucosegehalte in het bloed. Is er te veel glucose, dan wordt er glycogeen van gemaakt, en is er te weinig glucose in het bloed dan wordt dit glycogeen weer afgebroken tot glucose. Dit gebeurt allemaal in het glycogeenmetabolisme.

Glucose wordt gebruikt als brandstof, uit glucose wordt dus energie gehaald. Dit gebeurt in de stofwisselingsprocessen: glycolyse en citroenzuurcyclus.

4.6.1.2. Fructose

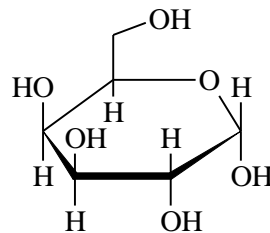
Fructose, ook wel vruchtensuiker genoemd, wordt veel gevonden in fruit en maakt deel uit van honing. Fructose smaakt minder zoet dan glucose. Fructose is een suiker dat uit zes koolstof atomen bestaat. Deze koolstofatomen liggen in een ring. Dit geeft een symmetrisch molecuul van vier koolstofatomen in de ring en twee koolstof atoom aan beide kanten van de ring.



Fructose wordt beduidend minder goed wordt opgenomen door de dunne darm.

4.6.1.3. Galactose

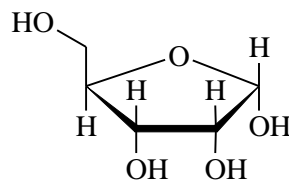
Galactose is ook een suiker met zes koolstof atomen maar met een iets andere structuur dan glucose.



Galactose wordt beter opgenomen in door de dunne darm (resorbeert beter). Galactose ontstaat in de dunne darm uit lactose (melksuiker) uit melk. Lactose is een disacharide dat bestaat uit glucose en galactose. Dit lactose wordt afgebroken door lactase, uit de darmsapkliertjes.

4.6.1.4. Ribose

Ribose is een suiker dat uit vijf koolstof atomen bestaat. Het lijkt op fructose waar een zijketen is afgehaald.



Ribose is een van de belangrijkste bouwstenen van grote moleculen. Ribose is onderdeel van de stoffen: AMP, ADP, ATP, cyclisch AMP en RNA. Ook in DNA is ribose ingebouwd, maar in dit geval een variant deoxyribose. Ribose kan gemaakt worden in het stofwisselingsproces, de pentosecyclus, in de vorm van ribose-5-fosfaat.

4.6.2. Disachariden

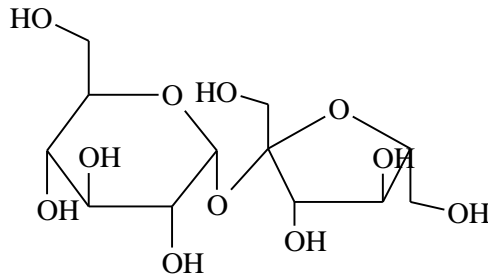
Wanneer twee cyclische monosachariden door middel van een glucosidebinding (acetaalbinding) gekoppeld worden ontstaat een disachariden. Een glucosidebinding ontstaat onder afsplitsing van water.

Disachariden komen veel voor in de natuur en vormen belangrijke componenten van voedingsmiddelen. Disachariden zijn ook belangrijk in het vormen van polysachariden en monosachariden.

De belangrijkste disachariden zijn: sacharose, maltose en lactose.

4.6.2.1. *Sacharose*

Sacharose wordt ook wel rietsuiker, bietsuiker of sucrose genoemd. De organisch chemische naam is α -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 2)- β -D-fructofuranoside. Dit disacharide is opgebouwd uit de monosachariden glucose en fructose.

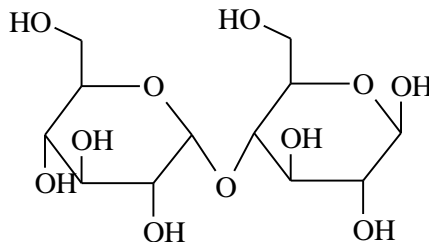


Tijdens de vertering wordt sacharose afgebroken door invertase tot glucose en fructose.

De bekende suiker uit het dagelijkse leven is sacharose, evenals basterdsuiker, poedersuiker, kandij en suikerstroop.

4.6.2.2. *Maltose*

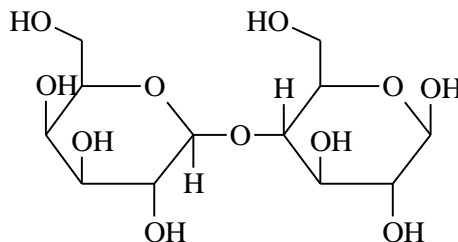
Maltose wordt ook wel moutsuiker genoemd. Dit disacharide is opgebouwd uit twee monosachariden glucose. Deze glucose eenheden zijn verbonden met een α -1,4-binding.



Het woord α , in de naam van de binding tussen de twee glucose eenheden, geeft aan dat de twee eenheden in een recht vlak liggen. De cijfers 1,4 betekenen dat de bindingen zich bevinden tussen de koolstofatomen 1 en 4.

4.6.2.3. *Lactose*

Lactose wordt ook wel melksuiker genoemd en komt voor in melk. De organisch chemische naam is β -D-galactopyranosyl-(1 \rightarrow 4)- α -D-glucopyranose. Lactose is opgebouwd uit de monosachariden galactose en glucose. De twee moleculen zijn verbonden via een β -1,4-binding.



De letter β , in de naam van de binding tussen de twee glucose eenheden, geeft aan dat de twee eenheden niet in een recht vlak liggen, ze liggen schuin op elkaar. De cijfers 1,4 betekenen dat de bindingen zich bevinden tussen het koolstofatoom 1 en koolstofatoom 4.

Lactose intolerantie

Lactose wordt in de spijsvertering afgebroken tot galactose en glucose door het enzym lactase. De meeste kinderen kunnen lactose afbreken in hun spijsvertering. In tegenstelling tot kinderen is er een grote groep volwassenen in de wereld die geen lactase kunnen produceren. Deze mensen zijn dan intolerant voor melk. Na het drinken van melk, hoopt lactose zich op in de lumen van de darm omdat

ze geen mechanisme hebben om dit disaccharide op te nemen. De symptomen bij lactose intolerantie zijn misselijkheid, kramp, pijn en diarree.

Lactose intolerantie is een genetische afwijking die meestal in de pubertijd of bij volwassenen tot uiting komt. Lactose intolerantie komt voor bij 3 % van Deense mensen, en bij Thaise mensen is het percentage 97 %. Er is met lactase behandelde melk verkrijgbaar voor lactose-intolerante mensen. Het vermogen van mensen om lactose ook tijdens de volwassenheid af te breken, schijnt zich te hebben ontwikkeld sinds de mensen rundvee gingen temmen. Dit was enkele duizenden jaren geleden.

4.6.3. Polysacchariden

Polymeren zijn biomoleculen opgebouwd uit eenheden waarin we de monosacchariden herkennen. Sommige polysacchariden zijn hydrolyseerbaar door middel van enzymen in de spijsvertering.

Hierdoor worden polysacchariden gesplitst in de monosacchariden.

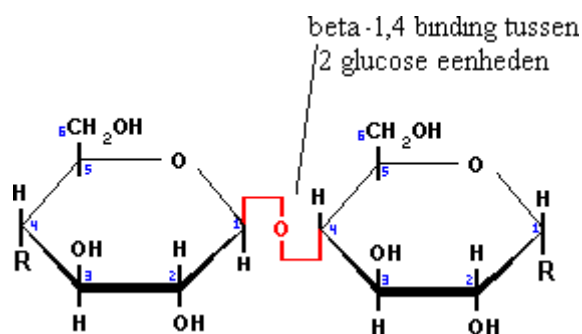
De belangrijkste polysacchariden zijn: cellulose, zetmeel en glycogeen.

4.6.3.1. Cellulose

Cellulose is een belangrijk 'constructiemateriaal' in planten. Cellulose wordt gewonnen uit plantaardig materiaal zoals bijvoorbeeld hoed, stro en de katoenplant.

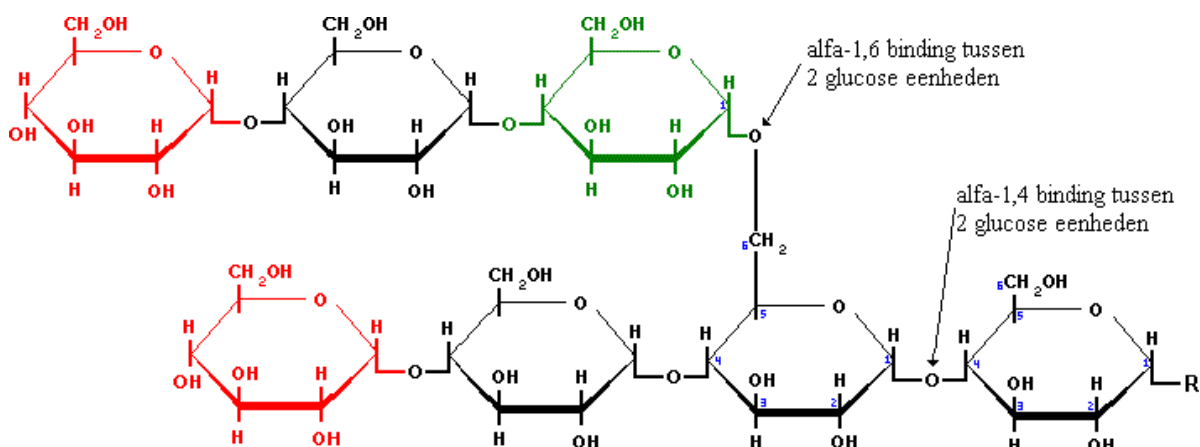
Natuurlijke textielvezels zoals linnen (vlas), katoen en viscose (kunstzijde) bestaan uit cellulose.

Evenals papier, karton, watten en cellofaan.



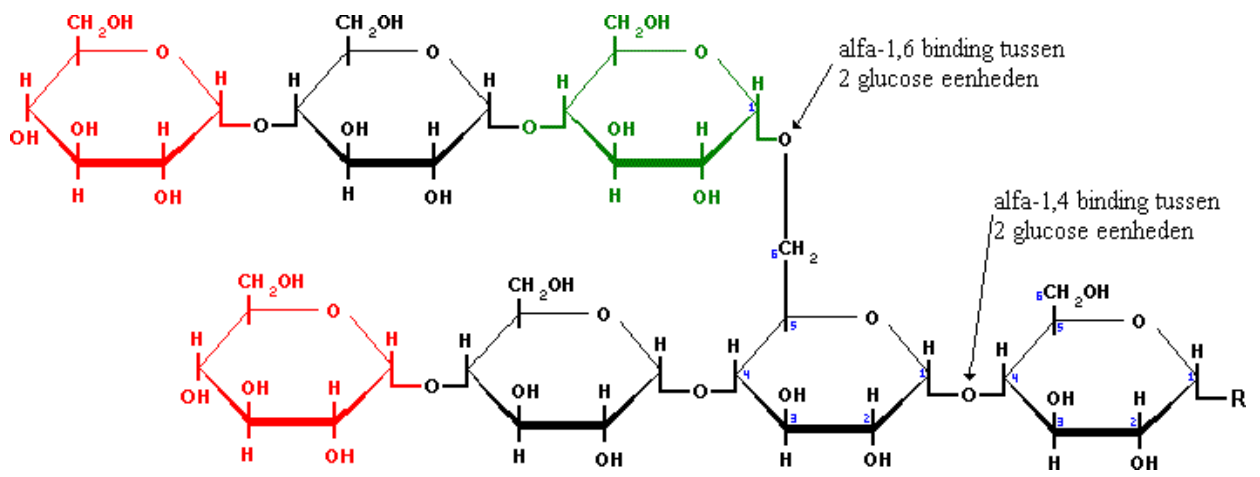
4.6.3.2. Zetmeel

Zetmeel dient als energieopslag in planten. Er zijn twee vormen van zetmeel. De niet vertakte vorm amylose. Hier zijn de glucose eenheden gekoppeld door α -1,4-bindingen. De tweede vorm is amylopectine. Bij deze vorm zijn er vertakkingen in de vorm van α -1,6-bindingen die eens op de dertig eenheden voor komen. Deze vorm lijkt op glycogeen, maar dan met minder α -1,6-vertakkingen.



4.6.3.3. Glycogeen

Glycogeen dient als energie opslag bij mensen. Het bestaat uit glucose eenheden die zijn verbonden met α -1,4-bindingen, met vertakkingen als α -1,6-bindingen. De 1,6-bindingen komen om de tien 1,4-bindingen.

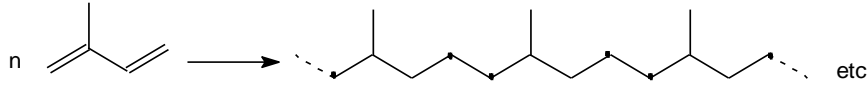
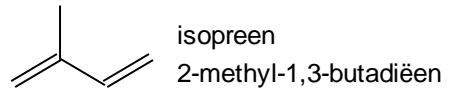


4.7. Isoprenen

4.7.1. Isopreenregel

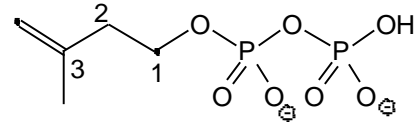
figuur 58 Isopreen

Formeel kan de structuur van terpenen, steroïden en andere natuurlijke stoffen verklaard worden door polymerisatie van isopreen, die in de regel kop-staartvolgorde vertoont



figuur 59 Koppeling van isoprenen leidt tot terpeen

In de biosynthese van deze stoffen in de plant is echter niet isopreen zelf de bouwsteen, maar het 5-koolstofatomen bevattende equivalent Δ^3 -isopentenylpyrofosfaat



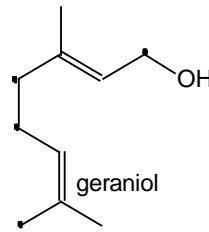
figuur 60 Isopentenylpyrofosfaat

4.7.2. Soorten terpenen

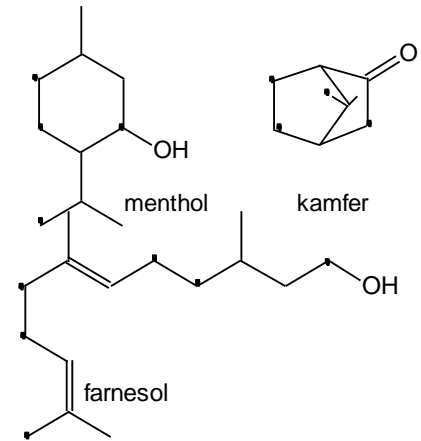
4.7.2.1. monoterpenen

- bestaan uit 2 isopreeneenheden
- soms treedt (via kationische intermediairen) ringsluiting op.

figuur 61 Enkele monoterpenen



geraniol



menthol

kamfer

farnesol

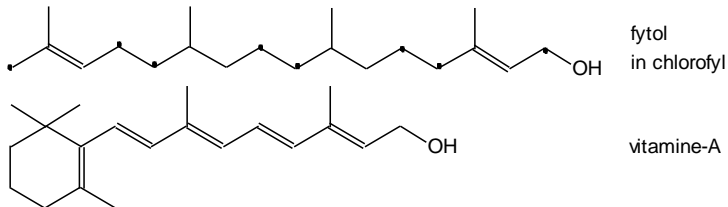
4.7.2.2. sesquiterpenen

3 isopreeneenheden

figuur 62 Farnesol is een sesquiterpeen

4.7.2.3. diterpenen

4 isopreeneenheden



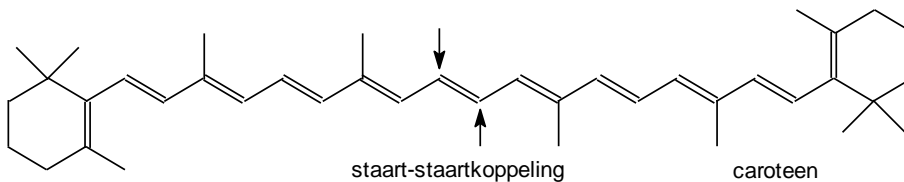
fytol
in chlorofyl

vitamine-A

figuur 63 Enkele diterpenen

4.7.2.4. tetraterpenen

8 isopreeneenheden

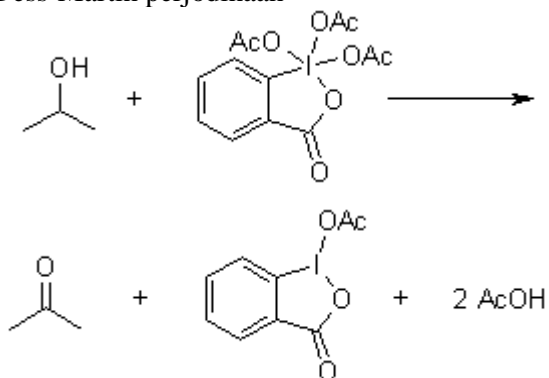


staart-staartkoppeling

caroteen

figuur 64 Caroteen is een tetraterpeen

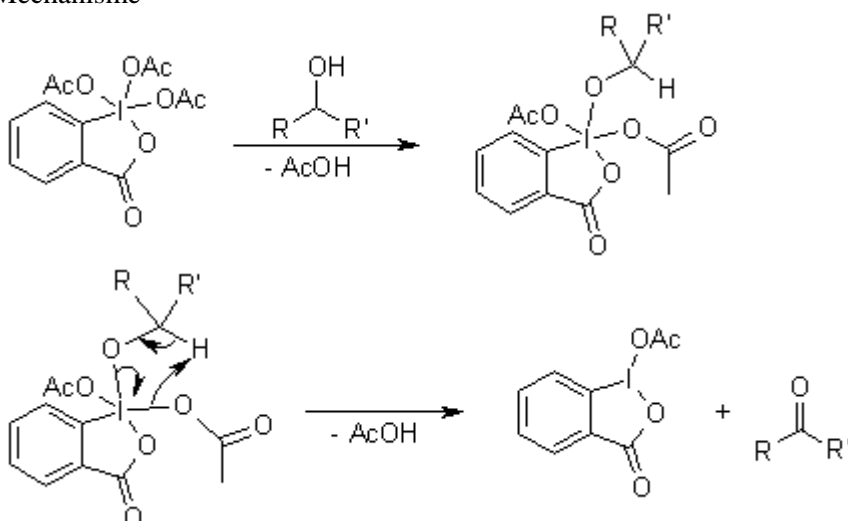
Dess-Martin perjodinaan



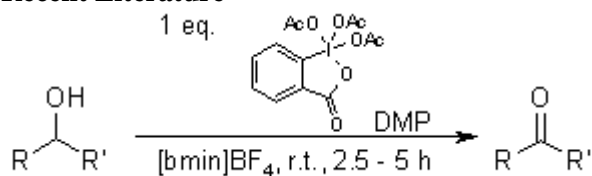
Dess-Martin perjodinaan (DMP), een hypervalente joodverbinding, kan alcoholen selectief en zeer mild oxideren tot aldehyden of ketonen.

Deze oxidatie wordt uitgevoerd in dichloormethaan of chloroform bij kamertemperatuur en verloopt gewoonlijk volledig in 0,5 - 2 uur. De producten kunnen door basische opwerking gemakkelijk gescheiden worden van de joodverbinding (bijproduct).

Mechanisme



Recent Literature



J. S. Yadav, B. V. S. Reddy, A. K. Basak, A. V. Narsaiah, *Tetrahedron*, **2004**, *60*, 2131-2135.

5.Instrumentele Analyse

5

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

5.1. Instrumentele analyse

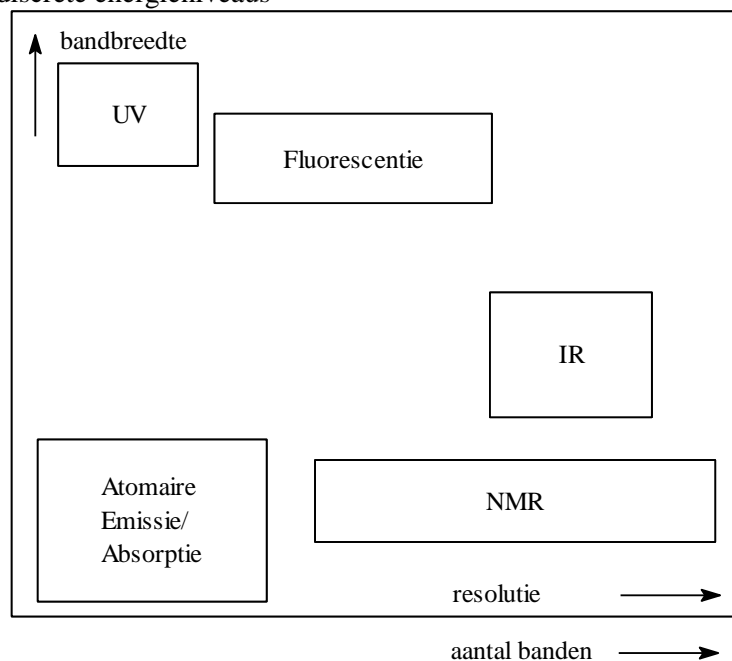
5.1.1. Spectrometrie, algemeen

interacties

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

toepassingen

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



figuur 65 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 65).
- reproduceerbaar
- absorptie (golflengte, energie) voor de kwalitatieve analyse (interpretatie, gegevensbestanden)
 - absorptie (intensiteit) voor de kwantitatieve analyse

“Spectroscopists do it with frequency and intensity”

5.1.2. Spectroscopische technieken en eenheden

Tabel 7 Overzicht spectroscopische technieken

λ/m	gebied	techniek	afkortingen in de spectroscopie
10^0	radio	NMR, NQR	AAS atomaire absorptie spectrometrie
10^{-1}			ESCA elektron spectroscopy for chemical analysis
10^{-2}	MW	ESR	ESR elektron 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
10^{-9}	UV	UPS	UPS ultraviolet photoelektron spectroscopy
10^{-10}			
10^{-11}	X-straal	XPS, ESCA	VIS visual
10^{-12}			XPS X-ray photoelektron spectroscopy (vgl. ESCA)
10^{-13}	Y-straal	Mössbauer	X-ray röntgenstraling
			Y-ray γ -straling

5.1.2.1. Enkele veel gebruikte eenheden

De karakteristieke grootheden van elektromagnetische straling kunnen zeer uiteenlopende waarden aannemen (Tabel 8). 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. $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m} = 0,1 \text{ nm}$; 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 $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ CV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

In de kernspinresonantie worden de kwanta gekarakteriseerd door hun frequentie 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 8 is een indeling van het elektromagnetische spectrum gegeven. Hierin zijn vermeld: de golflengte, de frequentie, het golfgetal en de energie van de straling, alsmede de aard van de overgangen die door de betreffende straling worden veroorzaakt.

5.1.2.2. Indeling elektromagnetisch spectrum

Tabel 8 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}			

5.1.2.3. De wisselwerking van straling en materie

De energie van atomen en moleculen is gekwantiseerd, niet alle energiewaarden kunnen worden aangenomen, er is slechts een discrete serie mogelijk. De rotatie van een molecuul rondom zijn as kan niet met alle snelheden plaats vinden, er zijn slechts een aantal, van de aard en bouw van het molecuul afhankelijke waarden te realiseren voor de omwentelingssnelheden. Ook de vibratie van molecuulgedeelten t.o.v. elkaar en de beweging en positie van de elektronen zijn gekwantiseerd. De rotatie-energie, de vibratie-energie en de elektronenenergie hebben dus een reeks separate niveau's. Bij elk elektronenenergieniveau van een molecuul behoort een aantal vibratieniveau's, waarbij het energieverschil tussen deze vibratieniveau's 10 tot 100 maal kleiner is dan het energieverschil tussen twee opeenvolgende elektronenniveau's. Evenzo behoort bij elk vibratieniveau weer een aantal rotatieniveau's, waarvan het energieverschil 100 tot 1000 maal kleiner is dan die tussen twee opeenvolgende vibratieniveau's (zie figuur 66). 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:

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

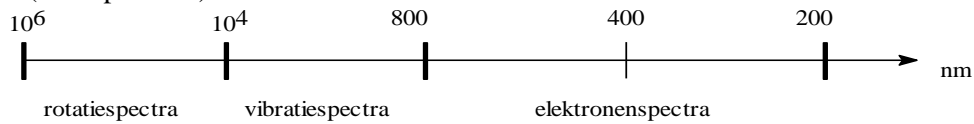
Het is dus mogelijk om door middel van het meten van de frequentie van de geabsorbeerde of geëmitteerde straling de energieverschillen tussen de verschillende rotatietoestanden te bepalen. Uiteraard kunnen we hetzelfde doen voor de vibratie- en elektronentoestanden.

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

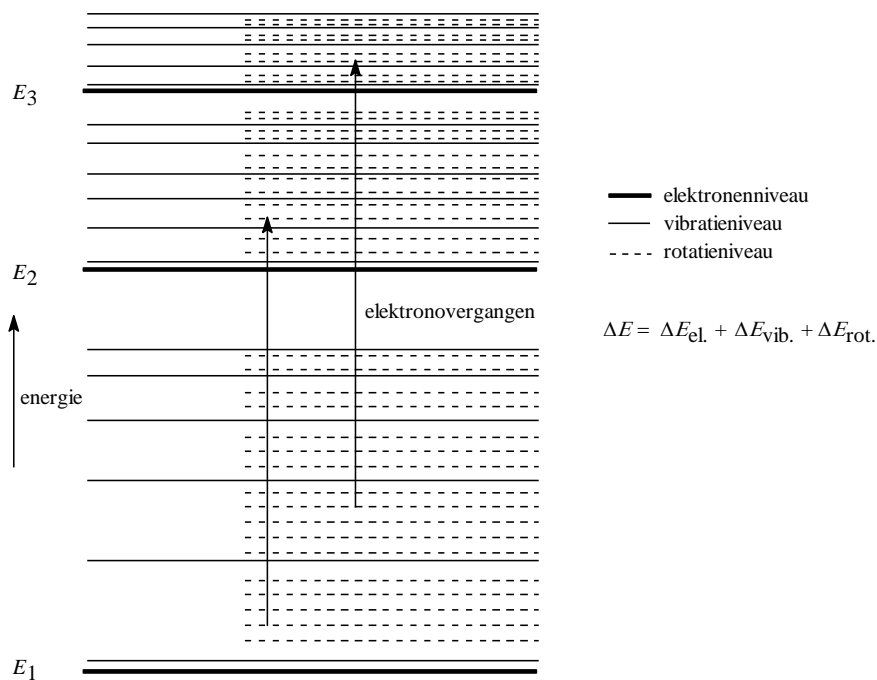
het aantal moleculen dat aan de absorptie of emissie bijdraagt en hoe groot de bijdrage per verbinding is.

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 66 zijn de bijbehorende golflengtegebieden aangegeven (niet op schaal).



figuur 66 Golflengtegebieden



figuur 67 Enkele energieniveaus 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 67). 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:

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

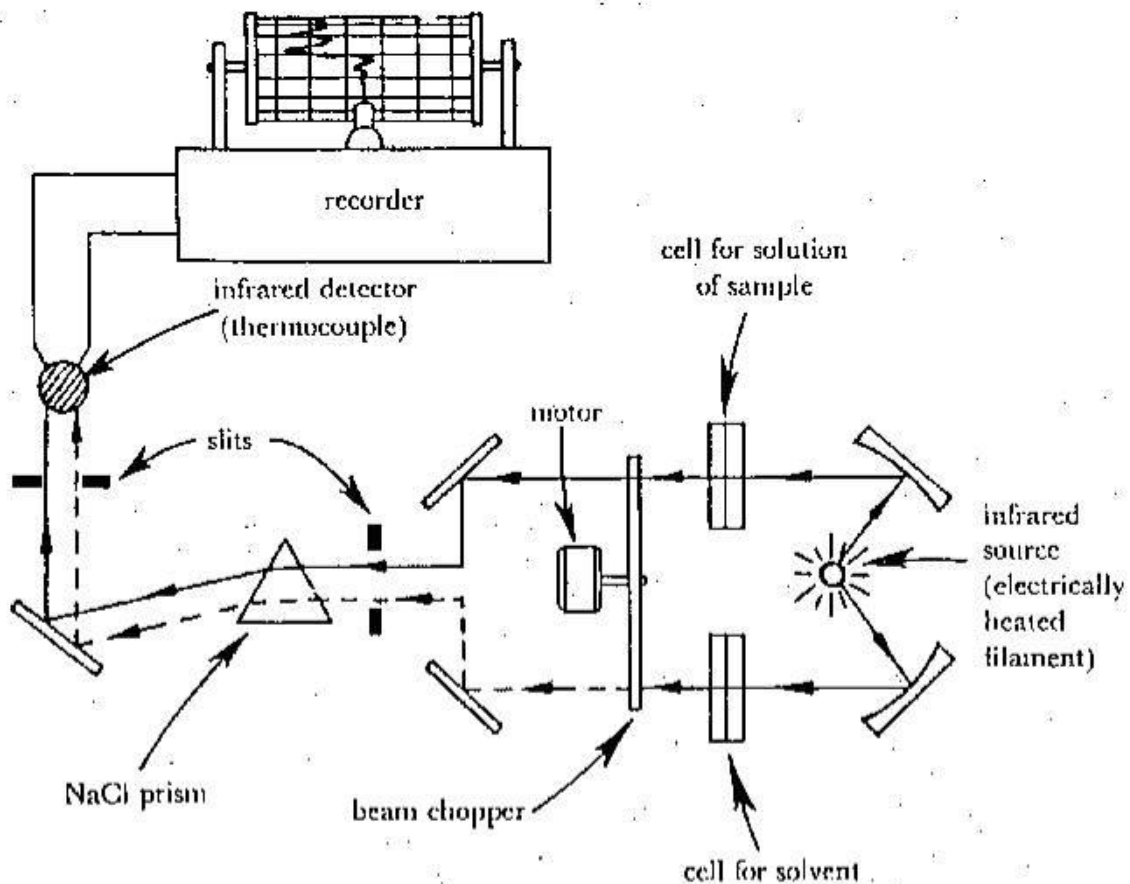
5.2. IR-spectrometrie

5.2.1. Inleiding

De vibratiespectra van moleculen liggen in het infraroodgebied; deze spectra komen tot stand door overgangen tussen de verschillende vibratietoestanden van de moleculen (figuur 67).

Een infraroodspectrometer (figuur 68) bezit een stralingsbron, die infrarode elektromagnetische straling uitzendt. Als stralingsbron worden keramische elementen gebruikt, die elektrisch verhit worden totdat ze rood of wit gloeien. Ook een verhitte wolframdraad of -band is geschikt als stralingsbron voor infrarode straling.

Het dispergerende onderdeel moet uiteraard van een zodanig materiaal zijn dat het de infrarode straling doorlaat: bijv. een prisma van steenzout (NaCl). Andere geschikte materialen zijn: KBr, CsBr. In toenemende mate worden tegenwoordig in infrarood spectrometers tralies als dispergerend medium toegepast.



Schematic representation of a "double-beam" recording infrared spectrophotometer.

figuur 68 Principe van de IR-spectrofotometer

De infrarode straling wordt gedetecteerd met een thermokoppel. Als op het thermokoppel IR-straling valt treedt er verwarming op. De hierdoor veroorzaakte spanning over het thermokoppel is een maat voor de hoeveelheid licht. De fotonen van de IR-straling zijn te weinig energetisch om elektronen uit metalen vrij te maken. Om deze reden zijn fotomultiplicatoren niet bruikbaar als detector.

5.2.2. Moleculaire vibratiebewegingen

Grotere moleculen voeren een zeer groot aantal trillingsbewegingen uit: hierin zijn de vibraties van atoomparen onderling als het ware gecombineerd tot verschillende, *onafhankelijke* vibratiebewegingen waaraan, in principe, alle atomen in het molecuul meedoen (deze bewegingen worden *normaalvibraties of normal modes* genoemd). De term onafhankelijk wil zeggen, dat de normaalvibraties elkaar onderling op geen enkele wijze beïnvloeden. In de IR-spectroscopie zijn (vrijwel) alleen de laagste vibratieniveaus bezet; de enige overgangen die wij dan ook als regel in het IR-spectrum kunnen terugvinden als absorptiebanden zijn de grondtonen (de overgangen van de

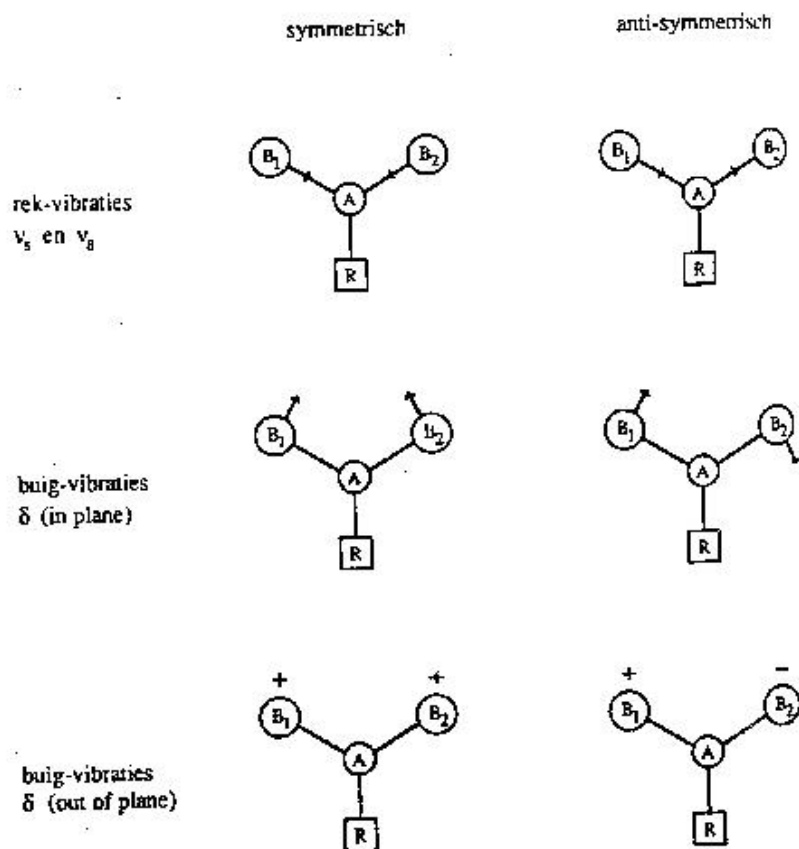
grondtoestand naar de eerste aangeslagen toestand) van elk van de normaalvibraties: de z.g. *fundamentele* banden. In de IR-spectra van grotere moleculen zullen dan ook, in tegenstelling tot het (heteronucleaire) twee-atomige molecuul waarvan het spectrum uitsluitend bestaat uit één fundamentele band, de absorptiebanden te zien zijn van vele grondtoon-normaalvibraties. Hoeveel verschillende, onafhankelijke vibratiebewegingen een molecuul kan uitvoeren (met andere woorden, het aantal normaalvibraties) hangt af van:

- het *aantal atomen* in het molecuul;
- de vorm, of beter, de *symmetrie* van het molecuul.

Hoe zullen nu de normaalvibraties, de verschillende onafhankelijke trillingsbewegingen van een molecuul er uitzien? In de praktijk wordt (onder andere) onderscheid gemaakt tussen:

– *rekvibraties (of valentietrillingen)*. Dit zijn vibraties waarbij alleen de afstand tussen –door een chemische binding aan elkaar gebonden– atomen varieert.

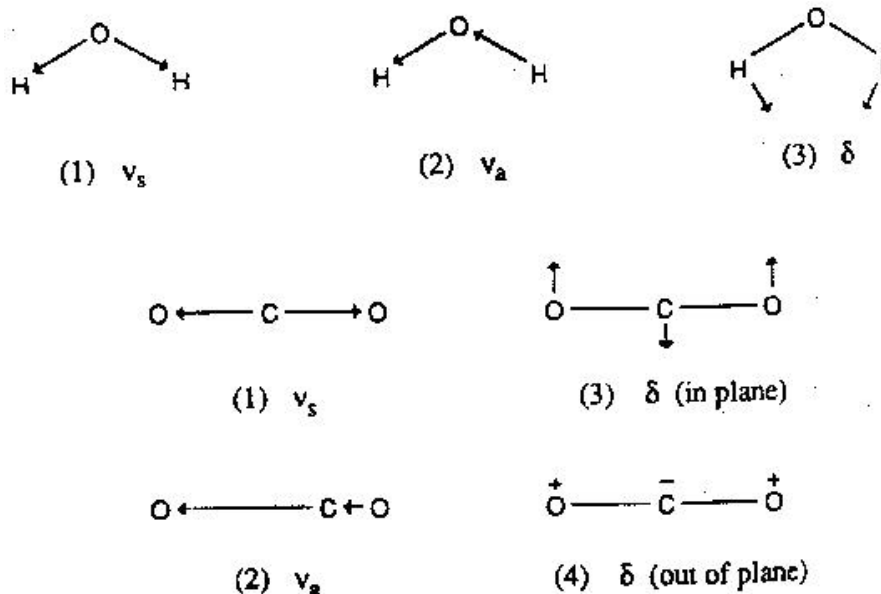
– *buigvibraties (buigingsvibraties of deformatietrillingen)*. Dit zijn bewegingen waarbij bindingshoeken variëren.



figuur 69 De verschillende vibratiemogelijkheden

In figuur 69 worden de mogelijke rek- en buigvibraties getoond van een symmetrisch, drie-atomig, niet-lineair AB-systeem (zoals dat als functionele groep kan voorkomen in b.v. R-NH₂, RNO₂, of R-CH₂-R). In de tekening geeft het blokje R de rest van het molecuul aan; de tekens + en – geven de trilling *boven en onder* het vlak van tekening aan.

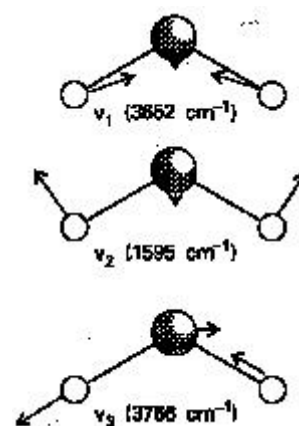
Zoals aangegeven in figuur 70 worden rekvibraties vaak aangeduid met het symbool ν , en buigvibraties met het symbool δ . Een symmetrische rekvibratie wordt dan aangegeven met ν_s , een asymmetrische met ν_a . De aanduidingen ‘in plane’ en ‘out of plane’ betreffen de buigbewegingen ten opzichte van het (hoofd)vlak waarin het molecuul ligt.



figuur 70 Rek- en buigvibraties

figuur 71 De drie normaalvibraties van water

Het is allereerst van groot belang dat wij ons realiseren dat elke normaalvibratie een beweging is van het *gehele* molecuul; we zouden kunnen zeggen dat elke normaalvibratie een combinatie is van een verzameling ‘simpele’ trillingsbewegingen. Hoe die ‘simpele’ trillingsbewegingen samengevoegd moeten worden tot de normaalvibraties wordt in zeer sterke mate bepaald door de vorm – de symmetrie – van het molecuul. Wij kunnen voor eenvoudige moleculen als H_2O en CO_2 ons een voorstelling maken van de wijze waarop de atomen in de moleculen bewegen in de grondtoestand van een normaalvibratie (figuur 71). Het is echter niet mogelijk ons een voorstelling te maken van de bewegingen, behorende bij normaalvibratietoestanden met een hogere energie dan de grondtoestand (afgezien van: ‘de trilling gaat sneller’). Evenmin kunnen wij ons echt een beeld vormen van de grondtoestand en van de hogere normaalvibratietoestanden van grotere moleculen; het enige waar wij een uitspraak over kunnen doen is over de symmetrie-eigenschappen van de bewegingen die de atomen dan in de moleculen uitvoeren.



Tenslotte dit: wat wij in het spectrum zien (een absorptieband bij een bepaalde frequentie of golfgetal) correspondeert *niet* met de energie van een enkele (normaal)vibratie, maar met de ‘energiesprong’ behorende bij een kwantumovergang tussen twee (normaal-) vibratiebewegingen. Het is natuurlijk wel zo dat zo’n absorptieband correspondeert met een kwantumovergang van een bepaald (normaal)vibratietype (bv. een symmetrische rekvibratie die door het stralingskwantum wordt aangeslagen van de grondtoestand naar de aangeslagen toestand); je kunt nooit b.v. vanuit de grondtoestand van een symmetrische rekvibratie in een aangeslagen toestand van een buigvibratie terecht komen. Een absorptieband in een IR-spectrum geeft ons dus geen informatie over één vibratiebeweging, maar over twee vibratiebewegingen. Alleen al daarom is het niet erg zinvol je voortdurend af te vragen: hoe ziet die vibratiebeweging eruit? Maar ook het feit dat elke normaalvibratie in wezen correspondeert met een vibratie van het *gehele* molecuul (of, anders: met bewegingen van –in principe– alle atomen van het molecuul) maakt het stellen van de vraag (zeker voor grotere moleculen!) vrij zinloos.

5.2.3. Vorm van het IR-spectrum

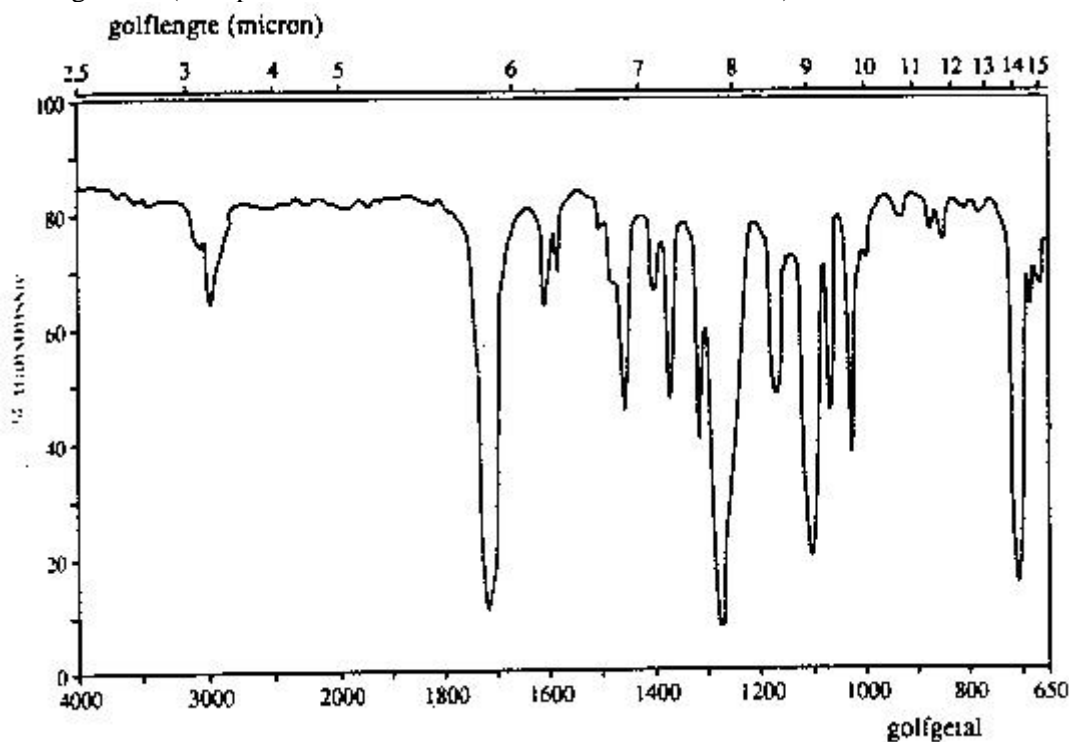
Als maat voor de absorptie wordt de transmissie T gebruikt (van 0 tot 100%):

$$T = \frac{I}{I_0} \quad \text{Formule 4}$$

waarin I_0 = intensiteit van de *opvallende straling* en I = intensiteit van de *doorgelaten straling*.

Als maat voor de energie van de straling wordt doorgaans het golfgetal σ (in cm^{-1}) gebruikt, waarbij de schaal *lineair* in het golfgetal gekozen wordt (de schaal is dus ook lineair in de frequentie).

Een voorbeeld van een IR-spectrum (het spectrum van ethylbenzoaat, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2(\text{CO})\text{OC}_2\text{H}_5$) wordt gegeven in figuur 72. In dit spectrum is de schaal tussen 4000 en 2000 cm^{-1} met een factor vier samengedrukt (ten opzichte van de schaal tussen 2000 en 650 cm^{-1}).



figuur 72 IR-spectrum van ethylbenzoaat

De golflengteschaal (in microns, zie de bovenkant van het spectrum) is dus niet lineair! Zoals in het voorbeeld te zien is wordt de *basislijn* (Engels: *base line*) (dat wil zeggen $I = I_0$, 100% transmissie) altijd aan de bovenkant van het papier gekozen, zodat de absorptiepieken als het ware 'naar beneden hangen'.

De intensiteiten van bepaalde typen banden in een IR-spectrum blijken zich doorgaans 'aan bepaalde regels te houden', dat wil zeggen, binnen bepaalde grenzen hebben bepaalde typen vibratieovergangen vaak dezelfde overgangswaarschijnlijkheid. Daarom worden de intensiteiten van banden kwalitatief aangegeven met de aanduidingen: vs (very strong), s (strong), m (medium), w (weak), en v (variable). De aanduiding v wil zeggen dat voor de intensiteit van een dergelijke absorptieband geen vaste regels gegeven kunnen worden.

5.2.4. Verschillende gebieden in de ir-spectra van organische verbindingen

Wij hebben al gesteld dat de verschillende absorptiebanden in het IR-spectrum van een molecuul corresponderen met overgangen van de grondtoestand naar de eerste aangeslagen toestand van normaalvibraties; onafhankelijke vibratiebewegingen waaraan alle atomen in het molecuul meedoen. Het is (gelukkig voor de interpretatie van IR-spectra!) echter doorgaans zo dat bij de meeste van deze normaal-vibraties de bewegingen van slechts enkele atomen ten opzichte van elkaar het overgrote deel van de totale beweging van alle atomen voor hun rekening nemen. Het gevolg daarvan is nu dat de corresponderende band in het IR-spectrum dan in overheersende mate representatief is voor de bindingssituatie (binding of bindingshoek) tussen die paar atomen. Om een voorbeeld te geven: alle

moleculen waarin een C=O-groep voorkomt, hebben altijd een normaalvibratie waarin de trillingsbeweging die het C-atoom en het O-atoom in de C=O-groep ten opzichte van elkaar uitvoeren (de C=O rekvibratie) dermate overheerst, dat het golfgetal en de intensiteit van de band, die door deze normaalvibratie in het spectrum veroorzaakt wordt, praktisch alleen maar bepaald wordt door de eigenschappen van de C=O-binding: we zullen een z.g. carbonylband altijd in hetzelfde gebied van het spectrum aantreffen (tussen 1900 en 1650 cm^{-1}), met altijd ongeveer dezelfde intensiteit (very strong tot strong).

Zo kent het IR-spectrum een aantal gebieden waarin de absorpties weliswaar nog steeds afkomstig zijn van vibraties 'door het gehele molecuul heen', maar in sterke mate overheerst worden door de vibraties van bepaalde, in het molecuul aanwezige atoomgroepen (zoals C=O, OH, C-H, C=C, C-C, N-H, C \equiv N enz.). De absorpties voor deze 'groepen' liggen altijd in vrij scherp bepaalde gebieden, karakteristiek voor de betrokken atoomgroep.










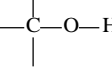
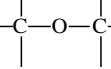

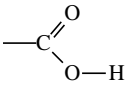
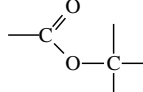



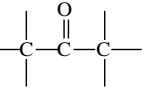

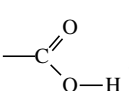
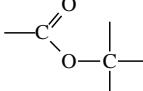

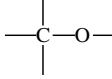
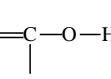

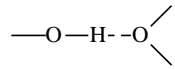

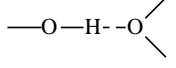

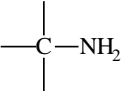

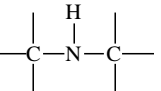
We zien dus dat absorpties in bepaalde spectrale gebieden karakteristiek zijn voor bepaalde typen verbindingen (verbindingen, gekenmerkt door de aanwezigheid van bepaalde atoomgroepen); wij noemen deze absorpties dan ook *groepsfrequenties*, *groepsvibraties of karakteristieke absorpties*. Biedt het bestaan van groepsfrequenties op zichzelf al een enorm voordeel in de spectrometische structuuranalyse, dan komt daar nog het volgende bij. De bijdrage van de rest van het molecuul aan het totaal van bewegingen bij een groepsvibratie heeft tot gevolg dat de precieze plaats in het groepsfrequentiegebied waar de betrokken groep absorbeert, informatie geeft over de rest van het molecuul en in het bijzonder over de 'directe omgeving' van de atoomgroep. En ook déze informatie is doorgaans zeer eenduidig: zo is het mogelijk om aan het precieze absorptiegolfgetal van een C=O-band te zien of het molecuul in kwestie b.v. een ester, een amide, een keton enz. is. Deze twee aspecten van de IR-spectroscopie (groepsfrequenties en de karakteristieke invloed van de rest van het molecuul) zijn van groot belang in de structuuranalyse.

Er is echter ook een gebied in het IR-spectrum (1500-800 cm^{-1}) waarin het overgrote deel van de aangetroffen absorpties afkomstig is van normaalvibraties waarbij alle atomen van het molecuul in ongeveer *gelijke* mate betrokken zijn: het gebied van de z.g. *skeletvibraties*. Dit heeft een aantal consequenties, waarvan de volgende het meest belangrijk is: absorptiepatronen in dit gebied zijn volkomen karakteristiek voor het *gehele* molecuul en zijn derhalve voor elk molecuul verschillend. Zelfs tussen homologe verbindingen treden duidelijke verschillen op! Gezien het feit dat het absorptiepatroon in dit gebied zo karakteristiek is voor elk molecuul, wordt het *het fingerprintgebied* genoemd.

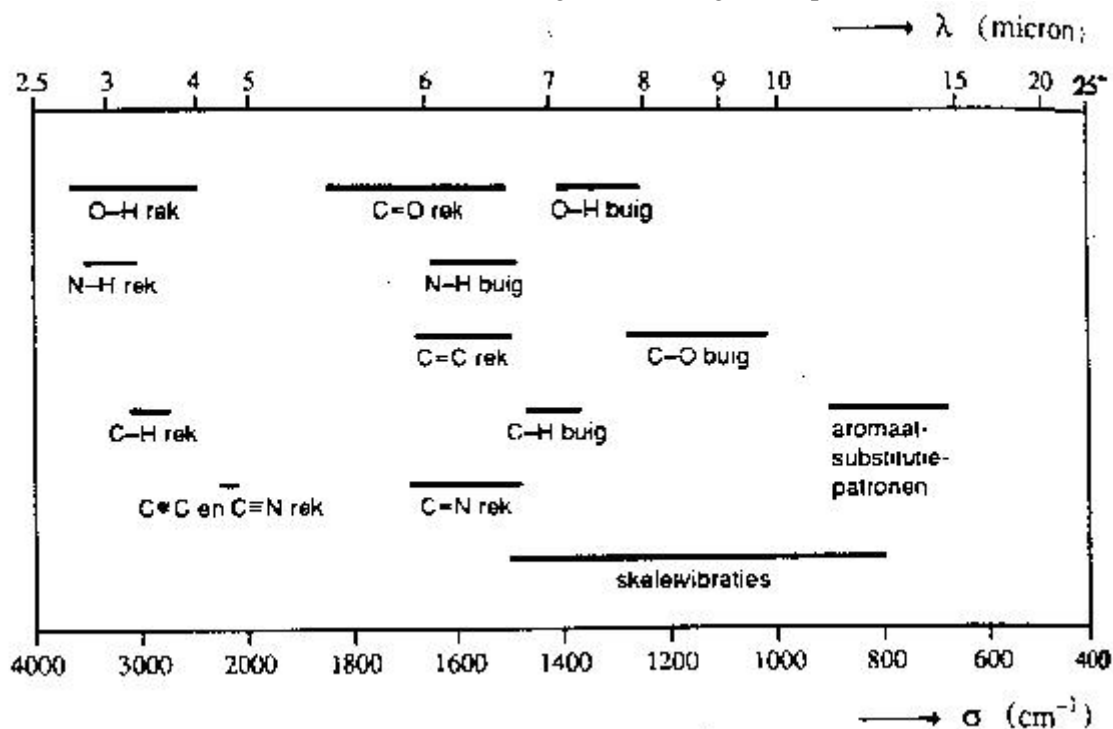
Een gevolg van de specificiteit van het absorptiepatroon in het fingerprintgebied is, dat als het absorptiepatroon van een onbekende stof in dit gebied gelijk is aan dat van een referentieverbinding, gezegd mag worden met een aan zekerheid grenzende waarschijnlijkheid dat de verbindingen identiek zijn.

Bij het toekennen van karakteristieke absorpties komt ons nog een factor te hulp; voor een groot aantal groepsvibraties is niet alleen het frequentiegebied (golfgetalgebied) kenmerkend, maar ook de *intensiteit* van de absorptieband. In groepsfrequentietabellen (zie Tabel 9) wordt daarom naast het golfgetalgebied, ook altijd de intensiteit van de karakteristieke absorptie vermeld (op de wijze die al in het bovenstaande beschreven werd). Klopt de in een tabel vermelde intensiteit van een karakteristieke absorptie niet met de intensiteit van de band in het spectrum van een molecuul waarin wij vermoeden dat die bepaalde atoomgroep aanwezig is, dan is er gereede aanleiding tot grondige twijfel! Zo zijn carbonylabsorpties altijd strong tot very strong; vinden wij nu een medium absorptie bij b.v. 1650 cm^{-1} , dan is het klakkeloos toekennen van deze band aan een C=O-groep ronduit onvoorzichtig (en soms 'fataal'!).

Tabel 9 Enkele karakteristieke IR-frequenties
binding soort verbinding

binding	soort verbinding	frequentie, cm^{-1}	intensiteit
	alkanen	2850-2960	sterk
	alkanen	≈ 2200	sterk
	alkenen en arenen	3010-3100	gemiddeld
	alkynen	3300	sterk, scherp
	alkanen	600-1500	zwak
	alkenen	1620-1680	variabel
	alkynen	2100-2260	variabel
	nitrillen	2200-2300	variabel
	alcoholen  , ethers 	1000-1300	sterk
	carbonsuren  , esters 		
	aldehyden, 	1720-1740	sterk
	ketonen, 	1705-1725	sterk
	zuren  , esters 	1700-1750	sterk
	alcoholen  , fenolen 	3590-3650	variabel, scherp
	alcoholen en fenolen + H-brug 	3200-3400	sterk, breed
	zuren + H-brug 	2500-3000	variabel, breed
	primaire amines 	3300-3500 (dubbele piek)	gemiddeld
	secundaire amines 	3300-3500 (enkele piek)	gemiddeld

In figuur 73 wordt een zeer beknopt overzicht gegeven van een aantal groepsfrequentiegebieden voor organische verbindingen (de horizontale lijnen strekken zich uit over het gebied waarbinnen we de karakteristieke absorptie kunnen verwachten) (zie ook Tabel 9). Boventonen van alle banden, waarvan voor de grondtoon geldt $\sigma = 2000 \text{ cm}^{-1}$, zullen pas boven 4000 cm^{-1} gevonden worden. De boventonen van fundamentele frequenties met een lager golfgetal dan 2000 cm^{-1} kunnen in het spectrum gevonden worden, maar we moeten ons wel realiseren dat de overgangswaarschijnlijkheid van overgangen waarvoor $\Delta n > 1$ veel en veel lager is dan van overgangen waarvoor $\Delta n = 1$: er is alleen kans een boventoon aan te treffen van banden met een hoge tot zeer hoge absorptie-intensiteit.



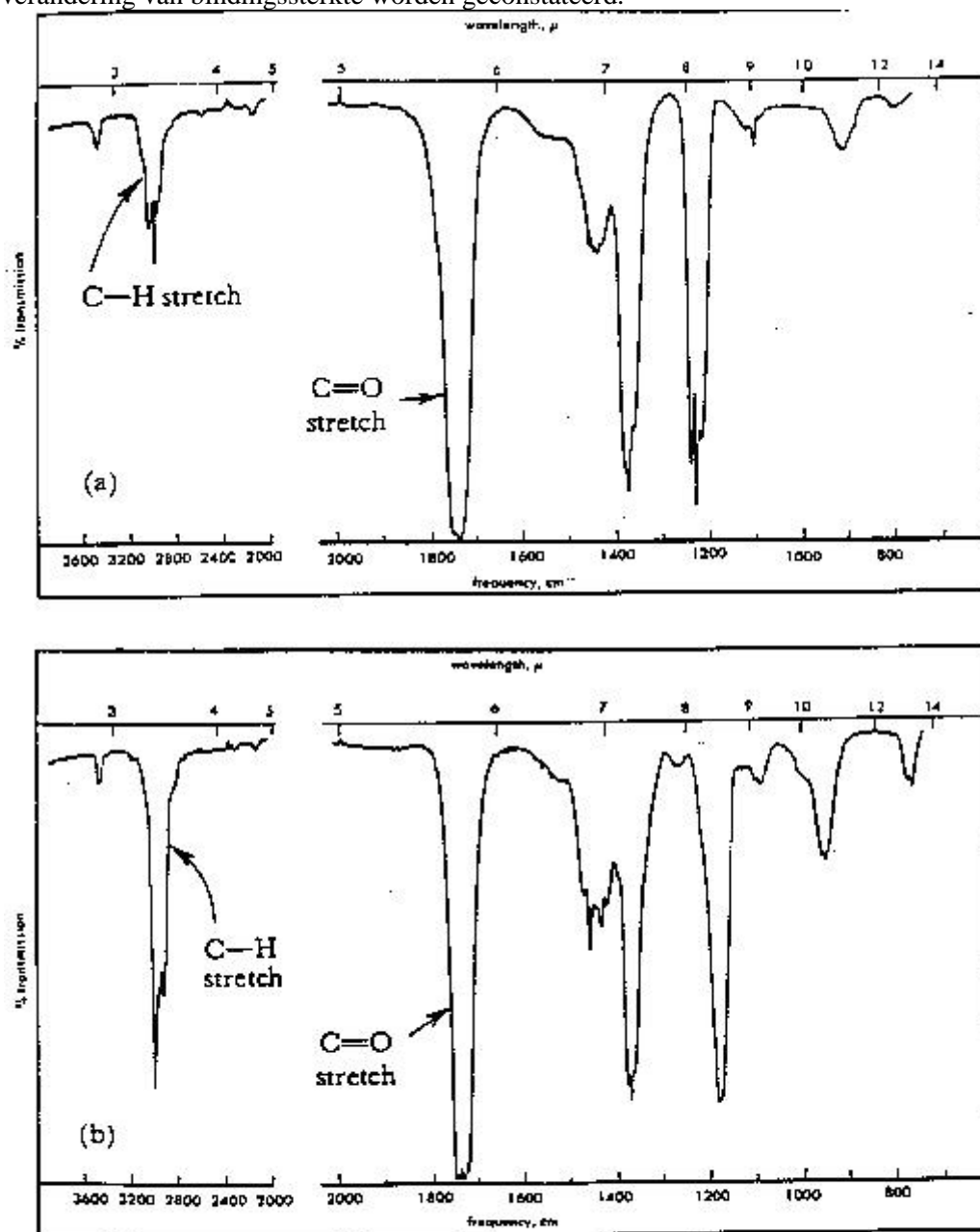
figuur 73 Groepsfrequentiegebieden voor organische moleculen

- Een IR-spectrum telt veel banden:
 theoretisch $3n - 6$ (bij lineaire moleculen $3n - 5$)
 plus combinatiebanden
 min zwakke banden/ overlappende banden/ banden buiten spectrum
- Het dipoolmoment moet veranderen!
 Een infraroodspectrum kent dus twee belangrijke parameters die het spectrum karakteriseren, nl. de frequenties en de intensiteiten. De groepsfrequenties zijn belangrijk bij de karakterisering. In combinatie met andere informatie (chemie, NMR) kan dit een belangrijke bijdrage leveren m.b.t. de structuuropheldering. Voor een positieve identificatie is het van belang dat alle kenmerken aanwezig zijn, d.w.z. de frequenties moet(en) kloppen, evenals de intensiteit.
 Veel gebruikt voor identificatie zijn de sterke absorpties rond 1700 cm^{-1} van de carbonylgroep (figuur 74). Men moet zich echter realiseren dat meerdere groepen bij dezelfde frequentie hun absorptie kunnen hebben. Zo liggen bijv. ook alkenen in het gebied van $1600\text{-}1700 \text{ cm}^{-1}$.
 Indien men wil beredeneren hoe de frequentie verandert bij substitutie van een groep, dan is de volgende vergelijking een goed hulpmiddel. De frequentie ν en de bindingssterkte k zijn gerelateerd volgens:

$$\nu = \frac{1}{2\pi c \sqrt{\mu}} \quad \text{Formule 5}$$

$$\text{waarbij de gereduceerde massa } \mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad \text{Formule 6}$$

Zo zal bij substitutie van een proton door een deuterium de C–D frequentie een factor $\sqrt{2}$ kleiner zijn dan de overeenkomstige C–H-frequentie. Omgekeerd kan ook, bij gelijk blijvende massa, de verandering van bindingssterkte worden geconstateerd.



Infrared absorption spectra of acetone (a) and methyl ethyl ketone (b) in the vapor phase.

figuur 74 IR-spectrum van twee ketonen

5.3. 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 75). Dit moet worden toegeschreven aan de vibratie- en rotatieovergangen die tegelijk met de elektronenovergangen optreden (zie figuur 67).

5.3.1. 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.

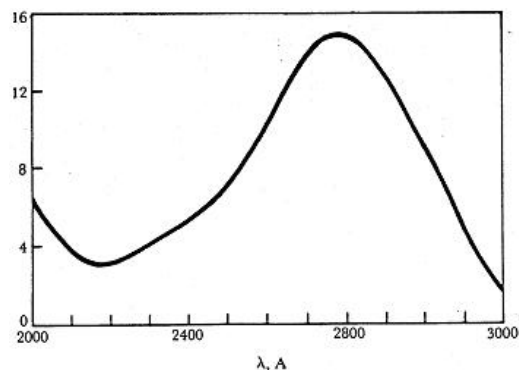
De overgang $\sigma \rightarrow \sigma^*$ kost veel energie; alle elektronen maken deel uit van een enkelvoudige binding. Alleen straling van zeer korte golflengte kan zo'n overgang bewerkstelligen. Bij alkanen bijvoorbeeld liggen de eerste banden in het verre UV bij circa 160 nm. Het zal duidelijk zijn 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 75 Het UV-spectrum van aceton

Tabel 11 Elektronenovergangen in eenvoudige organische moleculen

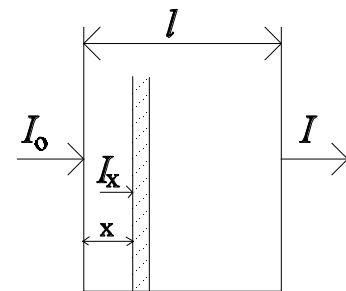
verbinding	$\lambda_{\text{max}}, \text{Å}$	ϵ_{max}	oplosmiddel
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$	2800	15	cyclohexaan

	1900	1100	
	1560	sterk	
CH ₂ =CH ₂	1620	10000	damp
CH ₂ =CH-CH=CH ₂	2170	20900	hexaan
CH ₃ -CH=CH-CH=CH-CH ₃	2270	22500	hexaan
CH ₂ =CH-CH ₂ -CH ₂ -CH=CH ₂	1850	20000	alcohol
CH ₃ C≡CH	1865	450	cyclohexaan
CH ₂ =CH-CO(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
CH ₃ -O-H	1835	150	damp
CH ₃ -O-CH ₃	1838	2520	damp
(CH ₃) ₃ N	2273	900	damp

figuur 76 Lambert-Beer

5.3.2. 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 76)

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

$$-dI_x = kI_x c dx \quad \text{of} \quad -\frac{dI_x}{I_x} = kc dx \quad \text{Formule 7}$$

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 uitgaande bundel, geeft

$$I = I_0 e^{-kcl} = I_0 10^{-0,4343kcl} = I_0 10^{-\epsilon l} \quad \text{Formule 8}$$

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

Per definitie geldt:

$$E = -10 \log \frac{I}{I_0} = -10 \log T \quad \text{Formule 9}$$

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.

5.3.2.1. *Eén-component analyse, colorimetrisch*

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

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

5.3.2.2. *Multi-component analyse*

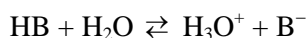
Bij de kwantitatieve analyse van een mengsel van N componenten maken we gebruik van het feit dat de wet van Lambert-Beer een additiviteitswet is:

$$E = \epsilon_1 c_1 l + \epsilon_2 c_2 l + \epsilon_3 c_3 l + \dots + \epsilon_N c_N l \quad \text{Formule 10}$$

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

5.3.2.3. *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:

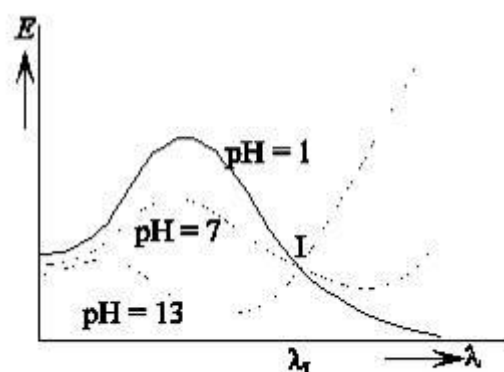
$$K_z = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{B}^-]}{[\text{HB}]}; \text{ hieruit volgt dat } \text{p}K_z = \text{pH} + \log \frac{[\text{HB}]}{[\text{B}^-]} \quad \text{Formule 11}$$

Om de $\text{p}K_z$ te kunnen berekenen moeten we drie spectra 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.

Figuur 77 Absorptiespectra van HIn

Uit de spectra 2 en 3 bij pH = 1 en pH = 13 (fig 67) 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 pK_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



$$E = \varepsilon_{\text{HIn}}cl + (\varepsilon_{\text{In}^-} - \varepsilon_{\text{HIn}})\alpha cl \quad \text{Formule 12}$$

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

5.3.3. Kleur bij stoffen

5.3.3.1. Begripsbepaling

Een chromofoor (lett. kleurdrager) is een atoom/atoomgroep van een molecuul dat/die lichtabsorptie veroorzaakt

Het bathochroomeffect is de verschuiving van de absorptieband naar langere golflengten

Het hypsochroomeffect is de verschuiving van de absorptieband naar kortere golflengten

Het hypochroomeffect is de afname in intensiteit van een absorptieband

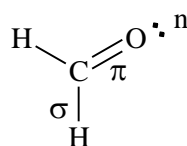
Het hyperchroomeffect is de toename in intensiteit van een absorptieband

Het isosbestische punt is de golflengte waarbij een stof en zijn dissociatie- of associatieproducten dezelfde absorptie geven.

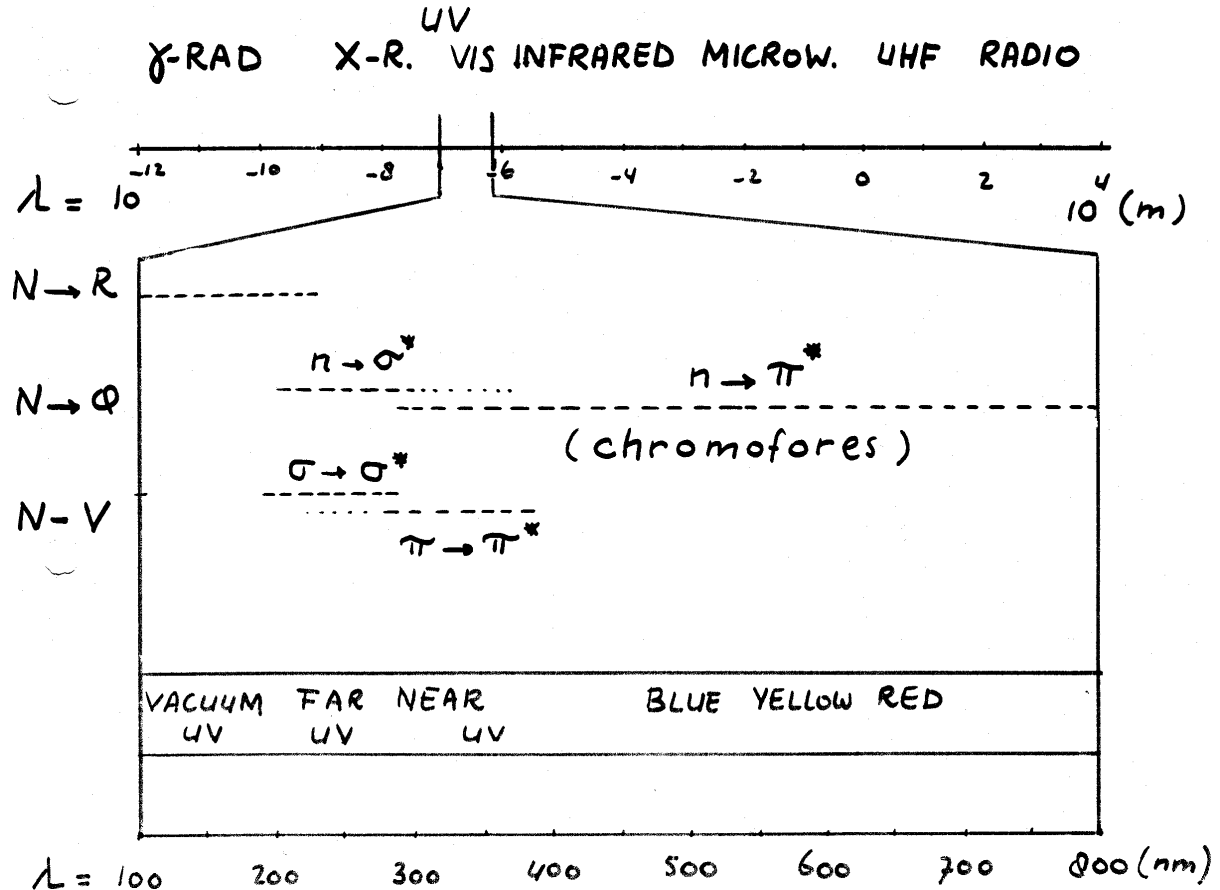
Veel voorkomende chromoforen zijn de karakteristieke groepen: C=O, N=N, en C=C

Bij UV-Vis-absorptie hangen de spectraaleigenschappen af van het type valentie-elektron

$N \rightarrow V$	$\sigma \rightarrow \sigma^*$
	$\pi \rightarrow \pi^*$
$N \rightarrow Q$	$n \rightarrow \pi^*$
	$n \rightarrow \sigma^*$
$N \rightarrow R$	\rightarrow ionisatieniveau



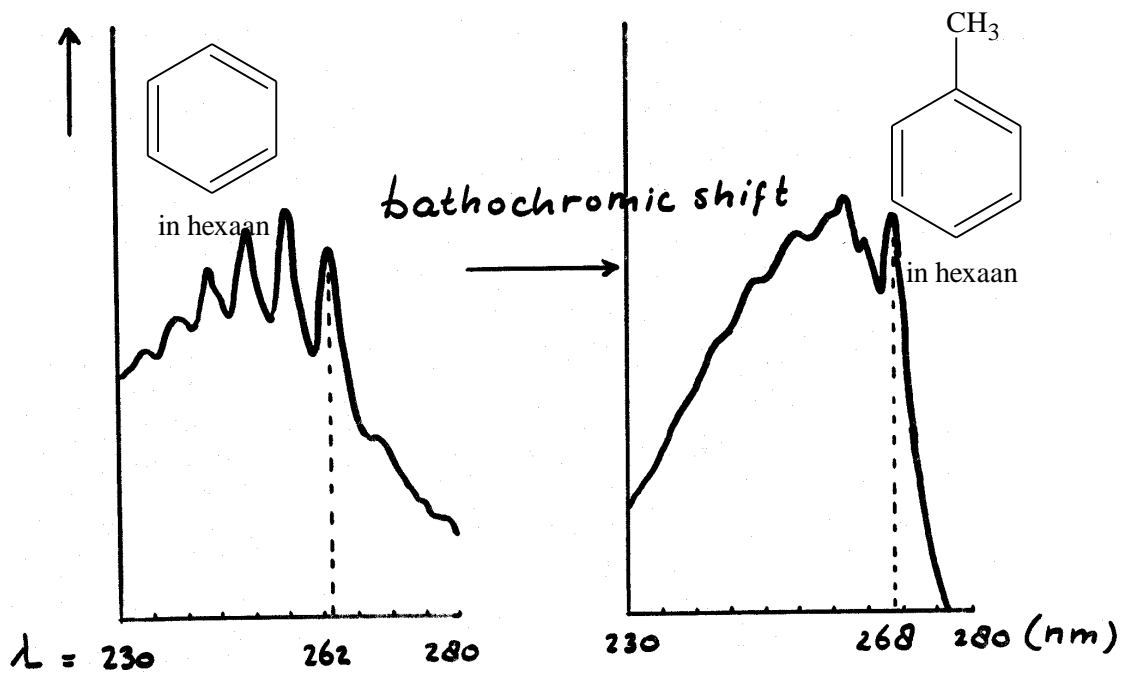
5.3.3.2. Het elektromagnetisch spectrum en elektronovergangen in de valentieschil

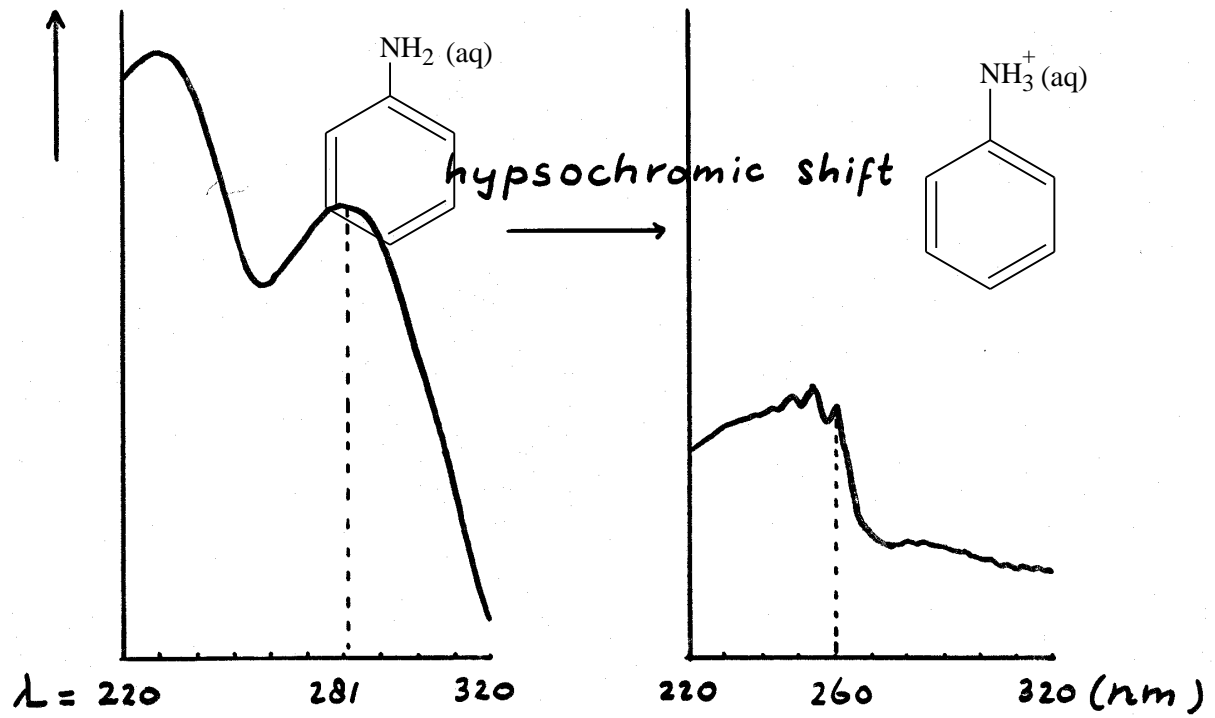


5.3.3.3. Substituënteffect

Substituënten kunnen invloed hebben op de absorptieband.

bathochroomverschuiving



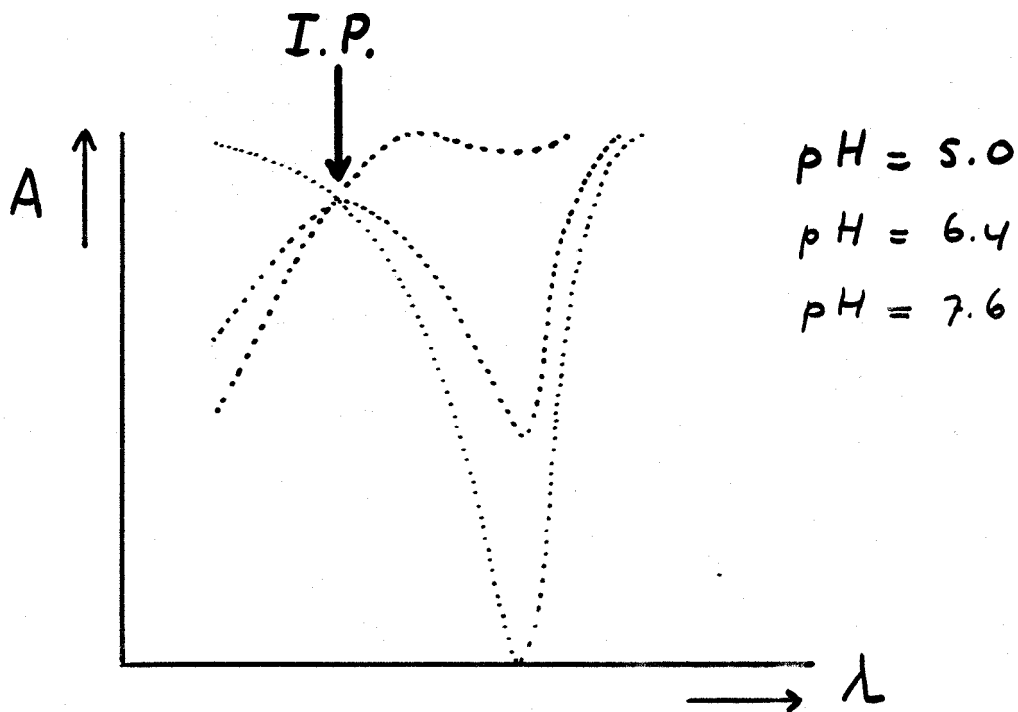


N.B. hypsochrom effect \neq hypochroomeffect

5.3.3.4. Isobestisch punt bij indicatoren

Veel indicatoren zijn zwakke zuren: $\text{HIn} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{In}^-$

Het zwakke zuur en zijn geconjugeerde base hebben dan een verschillende kleur. Dit geeft een pH afhankelijk absorptiespectrum



Bij het isobestische punt geldt: $\epsilon_{\text{HIn}} = \epsilon_{\text{In}^-}$

5.4. NMR-spectrometrie

5.4.1. Inleiding

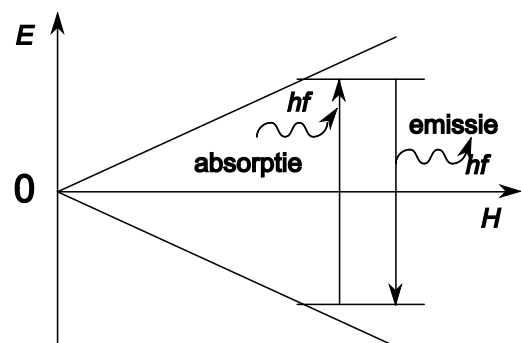
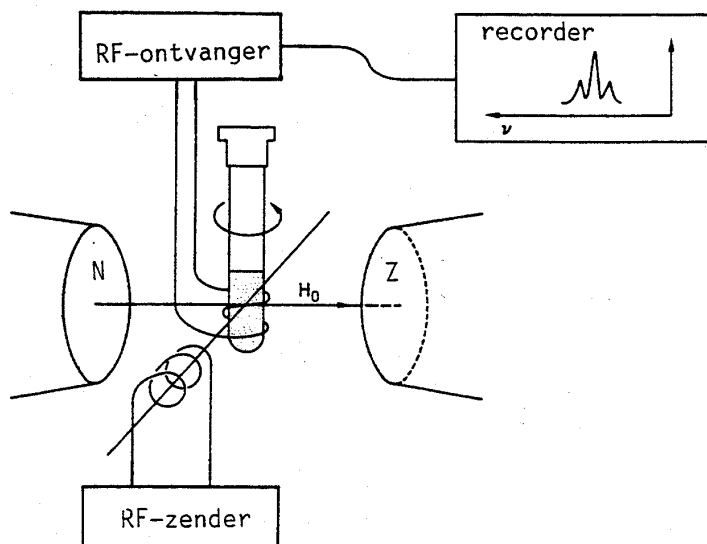
Protonen en neutronen draaien om een inwendige as (spin). Omdat een proton (waterstofkern) een (positieve) lading heeft, veroorzaakt deze spin een magnetisch moment langs deze as; dat wil zeggen dat een waterstofatoom zich gedraagt als een klein magneetje. Deze eigenschap werd door Pauli in 1924 gepostuleerd.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

Tabel 12 Magnetisch moment van kernen

kern	voorkomen %	protonen	neutronen	magnetisch
^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 78 Schema van een NMR spectrometer



figuur 79 Resonantie vs veldsterkte

Het 'protonmagneetje' kan in een uitwendig magnetisch veld maar twee oriëntaties (figuur 79) hebben: gericht met het uitwendige veld mee (stabiele toestand) of er tegen in (onstabiele 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 78).

5.4.2. Chemical shift

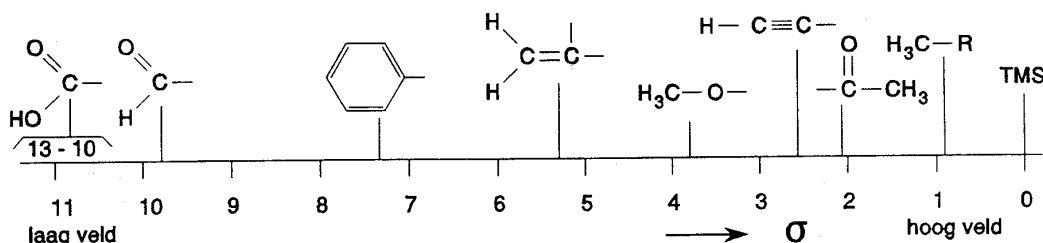
Niet alle waterstofatomen absorberen straling van exact dezelfde frequentie. Dat komt omdat het proton een effectief magnetisch veld H voelt. En dit effectieve magneetveld is niet exact gelijk aan het uitwendige veld H_0 . De effectieve veldsterkte die een proton voelt hangt af van zijn omgeving, onder 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 (chemical shift) σ wordt gedefinieerd in ppm: miljoenste delen van het aangelegde veld H_0 (vaak 60 MHz).
$$\sigma = \frac{\text{waargenomen verschuiving (Hz)} \cdot 10^6}{60 \cdot 10^6 \text{ Hz}}$$

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

Voorbeeld 1: Protonen in een methylgroep hebben een kleinere chemical shift 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 80 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 - (chemical shift) waarden (verdunde oplossing in chloroform)					
soort proton ^a	chemical shift ^b		soort proton ^a	chemical shift ^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 chemical shift. 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!

5.4.3. 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	↓↓↓

5.4.4. Integraal

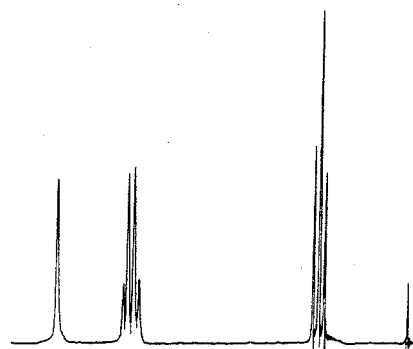
De intensiteit van de signalen geeft aan hoeveel protonen van elk soort (equivalente protonen) er zijn. Het oppervlak van een piek is evenredig met het aantal equivalente protonen.

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 81 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 -CH ₂	-CH ₃ 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.

5.5. Massaspectrometrie

5.5.1. Principe

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

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

Zo worden de brokstukken gesorteerd naar hun massa-ladingverhouding:

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

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

5.5.2. Doel

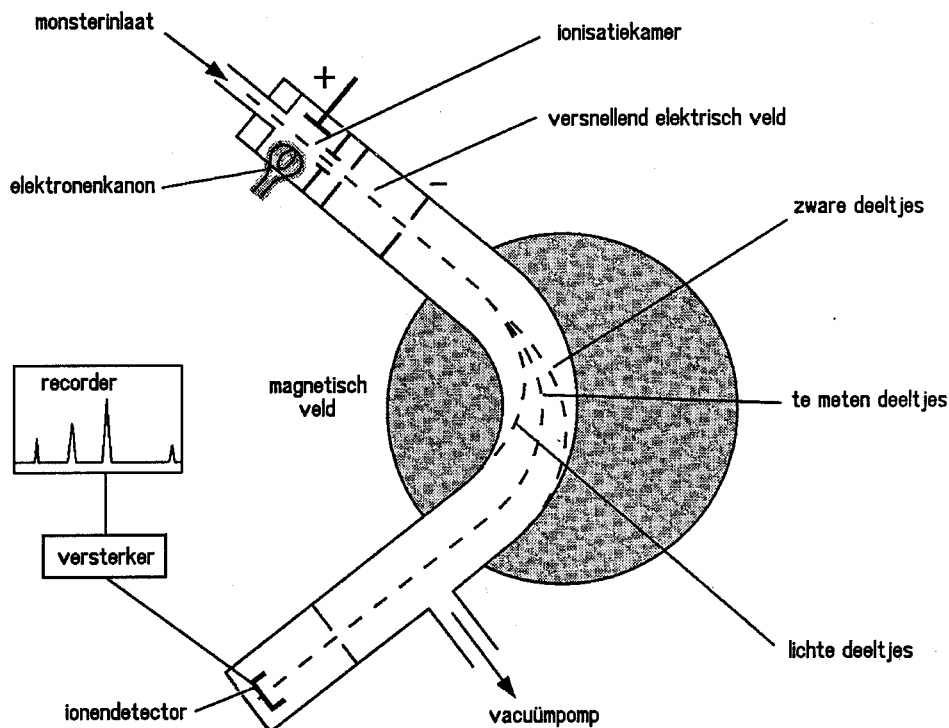
Het 'brokstukkenpatroon' is afhankelijk van de energie van de bombardementelektronen en dient als unieke 'vingerafdruk' van het onderzochte molecuul. De intense piek met de hoogste m/z -waarde (de 'parent' piek) is van bijzonder belang. Deze piek wordt veroorzaakt door het oorspronkelijke molecuul minus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

5.5.3. 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 82 Massaspectrometer



5.5.4. Massaspectrum, de chemie

In de spectrometer vinden reacties plaats volgens een bepaald patroon:

Ionisatieproces: $M + e^- \rightarrow M^{+\bullet} + 2 e^-$ (moleculair ion)

Fragmentatieproces: $M^{+\bullet} \rightarrow F_1^+ + (M - F_1)^\bullet$

$M^{+\bullet} \rightarrow F_2^+ + (M - F_2)^\bullet$ (fragmentatiestukken)

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.–

5.5.4.1. Het ionisatieproces

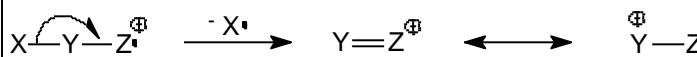
$M + e^- \rightarrow M^{+\bullet} + 2 e^-$

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

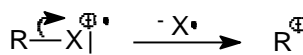
5.5.4.2. Het fragmentatieproces

1. primaire afbraakregels voor molecuulionen

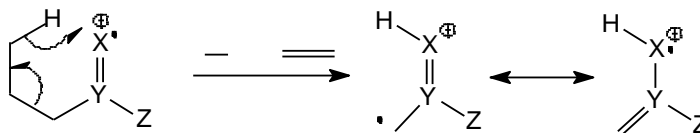
a. homolytische splitsing



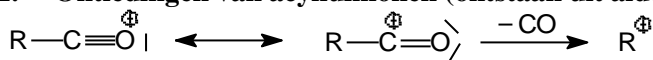
b. heterolytische splitsing
X = Cl, Br, I of een stabiel radicaal (R'O of R'S)



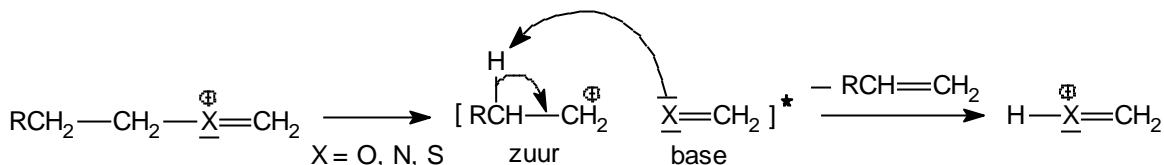
c. McLafferty omlegging (XYZ = -CHO, -COR, -COOH, -COOR, -CONH₂, -CONR₁R₂, -NO₂, -CN, -C₆H₅)



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_2NH_2^+	primair amine
43	CH_3CO^+ , C_3H_7^+	methylketon
29, 43, 57, 71, ...	C_2H_5^+ , C_3H_7^+ , ...	onvertakte alkylgroep
39, 50, 51, 52, 65, 77	C_3H_3^+ , C_4H_3^+ , ...	aromatische verbinding
60	CH_3COOH^+	carbonzuur, acetaat, methylester
91	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^+$	benzylische verbinding
105	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^+$	benzoylverbinding

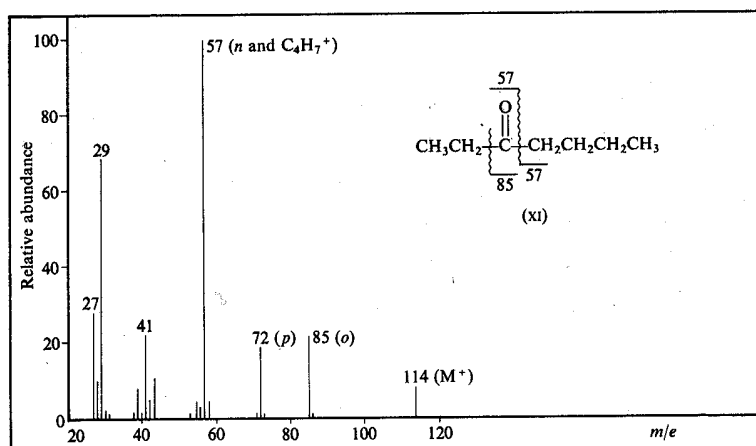
- m/z waarde van een molecuulion is even, tenzij het molecuulion een oneven aantal N-atomen bevat.
- fragmentionen met even m/z kunnen wijzen op McLafferty
- aromaten zijn herkenbaar aan m/z pieken 119, 105, 103, 91, 79, 77, 65, 51, 39

5.5.5. 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 83 Massaspectrum van 3-heptanon



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

5.5.7. Time of Flight massaspectrometrie

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

5.6. Andere analysetechnieken

5.6.1. Röntgenstraalverstrooiing

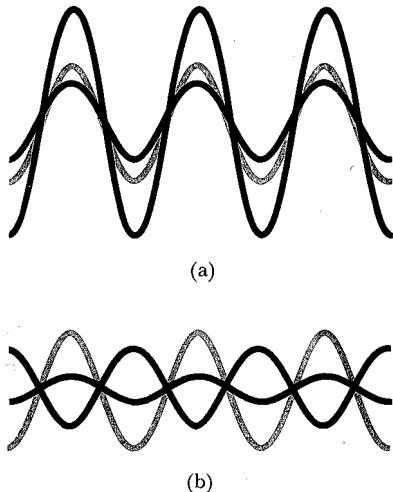
Om te begrijpen waarom von Laue op de gedachte kwam x-stralen te gebruiken om het binnenste van vaste stoffen te onderzoeken, dienen we te weten dat er interferentie op kan treden tussen golven. Stel je je twee golven elektromagnetische straling voor in hetzelfde gebied van de ruimte. Als de pieken en dalen van beide golven samenvallen, versterken ze elkaar waardoor een golf met grotere amplitude ontstaat (figuur 84). Deze toename van amplitude noemt men positieve interferentie. Als men de interferentiegolf fotografisch detecteert zal het vlekje helderder zijn dan dat van de 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 stral bundel 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) (figuur 85) 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

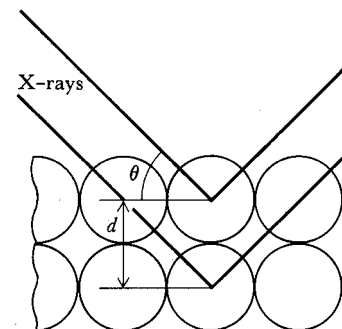
$$d = \frac{1 \cdot \lambda}{2 \sin \theta} = \frac{154 \text{ pm}}{2 \sin 17,5^\circ} = 256 \text{ pm}$$

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.



figuur 84 interferentie tussen golven (a) positief en (b) negatief

figuur 85 definitie van de hoek θ en de afstand d in de wet van Bragg



5.6.2. 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).

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:

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

5.6.2.1. 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 piekbreedte op halve piekhoogte.

In bijgaande figuur 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.

$$\text{Stel } \sigma_1 = \sigma_2 \text{ dan } R_S = \frac{t_{R,2} - t_{R,1}}{4\sigma_2}$$

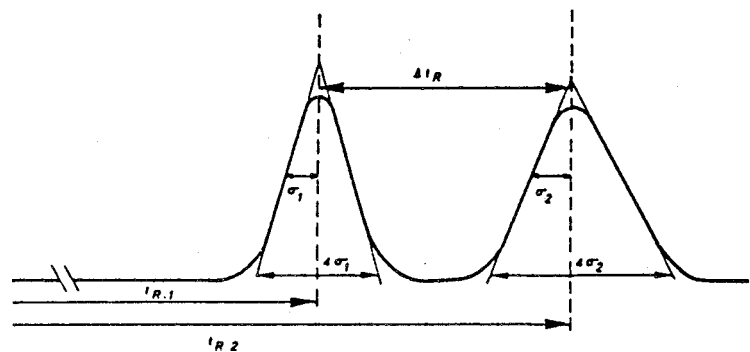
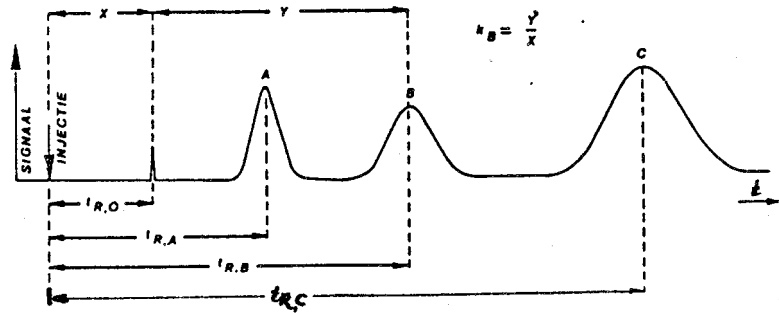
Aangezien $\sigma = \frac{t_R}{\sqrt{N}}$ geldt:

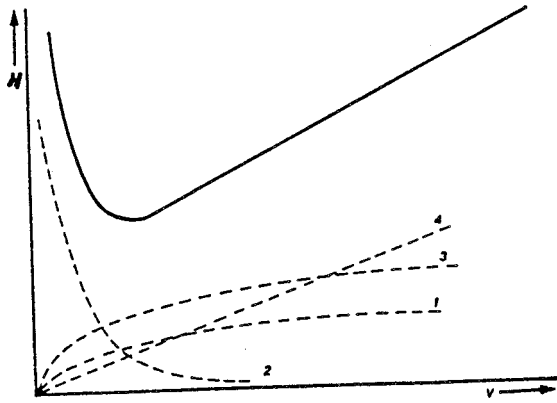
$$R_S = \frac{(t_{R,2} - t_{R,1}) \cdot \sqrt{N}}{4 \cdot t_{R,2}} = \frac{(t_{R,2} - t_{R,0}) - (t_{R,1} - t_{R,0}) \cdot t_{R,0}}{t_{R,0} \cdot 4 \cdot t_{R,2}} \cdot \sqrt{N} = (k'_2 - k'_1) \cdot \frac{1}{4(1 + k'_2)} \cdot \sqrt{N}$$

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 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 bepalen zijn o.a. de moleculaire diffusie en stofoverdracht tussen mobiele en vaste fase.

Register

- absorbance, 92
absorptie, 78, 80
 band, 85
activiteit, 36
acylering, 66
additie
 A_E, 64
 anti-, 69
 anti-Markovnikov-, 69
 A_R, 64
 cyclo-, 68
 syn-, 69
additiviteitswet, 92
adiabatisch, 39
adsorptie, 59
afbraakregel, 101
alkaanskelet, 48
alkylering, 66
amplitude, 22
analeptisch, 58
analyse
 instrumenteel, 78
 kwalitatief, 78
 kwantitatief, 78
 technieken, 103
anion, 9
anomeer, 52
anti
 -additie, 65
 -bindend, 90
 -eliminatie, 65
 -mechanisme, 68
apolair oplosmiddel, 65
arbeid, 35
 elektrische, 39
 volume-, 35
aromaat, 61
aromatisch
 systeem, 24
Arrheniusvergelijking, 45
asymmetrisch, 57, 73, 83
 pseudo-, 57
asymmetrische eenheid, 9
atoomnummer, 54
Aufbauprinциpe, 23
axiaal, 53
axiale positie, 7
baanimpulsmoment, 21
backbonding, 24
bandbreedte, 78
basiciteit, 65
basislijn, 85
becquerel, 41
bidentaat, 33
bindend, 90
binding
 coördinatie, 33
bindings-
 getal, 6
 hoek, 7
bioactiviteit, 58
Bohrmodel, 20
bolstapeling, 10
 dichtste, 10
 boventoon, 88
 brokstukkenpatroon, 100
 bufferoplossing, 31
 buigvibratie, 83
 capaciteitsverhouding, 104
 carbo
 anion, 70
 kation, 73
 -kation, 60
 -kation, stabiliteit, 63
 carbonyl-
 groep, 88
 verbinding, 70, 71
 carbonylcomplex, 24
 cel
 elektrochemische, 39
 niet-primitieve, 10
 primitieve, 10
 centrum
 asymmetrisch, 52
 chemical shift, 97
 chemische verschuiving, 97
 chiraal, 56
 centrum, 54
 chirale kolomvulling, 59
 chiraliteit, 56
 chromato-
 grafie, 59, 103
 gram, 104
 chromofoor, 93
 cis, 75
 cis/trans, 48
 cisoide, 75
 coëfficiënt
 activiteits-, 36
 competitie, 64
 complex
 -binding, 33
 enzym-substraat-, 43
 component, 35
 concentratie
 -breuk, 36
 effectieve, 36
 referentie-, 36
 concerted, 75
 condensatie, 67
 configuratie, 52, 57
 conformeer, 53
 stoel/boot, 53
 syn/anti/gauche, 53
 conjugatie, 90
 constante
 dissociatie, 33
 evenwichts-, 36
 gas-, 44
 coördinatieplaats, 33
 cuvet, 91
 cyclo
 -additie, 74
 -adduct, 75
 dehydratatie, 73
 delokalisatie, 24
 derivaat, 48
 desintegratie, 41
 diastereomeer, 52
 dichtheid, 16
 diene, 75
 Diels-Alderreactie, 73
 diënofiel, 74
 differentialquotiënt, 39
 diffractie, 103
 diffusie, 105
 dimensieloos, 36
 discreet, 20, 81
 dispergeren, 82
 disproportionering, 40
 distributiediagram, 29, 32
 druk
 partiaal-, 36
 partieel-, 37
 referentie-, 36
 standaard-, 35
 E/Z, 48
 EDTA, 33
 eenheidscel, 9, 14
 eerste orde, 60
 effect
 bathochroom-, 93
 hyperchroom-, 93
 hypsochroom-, 93
 substituënt-, 94
 elektrofiel, 61
 elektronegatief, 62
 elektronegativiteit, 70
 elektronen
 - spectra, 81
 -formule, 6
 -overgang, 90
 -richtingen, 7
 -stuwend, 60
 -tekort, 60, 61
 -toestand, 80, 90
 -zuigend, 60
 -zuigend, 61
 -zuigend, 70
 -zuigend, 74
 elektron golf, 20
 eliminatie, 61, 63
 emissie, 80
 enantiomeer, 52, 56
 -zuiver, 59
 endo, 75
 endo/exo, 55
 energie, 79
 activerings-, 43, 44
 delokalisatie-, 24
 -dichtheid, 20
 Gibbs-, 35
 interne, 38
 inwendige, 35, 38
 kinetische, 21
 mesomerie-, 24
 -niveau, 81
 overgangs-, 81
 potentiële, 21
 resonantie-, 24
 vrije, 35
 enthalpie, 35

- reactie-, 35
- vormings-, 35
- vrije, 35, 39
- entropie, 35
- enzym, 43
- epimeer, 52
- epoxidatie, 69
- equatoriaal, 53
- erythro, 57
- evenwicht
 - chemisch, 36
 - homogeen, 37
 - samengesteld, 28
- evenwichtsconstante, 28
- exo*, 75
- extinctie, 92
 - coëfficiënt, 92
- Faraday
 - getal van, 39
- fase
 - mobiele, 103
 - overgang, 12
 - stationaire, 59, 103
- fasediagram*, 37
- faseleer, 37
- faseovergang, 37
- fingerprintgebied, 86
- Fischer
 - projectie, 54
- formele lading, 6
- fotomultiplicator, 82
- fractie, 29
- fragmentatieproces, 101
- fragmention, 102
- frequentie, 79
 - factor, 44
- Friedel-Crafts
 - alkylering/acylering, 67
 - reactie, 66
- Frostdiagram, 40
- functionele groep, 48
- fundamentele band, 83
- furanose, 72
- gas
 - chromatograaf, 100
 - chromatografie, 103
 - ideaal, 38
- geconjugeerd, 73, 74, 90
- gedelokaliseerd, 6, 24
- geometrie, 7
 - lineair, 23
 - tetraëdrisch, 23
 - tetragonale piramide, 23
 - trigonaal, 23
 - trigonale bipiramide, 23
 - vlakke 4-, 23
- gestapeld
 - hexagonaal dichtst-, 11
- Gibbs
 - vrije-energie, 9
- golf
 - getal, 79, 85
 - lengte, 79
 - lengtegebied, 78, 81, 90
 - mechanica, 20
 - vergelijking, 20
- grensstructuur, 24
- Grignard
 - reactie, 71
 - reagens, 71
- groep
 - karakteristieke, 51
- groeps-
 - frequentie, 86, 88
 - frequentiegebied, 88
 - frequentietabel, 86
 - vibratie, 86
- grootheid
 - dimensieloze, 36
- halfwaardetijd, 41
- halogenering, 66
- halveringstijd, 41
- hemiacetaal, 72
- hetero
 - aromaat, 74
 - nucleair, 83
- Hofmann, 65
- holte, 11
 - octaëder-, 12
 - octaëdrische, 14
 - tetraëder-, 12
 - tetraëdrische, 14
- homolytisch, 63
- hoofdwet
 - eerste, 35
- hybridisatie, 23
- hydrideverschuiving, 73
- hydro
 - borering, 69
 - lyse, 31, 45, 69
- ijklijn, 92
- in plane, 83
- infraroodspectrometer, 82
- inhibitor, 43
- intensiteit, 78, 85
- intensiteitsverhouding, 102
- interferentie
 - negatieve, 103
 - positieve, 22
- intermediair, 61
- ionisatie
 - proces, 101
 - stap, 31
- IR-straling, 82
- isomeer
 - cis/trans*-, 52
 - conformatie-, 53
 - constitutioneel, 52
 - E/Z, 54
 - exo/endo, 52
 - geometrisch, 52
 - R/S, 54
 - structuur-, 52
- isomerie
 - optische, 56
 - stereo, 52
- isosbestisch, 93
- isotherm, 38
- isotoop, 54
 - patroon, 102
- karakteristieke koolstof, 60
- katalysator, 17, 67
- kation, 9
- kernspinresonantie, 79
- ketenverlenging, 72
- kinetiek, 41
- kolom, 103
- kristal
 - rooster, 9
 - structuur, 9
- kubisch
 - primitief, 13
- kubisch
 - dichtst-gestapeld, 12
 - primitief, 12
 - vlak gecentreerd, 11
- kubisch
 - primitief, 13
- kwantisering, 80
- kwantum
 - mechanica, 20
- kwantumgetal
 - hoofd-, 20
 - magnetisch, 20
 - neven-, 20
 - spin-, 20
- ladingbalans, 28
- leaving group, 65
- Lewis
 - base, 60
 - formule, 6
 - zuur, 61, 67, 69
- lichaamsdiagonaal, 13, 14
- lichtintensiteit, 91
- ligand, 33
 - polydentaat, 33
- lineaire combinaties, 23
- m/z*-waarde, 100
- magnetisch gedrag, 96
- Markovnikov, 64
 - anti-, 64
 - oriëntatie, 65
 - oriëntatie anti-, 65
- massa
 - balans, 28
 - gereduceerde, 88
 - getal, 54
 - spectrometer, 100
 - spectrometrie, 100
 - spectrum, 101
- massaspectrometrie
 - TOF, 102
- MCPBA, 68
- mechanisme
 - E₁, 63
 - E₂, 63
 - Hofmann-, 64
 - Michaelis-Menten-, 43
 - reactie-, 45
 - Saytzeff-, 64
 - S_E2, 66
 - S_N1, 63
 - S_N2, 63
- meerbasisch, 29
- meso, 57
- mesomeer* effect, 62
- mesomerie*, 6, 70, 101
- mesoverbinding, 52
- meta, 75
- metrie
 - colori-, 45

dilato-, 45
 mano-, 45
 polari-, 45
 spectro-, 78
 volu-, 45
 model
 kinetisch, 39
molaire extinctiecoëfficiënt, 91
 molaliteit, 37
 molariteit, 37
 moleculaire
 zeef, 17
 molecuulion, 102
 molecuulorbitaal
 antibindend, 22
 bindend, 22
 niet-bindend, 22
 monochromatisch, 92
 monodentaat, 33
 multiplet, 99
 multipliciteit, 98
 naam
 areen, 50
 aryl, 50
 benzyl, 50
 fenyl, 50
 prefix, 48
 stam-, 48
 substituent-, 48
 naamgeving
 cis/trans, 48
 E/Z, 48
 endo/exo, 55
 koolstofverbindingen, 48
 R/S, 48, 56
 Nernst
 vergelijking, 39
 nitrering, 66
 normaalvibratie, 82, 83, 84
 nucleofiel, 60, 61
 nucleofiliciteit, 65
 omlegging
 tautomere, 52
 omringing
 octaëdrische, 33
 omringingsgetal, 10, 11
 onderzoek
 anionen-, 26
 ionen, 25
 kationen-, 25
 oplosbaarheid, 28
 oplossend vermogen, 78, 98
 optisch actief, 56
 optische antipode, 56
 orbitaal, 20, 21, 22
 - oriëntatie, 20
 atoom-, 21
 d-, 21
 delta-, 22
 f-, 21
 -grootte, 20
 hybride-, 23
 molecuul-, 22
 p-, 21
 pi-, 22
 s-, 21
 sigma-, 22
 -vorm, 20
 ortho, 75
 out of plane, 83
 overgangstoestand, 61, 62
overlap, 23
 zijdelingse, 24
 oxidatie, 68
 -middelen, 68
 ozonide, 68
 ozonolyse, 68
 pakkings-
 dichtheid, 16
 voorwaarde, 16
 para, 75
 pesticide, 59
 piek
 -hoogte, 99
 -oppervlak, 98
 polair
 oplosmiddel, 65
 poly
 -morf, 9
 -morfie, 9, 12
 -type, 11
 polytype, 12
 positie
 interstitiële, 16
 potentiaal
 chemische, 36
 primair, 60, 64, 73
 prioriteit
 R/S, 56
 -regel, 57
 projectie
 Fischer-, 56
 Wedge-Cram-, 56
 protolyt, 28
 protonmagneetje, 96
 pyranose, 72
R/S, 48
 racemaat, 58
 racemisatie, 65
 radicaal, 63
 reactie
 -constante, 41
 eerste orde-, 41
 gas-, 37
 Grignard-, 71
 -mechanisme, 45, 60
 nulde orde, 43
 -orde, 60
 tweede-orde, 41
 tweede-orde-, 41
 reactiviteit, 60, 64
 reagens
 Grignard-, 71
 reductie, 68, 70
 Clemmensen-, 67
 Wolff-Kishner-, 67
 reductor, 63
 referentie, 97
 regel
 afbraak-, 101
 cis-trans-, 48
 Markovnikov-, 73
 prioriteit-, 48, 54
 van Hund, 23
 van Pauli, 20
 verbods-, 81
 vuist-, 65
 rekvibratie, 83
 reproduceerbaar, 78
 resolutie, 78
 enzymatisch, 58
 -factor, 104
 retentietijd, 104
 richter
 meta-, 62
 ortho/para-, 62
 ringspanning, 53
 röntgen
 -onderzoek, 12
 -straalverstrooiing, 103
 rooster, 9
 -constante, 13
 -punt, 10
 rotatie, 80
 -as, 9
 -symmetrisch, 22
 Saytzev, 65
 scheidend vermogen, 105
 schotel, 104
 -getal, 105
 -hoogte, 105
 secundair, 60, 73
 skeletvibratie, 86
 snelheid
 grens-, 44
 snelheids-
 meting, 45
 vergelijking, 41, 42, 60
 spectrometrie, 78
 massa-, 100
 NMR-, 96
 UV/VIS-, 90
 spectroscopische
 technieken, 79
 spectrum
 elektromagnetisch, 80
 spiegel
 -beeld, 56
 -vlak, 9
 spin
 down, 20
 -spinkoppeling, 98
 up, 20
 stabiliteit
 thermodynamische, 40
 stamnaam, 48
 standaarddeviatie, 104
 stap
 langzaamste, 61
 stapeling
 kubisch, lichaamsgecentreerd,
 12, 13
 kubisch, vlakgecentreerd, 13
 kubische dichtste, 11
 stapelingspatroon, 13
 steady-state, 42
 stereo-
 centrum, 57
 isomerie, 52
 specifiek, 64, 65
 sterisch

effect, 60
 gehinderd, 68
 sterische
 hinderling, 64
 interactie, 53
 steroid, 55
 stoichiometrie, 35
 straalverhouding, 15
 straling, 85
 structuur
 ring-, 55
 zwitterion, 33
 subschil
 d-, 21
 f-, 21
 p-, 21
 s-, 21
 substituent, 48, 74
 substitutie, 60, 61
 sulfonering, 66
 symmetrie, 9, 83
 symmetrisch, 83
 syn, 74
 -additie, 65
 -cycloadditie, 68
 synthese
 Kiliani-Fischer-, 72
 systeem

star, 55
 temperatuur
 standaard-, 35
 tertiair, 60, 64, 65, 73
 thermisch instabiel, 74
 thermodynamisch, 36
 thermokoppel, 82
 threo, 57
 tijd
 halfwaarde-, 41
 halverings-, 41
 titervloeistof, 32
 titratie
 -curve, 32
 toestand
 stationaire, 42
 toestands
 -grootheid, 35
 tolbeweging, 20
 tralie, 82
trans, 75
 translatie
 -vectoren, 10
 transmissie, 85, 91
 uitsluitingsprincipe van Pauli, 20
 valentieschil, 23
 veldsterkte
 effectieve, 97

verblijftijd, 104
 verdelingscoëfficiënt, 103
 vergelijking
 Nernst-, 39
 van Arrhenius, 44
 van Clapeyron, 38
 van Clausius-Clapeyron, 38
 verloop
 eerst-orde-, 41
 verwaarloosbaar, 28
 vibratie, 80
 -spectra, 82
 vingerafdruk, 100
 vlakgecentreerde kubus, 14
 vloeistofchromatografie, 103
 volumearbeid, 35, 39
 VSEPR, 7
 warmte
 -capaciteit molaire, 38
 -geleiding, 38
 soortelijke, 38
 wet
 van Bragg, 103
 van Hess, 35
 van Lambert-Beer, 91
 x-straal, 103
 zeoliet, 17