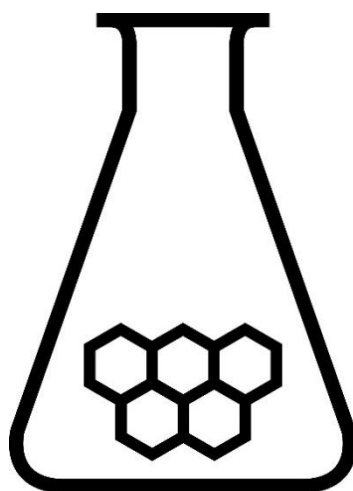


scheikunde olympiade

NATIONALE SCHEIKUNDEOLYMPIADE

Theorieboek basis 2021



**SCHEIKUNDE
OLYMPIADE**

 **BASF**
We create chemistry

**ALGEMENE CHEMIE
FYSISCHE CHEMIE
ORGANISCHE CHEMIE
ANALYSE**

© SLO, nationaal expertisecentrum leerplanontwikkeling, Amersfoort 2021

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

Samenstelling

Stichting Scheikundeolympiade:	drs. Peter de Groot †
Scheikunde Opgavengroep:	Olav Altenbug MSc
	Jacob van Hengst MSc
	Anna Reinhold
	Nena Slaats

Eindredactie: Emiel de Kleijn

Distributie: SLO, nationaal expertisecentrum leerplanontwikkeling

Datum: Amersfoort, februari 2021

Beste leerling,

Voor jou ligt het theorieboek van de nationale scheikundeolympiade. Dat je dit boek hebt gekregen, betekent dat je hoog gescoord hebt in de voorronde en zeker aanleg voor scheikunde hebt. In dit boek gaan we de kennis die je op school hebt opgedaan op een aantal vlakken verdiepen. Het tempo ligt waarschijnlijk een stuk hoger dan je gewend bent en je zult dan ook niet alles meteen begrijpen. De truc is dan niet bij de pakken neer te gaan zitten, maar actief met de stof aan de slag te gaan, vooral voor de nationale eindronde. Maak bijvoorbeeld een woordenlijst van begrippen die je niet kent door ze op te zoeken op internet (Wikipedia kan hierbij vaak helpen), stel vragen als je er niet uitkomt aan iemand die je kent en die iets meer afweet van scheikunde (zoals je docent). Blader ook eens door je Binas heen, daar staat vaak meer informatie in dan je denkt. Verder is het altijd een goed idee om een keer naar toetsen (en uitwerkingen) van voorgaande jaren te kijken (zie: www.scheikundeolympiade.science.ru.nl). En nog eens: wees niet ontmoedigd als het niet meteen lukt. Je hoeft geen tien te halen, je wordt gemeten aan de prestaties van de andere deelnemers. Het belangrijkste is en blijft dat je het leuk vindt met scheikunde bezig te zijn. Veel succes en plezier!

Inhoud

ALGEMENE CHEMIE.....	5
LEWISFORMULES EN VSEPR	6
<i>Lewisformule</i>	6
<i>VSEPR</i>	8
BOLSTAPELINGEN.....	11
<i>Inleiding</i>	11
<i>Kristalstructuur</i>	11
<i>Kristalroosters</i>	11
<i>Gaten in dichtste stapelingen</i>	14
<i>Metalen</i>	15
<i>Mathematische beschrijving van cubic-P, bcc en fcc</i>	17
<i>Berekening straalverhouding in ionaire stoffen</i>	18
<i>Dichtheid van een pakking</i>	21
KWANTUMTHEORIE (GOLFMECHANICA).....	22
<i>Inleiding</i>	22
<i>Enkele principes van de kwantummechanica</i>	22
<i>Atoomorbitalen</i>	28
<i>Superpositiebeginsel</i>	35
FYSISCHE CHEMIE	43
SAMENGESTELDE EVENWICHTEN	44
<i>Algemeen</i>	44
<i>Meerbasische zuren I</i>	44
<i>Meerbasische zuren II</i>	45
<i>Metaalcomplexen</i>	49
THERMODYNAMICA.....	51
<i>Enthalpie</i>	51
<i>Entropie</i>	52
<i>Gibbsenergie</i>	53
<i>Evenwichtsconstante</i>	53
<i>Elektrische arbeid</i>	55
<i>De vergelijking van Nernst</i>	55
GASWET	56
<i>Algemene gaswet</i>	56
<i>Temperatuurafhankelijkheid bij constante druk</i>	57
<i>Faseleer</i>	58
<i>Osmotische druk</i>	59
<i>Soortelijke warmte</i>	60
KINETIEK	61
<i>Snelheidsvergelijkingen</i>	61
<i>Steady-state model</i>	63
<i>Michaelis Menten</i>	64
<i>Vergelijking van Arrhenius</i>	65
<i>Methoden van snelheidsmeting</i>	66
ORGANISCHE CHEMIE	67
NAAMGEVING	69
<i>Alkanen en derivaten</i>	69
<i>Alkenen en derivaten</i>	69
<i>Overige</i>	70
STEREO-ISOMERIE.....	72
<i>Overzicht stereo-isomerie</i>	72
<i>Conformatie-isomeren/conformeren</i>	73
<i>Prioriteitenregel</i>	74

<i>Fischerprojectie</i>	75
OPTISCHE ISOMERIE	76
REACTIEMECHANISMEN	79
<i>Substitutie, nucleofiel</i>	79
<i>Substitutie bij aromaten, elektrofiel en nucleofiel</i>	81
<i>Substitutie, radicaal</i>	84
<i>Eliminatie</i>	84
<i>Additie, elektrofiel en radicaal</i>	86
<i>Hoe maak je elektrofielen geschikt voor S_E2?</i>	86
INSTRUMENTELE ANALYSE	88
INLEIDING TOT DE SPECTROSCOPIE	89
<i>Spectroscopie, algemeen</i>	89
<i>Overzicht spectroscopische technieken</i>	90
<i>Enkele veelgebruikte eenheden</i>	92
<i>De wisselwerking van straling en materie</i>	93
UV/VIS-SPECTROSCOPIE	94
<i>De mogelijke elektronenovergangen in een molecuul</i>	95
<i>Wet van Lambert-Beer</i>	97
<i>Eén-component analyse, colorimetrisch</i>	98
<i>Multi-component analyse</i>	98

Algemene Chemie

Lewisformules en VSEPR

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

Lewisformule

Het volgende stappenplan kan gebruikt worden bij het tekenen van een Lewisstructuur:

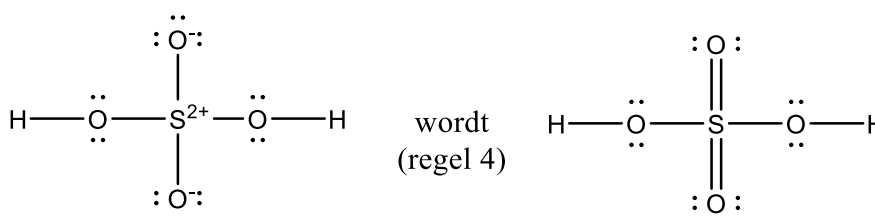
1. Tel het totaal aantal valentie-elektronen (dit noemen we V).
2. Bepaal het totaal aantal elektronen dat nodig is om een edelgasconfiguratie te hebben rond elk atoom (dit noemen we E) (dus dit is voor elk atoom 8, behalve voor H, hiervoor is het 2). Het verschil tussen V en E is het aantal elektronen in bindende elektronenparen $B = E - V$. Dit aantal gedeeld door 2 is dan het aantal bindende paren (bindingen) in het molecuul. Het aantal elektronen in niet-bindende elektronenparen wordt vervolgens gegeven door het aantal valentie-elektronen minus het aantal elektronen in bindende paren, dus $V - B$. Het aantal niet-bindende paren is vervolgens dit aantal gedeeld door twee.
3. Reken per atoom de formele lading uit. Deze formele lading vind je door per atoom het netto aantal valentie-elektronen te tellen (= aantal bindende elektronenparen $\times 1$ + aantal niet-bindende elektronenparen $\times 2$). De formele lading is dan gelijk aan: het aantal valentie-elektronen in het ongebonden atoom minus dit netto aantal.
4. Probeer deze formele ladingen zo klein mogelijk te houden door verschuiven van een of meer elektronenparen. Houd hierbij rekening met het feit dat atomen vanaf de 3^e periode in het periodiek systeem (in het bijzonder P en S) meer dan vier elektronenparen om zich heen mogen hebben. B heeft dikwijls maar drie elektronenparen.

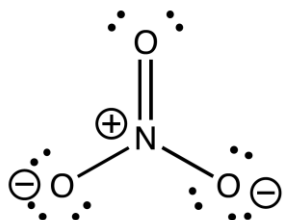
Het centrale atoom is meestal het minst elektronegatief: de meest-elektronegatieve atomen (en de atomen met maar één binding) zitten dus aan de buitenkant.

Voorbeelden

H_2SO_4

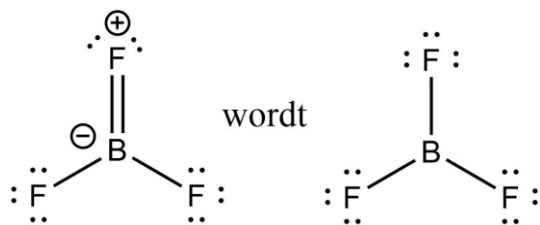
Totaal valentie-elektronen	$2 \cdot 1 + 5 \cdot 6$	=	32
(V):			
Aantal elektronen nodig voor edelgasconfiguratie (E):	$2 \cdot 2 + 5 \cdot 8$	=	44
	Verschil:		12; 6 bindende paren
	$32 - 12$	=	20; 10 niet-bindende paren



NO₃⁻Figuur 1: Lewisstructuur NO₃⁻

Totaal valentie-elektronen (V):	5 + 3·6 + 1 =	24
Aantal elektronen nodig voor edelgasconfiguratie (E):	8 + 3·8 =	32
Verschil:		8; 4 bindende paren
24 - 8 =		16; 8 niet-bindende paren

Bij nitraat is er geen herschikking van elektronenparen mogelijk om kleinere formele ladingen te krijgen. Wel kun je nog twee andere gelijkwaardige elektronenformules tekenen (met dezelfde hoeveelheid formele ladingen). 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 (*bond order*) is het aantal bindende elektronenparen tussen twee atomen in een molecuul.

BF₃Figuur 2: Lewisstructuur BF₃

	3 + 3·7 =	24
Totaal valentieelektronen (V):		
Aantal elektronen nodig voor edelgasconfiguratie (E):	4·8 =	32
Verschil:		8; 4 bindende paren
24 - 8 =		16; 8 niet-bindende paren

Dit geeft de linker structuur in Figuur 1 Na herschikken geeft dit de rechter structuur uit Figuur 1

VSEPR

Van een molecuul wordt de ruimtelijke vorm, de geometrie, beïnvloed door de afstoting van elektronenparen in de valentieschil van centrale atomen in het molecuul (Valence Shell Electron Pair Repulsion, VSEPR). Met behulp van dit gegeven kan de geometrie van moleculen geschat worden door naar deze elektronenparen te kijken.

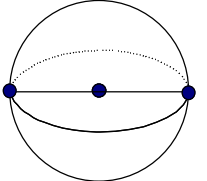
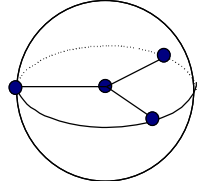
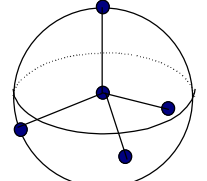
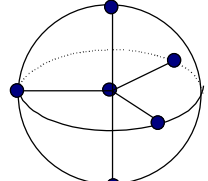
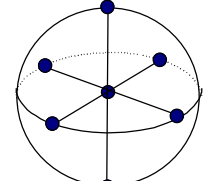
Geometrie rond een atoom

De ideale geometrie rond een atoom wordt bereikt wanneer er een minimale afstoting is tussen de paren elektronen (bindend en niet-bindend) rond het betreffende atoom. Aan de hand van het aantal elektronenrichtingen (dit noemt men ook wel de *omringing* van een atoom) rond elk atoom kan men de geometrie rond dat atoom bepalen met behulp van de basisgeometrieën in Tabel 1. Elke afzonderlijke binding (al dan niet meervoudig) of niet-bindend paar vormt een richting. In Tabel 2 is te zien hoe elke geometrie er ruimtelijk uit ziet.

Tabel 1: Aantal elektronenrichtingen en hybridisatie/geometrie

omringing	hoek	hybridisatie ¹	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 bipiramidaal
6	90	d ² sp ³	octaëdrisch
7	90,108	d ³ sp ³	pentagonaal bipiramidaal

Tabel 2: Omringing en ruimtelijkheid

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

Er treedt soms een verstoring op van de ideale geometrie, want niet alle elektronenrichtingen nemen evenveel ruimte in:

niet-bindend elektronenpaar > 3-voudige- > 2-voudige- > enkele binding

¹ Voor uitleg over *hybridisatie* zie paragraaf 0.

Een niet-bindend elektronenpaar neemt dus (veel) meer ruimte in dan elektronenparen in een binding.

De grootste elektronenwolken gaan op de royaalste plaatsen zitten. Zo gaan niet-bindende paren of meervoudige bindingen in de trigonale bipiramide zich op de *equatoriale posities* bevinden. Elektronegatieve substituenten (met dunne elektronenwolk) hebben een voorkeur voor een *axiale positie*. De *equatoriale positie* is de positie waarin een elektronenpaar twee aangrenzende paren heeft op 90° en twee op 120° , de axiale positie heeft daarentegen drie equatoriale buren op 90° en één buur op 180° . Hieruit valt dus ook op te maken dat de *equatoriale posities* minder interactie ondervinden met buren dan de *axiale posities*, aangezien de aangrenzende substituenten zich gemiddeld op grotere afstand (grotere hoeken) bevinden.

Bij een octaëdrische omringing komen niet-bindende elektronenparen juist op de *axiale posities*. Dit is zo omdat hier extra repulsie optreedt door de bijkomende buur op de equatoriale positie.

Grotere elektronegativiteit van de atomen die aan het centrale atoom gebonden zijn zorgt voor versmalling van de elektronenwolken tussen het betreffende atoom en het centrale atoom, waardoor de onderlinge afstoting met de buur-substituenten minder wordt en de bindingshoek dus kleiner: FNF-hoek in $\text{NF}_3 < \text{HNH}$ -hoek in NH_3

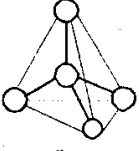
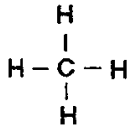
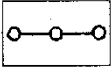
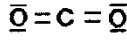
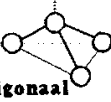
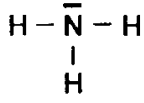
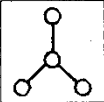
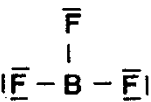
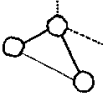
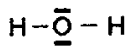
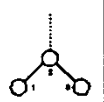
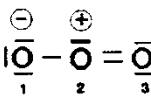
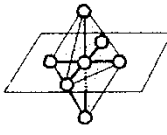
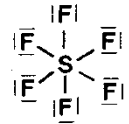
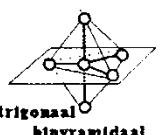
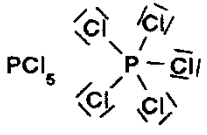
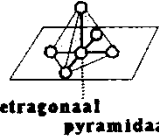
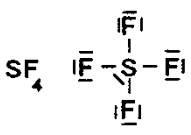
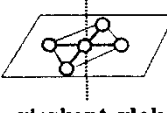
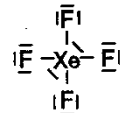
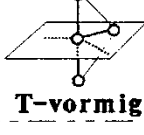
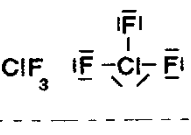
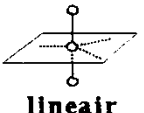
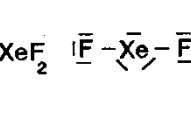
Hoe groter het centrale atoom, des te minder onderlinge afstoting: HPH-hoek in $\text{PH}_3 < \text{HNH}$ -hoek in NH_3 .

Wanneer men spreekt over de geometrie van een *molecuul* (in plaats van de geometrie van/rond een *atoom*) wordt alleen gekeken naar de geometrie van de bindende elektronenparen, dus de onderlinge posities van atomen. De volgende paragraaf zal deze molecuulgeometrieën bespreken.

Geometrie van een molecuul

Een overzicht van alle mogelijke molecuulgeometrieën vind je in Figuur 3.

Figuur 3: 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		2	0	 lineair	CO ₂	
4	1	 trigonaal pyramidaal	NH ₃		3	0	 trigonaal vlak	BF ₃	
4	2	 gehoekt	H ₂ O		3	1	 gehoekt	O ₃	
Geometrie van moleculen <i>Fig.5.11</i>					Geometrie van moleculen <i>Fig.5.11</i>				
O = omringing LP = lone pair (vervolg)					O = omringing LP = lone pair (vervolg)				
O	LP	vorm	voorbeeld		O	LP	vorm	voorbeeld	
			verb.	lewisstructuur				verb.	lewisstructuur
6	0	 octaëdrisch	SF ₆		5	0	 trigonaal bipyramidaal	PCl ₅	
6	1	 tetragonaal pyramidaal	IF ₅		5	1	 wip-vormig	SF ₄	
6	2	 vierkant vlak	XeF ₄		5	2	 T-vormig	ClF ₃	
					5	3	 lineair	XeF ₂	

Bolstapelingen

Inleiding

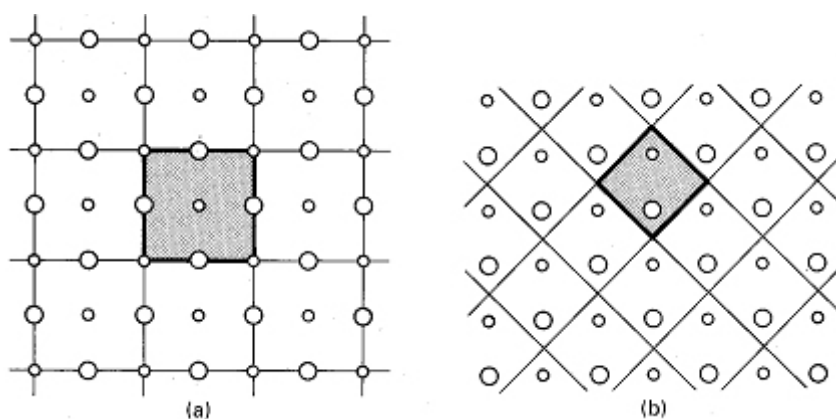
De thermodynamisch meest stabiele stapelingen die atomen en ionen in vaste stoffen aannemen, hebben bij de heersende druk en temperatuur een minimale *Gibbs vrije energie*². Omdat de krachten die de ene structuur bevorderen ten opzichte van de andere zo nauwkeurig in balans zijn, zijn veel kristallijne 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.

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.

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 4). De gestapelde cellen kunnen uit elkaar verkregen worden door eenvoudige translatie. Dat wil zeggen dat alle cellen in het hele kristal door verplaatsing zonder rotatie, reflectie of inversie uit elkaar verkregen kunnen worden. Er is een scala aan mogelijkheden bij het kiezen van een eenheidscel, zoals het tweedimensionale voorbeeld laat zien, maar in het algemeen verdient het de voorkeur een cel te kiezen die beschikt over alle symmetrie-elementen van de rangschikking van de atomen. Zo verdient de eenheidscel in a die de viervoudige rotatieas van de eenheidscel laat zien en de verschillende spiegelvlakken de voorkeur boven b die slechts een enkel spiegelvlak bezit.

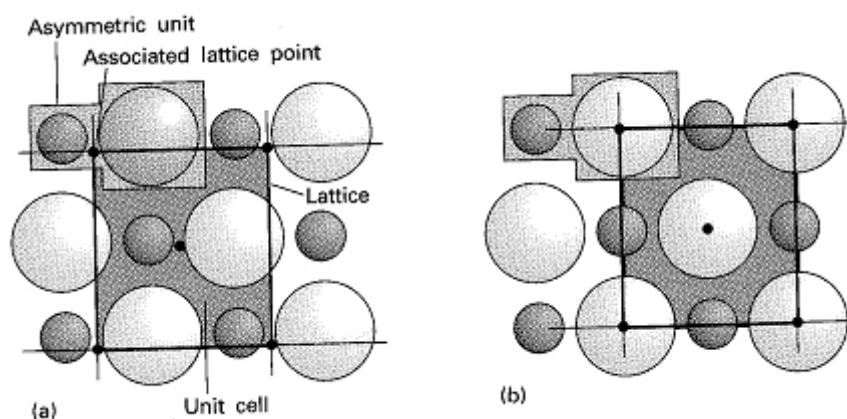


Figuur 4: Van eenheidscel naar kristalcel

Het patroon van atomen, ionen of moleculen in een kristal wordt voorgesteld door een reeks punten, *rooster* genoemd.

² Gibbs vrije energie wordt besproken in paragraaf 0. Voor nu is het voldoende te weten dat wanneer de Gibbs vrije energie minimaal is, het systeem in evenwicht en dus stabiel is.

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.



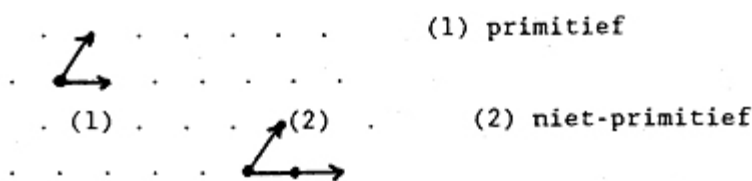
Figuur 5: Roosterpunten: onderlinge posities van asymmetrische eenheid.

De eenheidscel wordt gevormd door de roosterpunten met rechte lijnen te verbinden (Figuur 5). 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.

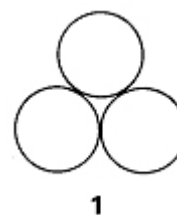
De stapeling van bollen

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

De dichtste-bolstapelingen



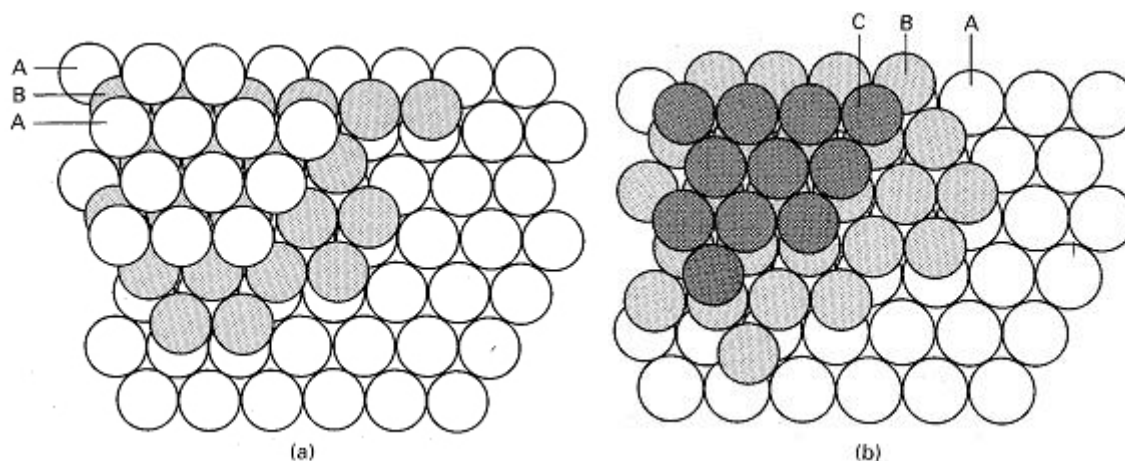
Figuur 7: Translatievectoren



Figuur 6

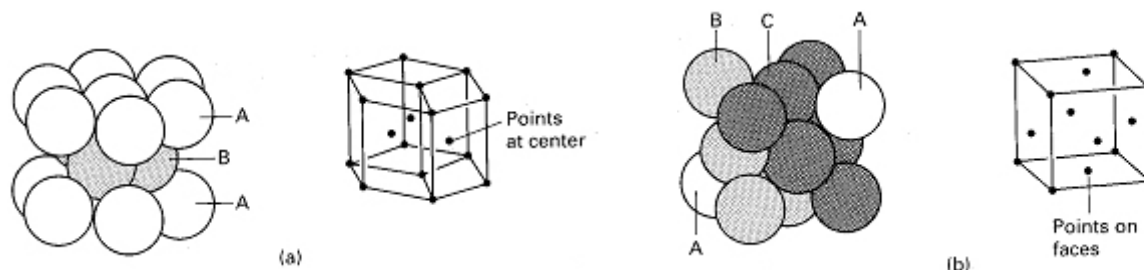
Dichtste stapelingen van identieke bollen verkrijgt men door dichtst-gepakte lagen op elkaar te stapelen. De beginstructuur wordt gevormd door een bol te plaatsen in de inkeping tussen twee elkaar rakende bollen; hierbij ontstaat een gelijkzijdige driehoek (**1**). De hele laag wordt dan gevormd door steeds nieuwe bollen te leggen in de inkepingen tussen de bollen die er al liggen. Een volledige dichtst-gestapelde laag bestaat uit bollen die elk in contact staan met zes naaste burens. Bij deze ordening liggen de middelpunten van de bollen in een (plat) vlak. Deze middelpunten vormen dan een patroon van aaneensluitende gelijkzijdige driehoeken (zie de witte bollen in Figuur 6). Zo'n laag is een tweevoudig periodieke structuur en moet dus gekenmerkt zijn door twee *translatievectoren* (vectoren die zeggen hoeveel en in welke richting je moet opschuiven om van roosterpunt naar roosterpunt te gaan). In Figuur 7 zijn translatievectoren voor een primitieve en een niet-primitieve cel aangegeven. Een primitieve cel bevat (als je bollen/roosterpunten die er half in liggen ook maar half meetelt etc.) precies één asymmetrische eenheid, dus één volledig roosterpunt (Figuur 5b). Een niet-primitieve bevat er meer (Figuur 5a).

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.)



Figuur 8: De dichtste stapelingen, hexagonaal en kubisch

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 (hexagonal closed packed)), Figuur 7a en Figuur 8a). 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 (cubic closed packed), Figuur 7b en Figuur 8b) of nauwkeuriger *vlakgecentreerd kubisch* (fcc (face-centered cubic)).

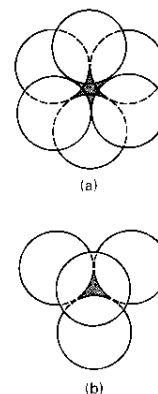


Figuur 9: Hexagonale en kubische eenheidscel

Gaten in dichtste stapelingen

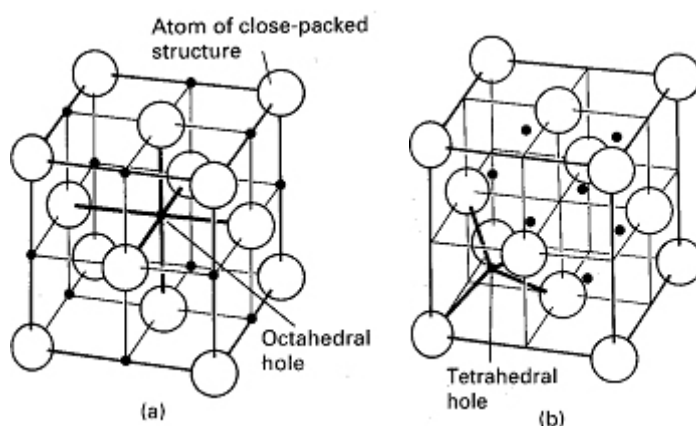
In een dichtste stapeling van harde bollen komen twee soorten *gaten/holten* (onbezette ruimten) voor. De ruimte die door de gaten voorgesteld wordt is in een echte vaste stof niet leeg omdat de elektronendichtheid niet abrupt eindigt zoals het harde bollenmodel suggereert. Het soort gat en de verdeling 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 10a). 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. 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 13, pagina 18).



Figuur 10: Octa- en tetraëderholte (respectievelijk (a) en (b))

Een *tetraëderholte* (T, gearceerd in Figuur 10b) 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 $0,225r ((\sqrt{3}/2 - 1) \cdot r)$. In Figuur 11b worden de posities van de tetraëderholtes in een fcc-rooster aangegeven. Uit de tekening blijkt dat elke holte vier aanliggende roosterpunten heeft in een tetraëdrische rangschikking. Grotere bollen passen slechts in deze holtes als de oorspronkelijke structuur iets opgerekt wordt.



Figuur 11: Octa- en tetraëderholtes (a respectievelijk b) in een rooster

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. 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.

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 3 geeft voor enkele elementen de kristalstructuur.

Tabel 3: Kristalstructuren van enkele metallische elementen bij 25 °C en 1 bar

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

Dichtst-gestapelde metalen

Welk dichtst-gestapelde polytype – hcp of fcc – een metaal aanneemt, hangt af van de eigenschappen van de elementen, de interactie van de atomen met burens verderop en het geringe effect van de ruimtelijk oriëntatie van de atoomorbitalen (elektronenwolken; zie paragraaf 1.3.3). 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.

Structuren die geen dichtste stapeling zijn.

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

Een veelvoorkomende 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 12a). Metalen met zo'n structuur hebben een omringing van 8. Ofschoon bcc een minder dichte stapeling heeft dan fcc 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% van de ruimte ongevuld, vergeleken met 26% in de dichtste stapelingen.

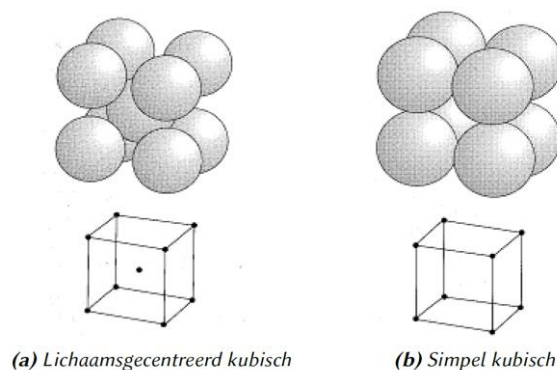
De minst gewone metallische structuur is de *primitief kubische* (cubic-P) structuur (Figuur 12b), waarin de atomen, roosterpunten liggen op de hoekpunten van een kubus. De omringing van een cubic-P structuur is slechts 6. Een vorm van polonium (α -Po) is onder normale omstandigheden het enige voorbeeld 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.



Figuur 12: Bcc- en cubic-P-structuur

Mathematische beschrijving van cubic-P, bcc en fcc.

In de volgende wiskundige beschrijving van structuren, zullen de lengtes van de ribben van de kubus (of andersoortige vorm die ontstaat uit het uitrekken of onder een hoek plaatsen van de ribben van een kubus) die de eenheidscel vormt aangeduid worden met a , b en c . Alle hieronder besproken structuren zijn ook terug te vinden in de Binas: Tabel 67D2)

Primitieve kubus (cubic-P)

Dit is het eenvoudigste geval: $a = b = c$ en alle ribben loodrecht op elkaar.

Motief: één atoom op $(0,0,0)$ (Figuur 12b) (De oorsprong wordt gekozen op een van de hoekpunten van de cel. De coördinaten in termen van de lengtes van de ribben, dus $(1,1,1)$ is de tegenoverliggende hoek via de ruimtediagonaal en $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ is het midden van de cel.)

Dit is mathematisch erg eenvoudig, maar als structuur heel zeldzaam. Gevonden bij polonium (α -Po, Figuur 12b). Deze cel noemt men *primitief kubisch*, omdat deze cel net als de primitieve cel slechts één atoom bevat – immers liggen de 8 atomen op de hoekpunten elk maar voor $\frac{1}{8}$ in de cel. Je kunt dus ook in plaats daarvan alleen het volledige atoom op $(0,0,0)$ voor deze cel meerekenen.

De *roosterconstante* (lengte van de 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 $336/2 = 168$ pm.

Lichaamsgecentreerde kubus (bcc)

$a = b = c$ en alle ribben loodrecht op elkaar.

Motief: twee atomen, waarvan één op $(0,0,0)$ en een tweede atoom op $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ (Figuur 12a)

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.

Vlakgecentreerde kubus (fcc)

$a = b = c$ en alle ribben loodrecht op elkaar.

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 11a,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 11a,b).

Octaëdrische holtes

Eén octaëdrische holte wordt gevormd door alle atomen op de middens van de vlakken van de fcc-eenheidscel, zie Figuur 11a. 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 met 3 aangrenzende cellen ligt er maar $\frac{1}{4}$ van de holte in de cel. Samen geven zij een bijdrage van 3 holtes per eenheidscel ($12 \cdot \frac{1}{4} = 3$). De coördinaten van de centra zijn dan bv. $(\frac{1}{2}, 0, 0)$, $(\frac{1}{2}, 1, 0)$, $(1, \frac{1}{2}, 1)$, $(0, \frac{1}{2}, 1)$, etc. De as van een holte is een ribbe. Een holte wordt gevormd door de twee atomen in de cel getekend op het uiteinde van de as, twee atomen in de cel getekend op de middens van de twee aangrenzende vlakken en de twee laatste atomen zijn afkomstig van aangrenzende cellen. Het zal duidelijk zijn dat een eenheidscel in totaal 4 octaëdrische holtes bevat.

Tetraëdrische holtes

De centra van de 8 tetraëdrische holtes bevinden zich op:

$$\begin{array}{cccc} (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}) & (\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}) & (\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}) & (\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}) \\ (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}) & (\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}) & (\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}) & (\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}) \end{array}$$

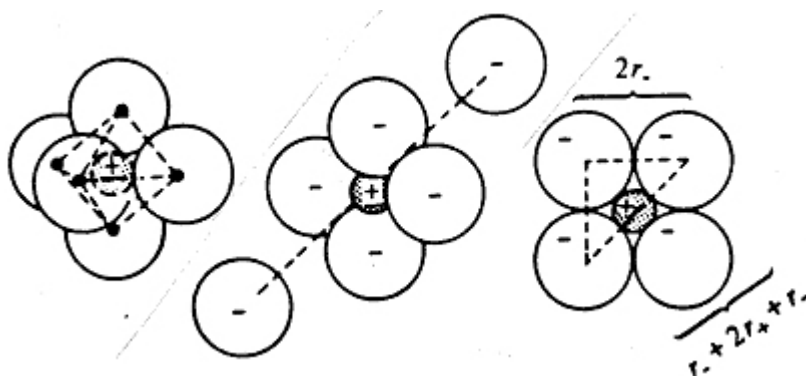
Alle holtes liggen geheel in de eenheidscel en behoren dus ook alle tot die cel. De tetraëdrische holte $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ (zie Figuur 11b) wordt gevormd door het atoom op het hoekpunt $(1,0,0)$, het atoom in het midden van het grondvlak $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, het atoom 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 11b is het tetraëdrisch centrum $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ volledig aangegeven. Octaëdrische holtes zijn bijna tweemaal zo groot als tetraëdrische holtes.

Berekening straalverhouding in ionaire stoffen

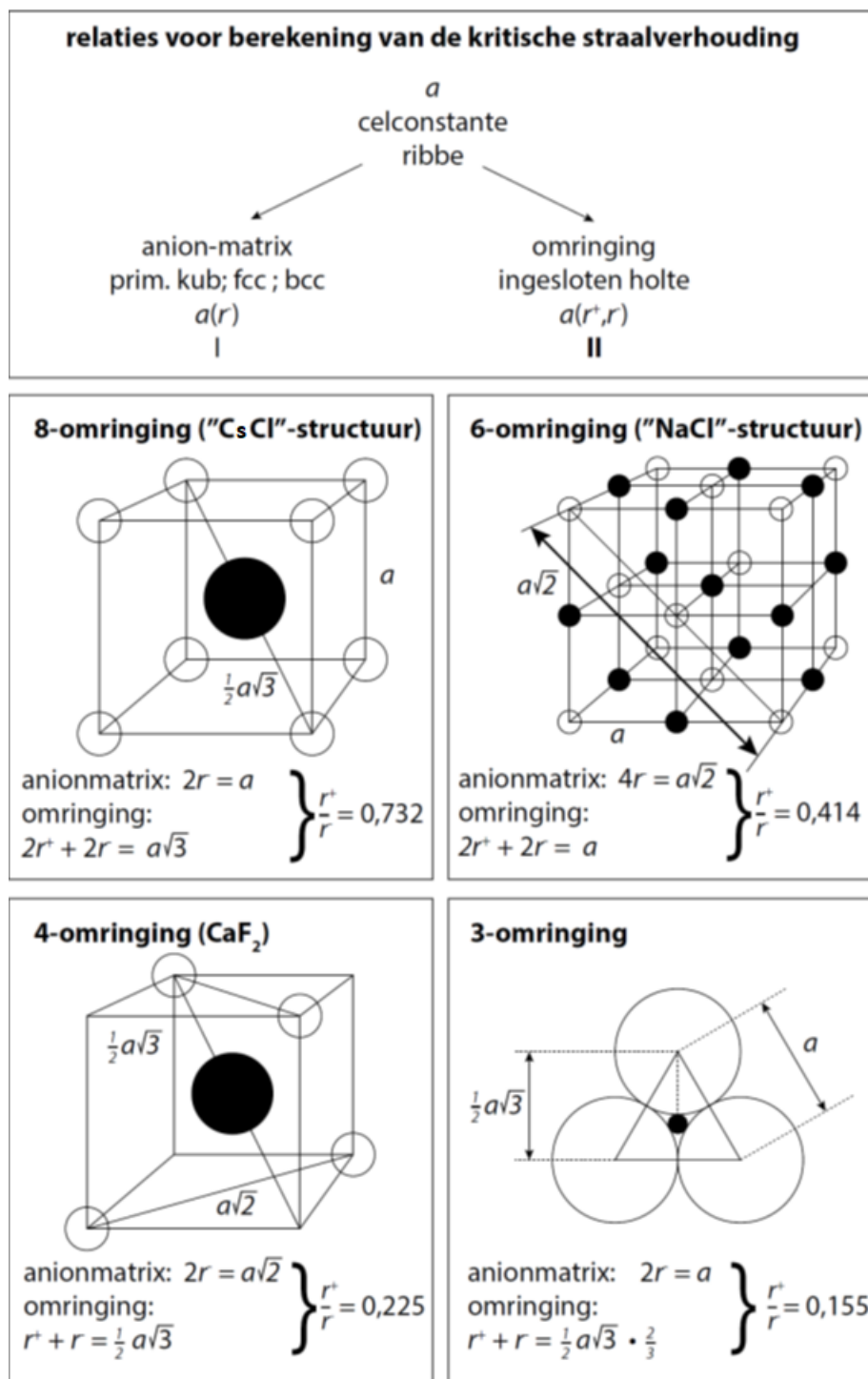
Ionaire stoffen kunnen beschreven worden met dichtste stapelingen van (meestal) negatieve ionen waarbij een gedeelte van de octaëder- en tetraëderholten gevuld zijn met kleine (meestal) positieve ionen.

Met behulp van wat eenvoudige wiskunde (naar keuze met Pythagoras of met trigonometrische identiteiten) kan dan voor elke geometrie de ideale straalverhouding berekend worden tussen deze ionsoorten, waarbij de positieve ionen de grootst mogelijke straal hebben om nog in de holten te passen. Zie hiervoor Figuur 13 en ga de berekeningen na; hierbij is a de lengte van de ribbe van de cel, bij “anionmatrix” wordt een vergelijking gevonden die a aan r^- (straal negatieve ion, wit in het figuur) relateert en bij “omringing” een vergelijking die a aan r^- en r^+ (straal positieve ion, zwart in het figuur) relateert, zodat door gelijkstellen van de twee uitdrukkingen voor a (ofwel substitueren) de straalverhouding gevonden kan worden. Voor het overzicht zijn de witte bollen op enige afstand van elkaar getekend, maar eigenlijk raken die elkaar steeds. (Bij CaF_2 is eigenlijk F^- zwart en Ca^{2+} de wit getekend, maar in de berekening is er nog steeds vanuit gegaan dat de zwarte bol het kation en de witte bollen anionen zijn ook al is dat voor het voorbeeld CaF_2 eigenlijk niet het geval. In plaats van r^+ en r^- zouden we dus ook algemener r_{klein} en r_{groot} kunnen gebruiken.) De 8-omringing komt als je alleen naar de anionen kijkt overeen met een primitief kubische structuur, en inclusief de kationen met een bcc structuur. De 6-omringing komt (alleen de anionen) overeen met een fcc-structuur, de 4-omringing met een deeltje dat in een tetraëderholte van een rooster zit en de 3-omringing met een deeltje dat in een driehoek van atomen van bijvoorbeeld een hcp gepakt rooster zit (komt zelden voor).

Voorbeeld: straalverhouding met kation in octaëderholte



$$\begin{aligned}\frac{2r_-}{2r_- + 2r_+} &= \cos 45^\circ = 0,707 \\ r_- &= 0,707r_- + 0,707r_+ \\ 0,293r_- &= 0,707r_+ \\ \frac{r_+}{r_-} &= \frac{0,293}{0,707} = 0,414\end{aligned}$$

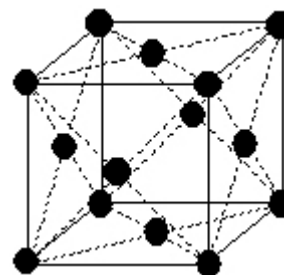


Figuur 13 Berekening straalverhouding in ionaire rooster

Dichtheid van een pakking

We nemen de fcc structuur als voorbeeld:

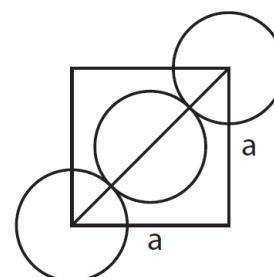
aantal bollen in eenheidscel	$8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2}$
straal van een bol	r
volume van een bol	$\frac{4}{3} \pi r^3$
ribbe van de kubus	a
volume van de kubus	a^3



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

De pakkingsvoorwaarde voor een fcc-rooster is (zie rechts): $4r = a\sqrt{2}$

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



Let op bij een hexagonale pakking, de cel is geen kubus.

kristalstructuur	aanduiding	aantal bollen in eenheidscel	pakkings-voorwaarde	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	$8 \cdot \frac{1}{8} + 1 = 2$	$2r = \frac{1}{2} a \sqrt{3}$	$\frac{1}{8} \pi \sqrt{3} = 0,68$
simpel kubisch	sc	$8 \cdot \frac{1}{8} = 1$	$2r = a$	$\frac{1}{6} \pi = 0,52$

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

Kwantumtheorie (golfmechanica)

Inleiding

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

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

Deeltjes- en golftheorie geven beide dus maar één facet van de gecompliceerde werkelijkheid weer.

In de kwantum- of golfmechanica beschrijft men deeltjes (vooral elektronen) met behulp van een golftheorie. Men spreekt dan bijvoorbeeld van een *elektrongolf*.

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

Elektrongolven zijn staande golven die zich vanuit de kern in alle richtingen uitstrekken. Zo'n staande golf ψ heeft op een bepaalde plaats (x,y,z) in de ruimte steeds dezelfde amplitude, $\psi(x,y,z)$. Deze amplitude heeft geen fysische betekenis; wel het kwadraat ervan, ψ^2 , dat evenredig is met de *energiedichtheid* (intensiteit) van de elektrongolf. Hoe groter de energiedichtheid des te sterker is de elektrongolf voelbaar: $\psi^2 d\tau$ is evenredig met de kans het elektron in een volume-elementje $d\tau$ aan te treffen, als je er met een meting achter zou proberen te komen waar het elektron is. In de kwantummechanica heeft een deeltje voordat je meet waar het is dus niet één bepaalde plaats!

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

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

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

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

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

Enkele principes van de kwantummechanica

Een grondbeginsel van de kwantummechanica is dat materie golfeigenschappen vertoont. Deze eigenschap van de materie maakt het noodzakelijk een deeltje, zoals een elektron in een atoom, te beschrijven met een golffunctie ψ . Dit is een wiskundige functie van de plaatscoördinaten, x , y en z en van de tijd t .

Een golffunctie beschrijft de verdeling van elektronen in atomen en staat dus centraal bij het interpreteren van de eigenschappen van een atoom en de verbindingen die ze vormen.

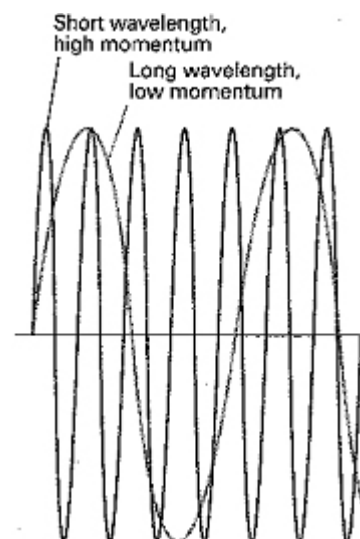
De De Broglie-relatie en de kinetische energie

In 1924 deed de Franse fysicus Louis de Broglie (spreek uit: de-brui-je) de radicale veronderstelling dat een deeltje geassocieerd is met een golf (golffunctie). Hij beweerde dat de golflengte λ van de golf (zijn piek-piekafstand) omgekeerd evenredig is met de impuls (Engels: momentum) p van het deeltje (massa $\times$ snelheid):

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

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

De De Broglie-betrekking laat zien dat hoe groter de impuls van een deeltje, hoe kleiner de golflengte van zijn golffunctie. De betrekking is bevestigd doordat snel bewegende elektronen verstrooiing vertonen, wat een typisch golfverschijnsel is.



Het onzekerheidsprincipe

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

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

onzekerheid in impuls en $\hbar = \frac{h}{2\pi}$. Een van de belangrijke gevolgen hiervan voor de chemie is

dat het golfkarakter niet strookt met de beschrijving van elektronen als deeltjes in precieze banen rond een kern (zoals planeten om de zon).

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

De Schrödingervergelijking

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

Als de Schrödingervergelijking wordt opgelost voor een vrij deeltje (zoals een elektron in een bundel), vindt men dat de golffunctie een golflengte heeft die overeenstemt met de De Broglie-betrekking en dat er voor elke golflengte oplossingen zijn van de vergelijking. Als de vergelijking echter opgelost wordt voor een deeltje dat in een kleine ruimte opgesloten wordt of dat gebonden is aan een aantrekkend centrum (zoals een elektron in een atoom),

dan vindt men slechts aanvaardbare oplossingen bij bepaalde energieën. Dat betekent dat de energie van zo'n deeltjes gekwantiseerd is ofwel beperkt tot discrete (bepaalde) waarden. Later zien we dat sommige andere eigenschappen (bijvoorbeeld het hoekmoment) ook gekwantiseerd zijn. Deze kwantisering van fysische grootheden is van zeer diepgaand belang in de chemie want zij zorgt ervoor dat atomen en moleculen stabiel zijn en bepaalt ook de te vormen bindingen.

De Schrödingervergelijking staat centraal in de bespreking van elektronen, atomen en moleculen. Het is een differentiaalvergelijking, die in veel gevallen niet exact oplosbaar is (we hebben dan bijvoorbeeld een computer nodig om oplossingen te benaderen) en hoewel het voor nu absoluut niet nodig is de vergelijking zelf op te kunnen lossen, is het toch handig na te gaan hoe de oplossingen eruitzien. Voor het eenvoudige geval van een deeltje met massa m dat beweegt in een één-dimensionale ruimte met een potentiële energie V , luidt de vergelijking:

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

Hierin is $\hbar = h/2\pi$. Hoewel deze vergelijking misschien het best beschouwd kan worden als een fundamenteel postulaat, kan de vorm ervan enigszins gemotiveerd worden door op te merken dat de eerste term, evenredig met $\frac{d^2\psi}{dx^2}$, in wezen de kinetische energie van het

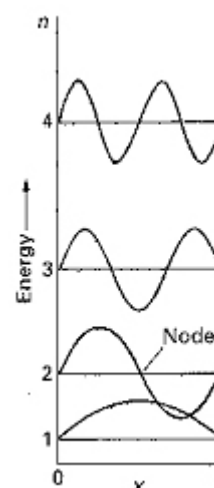
elektron is. De vergelijking drukt eigenlijk alleen maar in kwantummechanische termen uit dat de totale energie E de som is van de kinetische energie E_{kin} en de potentiële energie V . De linker kant van de vergelijking wordt ook wel geschreven als $H\psi$ waarbij H de Hamiltoniaan wordt genoemd.

Kwantisering

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

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

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



Figuur 14: De golffuncties ψ_n met $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ voor een deeltje in een één-dimensionale doos

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

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

De toegestane energieën voor het deeltje worden gegeven door

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

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

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

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

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

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

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

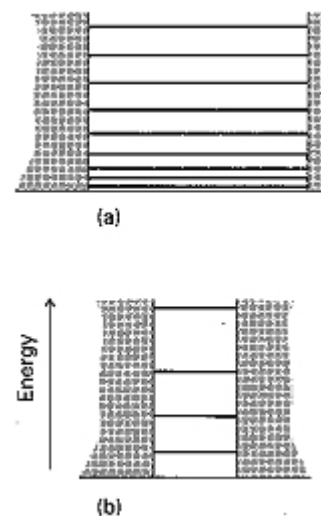
We zien dat de onderlinge afstand kleiner wordt als L toeneemt (Figuur 15). Op een dergelijke wijze gedragen de energieniveaus van atomen en moleculen zich ook; ze komen dicht bij elkaar liggen als de afmetingen van het systeem toenemen. Een klein He-atoom heeft bijvoorbeeld grote afstanden tussen de energieniveaus en is daardoor inert t.o.v. zijn omgeving: het vormt geen verbindingen. Een groot xenonatoom aan de andere kant heeft kleine afstanden en reageert voldoende sterk met zijn omgeving om verscheidene verbindingen te kunnen vormen.

Overgangen

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

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

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



Figuur 15: Energieniveau's van een deeltje in een doosje

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

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

Omdat de eigenschappen van het licht – vooral zijn frequentie – een belangrijke bron van informatie zijn omtrent energieniveaus, is het gebruikelijk de energieniveaus zelf uit te drukken in termen van hoeveelheden en eenheden die gewoonlijk gebruikt worden voor stralingseigenschappen. De meest gebruikte grootheid is het golfgetal $\tilde{\nu}$:

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

kan worden gezien als het aantal golflengten van de straling die passen in 1 cm, dus hoe korter de golflengte (hoe hoger de frequentie), hoe hoger het golfgetal.

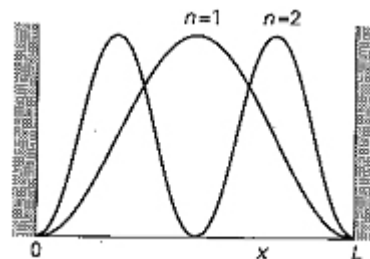
Infraroodspectrometers ter bestudering van moleculaire vibraties werken in het golfgetalgebied 200 tot 4000 cm^{-1} . Golfgetallen van zichtbaar licht liggen rond $2 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$; die van ultraviolet licht liggen bij 10^5 cm^{-1} . In termen van het golfgetal luidt de Bohr-frequentievoorwaarde $\Delta E = hc\tilde{\nu}$.

De Born-interpretatie

De Broglie wist niet echt wat hij bedoelde met de ‘golf’ die ‘geassocieerd’ is met een deeltje. Een beter begrip leverde de Duitse fysicus Max Born. Hij stelde dat het kwadraat ψ^2 van de golf functie evenredig is met de waarschijnlijkheid om een deeltje aan te treffen per ruimte-eenheid (voor 1D dus de kans per meter). Volgens de Born-interpretatie is er een grote kans een deeltje aan te treffen als ψ^2 groot is en je zult het deeltje niet vinden als ψ^2 nul is. De grootheid ψ^2 wordt de kansdichtheid van het deeltje genoemd.

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

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



Figuur 16: Waarschijnlijkheidsdichtheid (ψ^2) van twee staande golven met $n = 1, 2$

De totale waarschijnlijkheid het elektron ergens in de ruimte te vinden is de som (integraal) van de kansen om het aan te treffen in alle volume-elementjes waaruit die ruimte opgebouwd gedacht kan worden. De kans om ergens te zijn is 1 (een deeltje is zeker ergens), zodat een golffunctie moet voldoen aan:

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

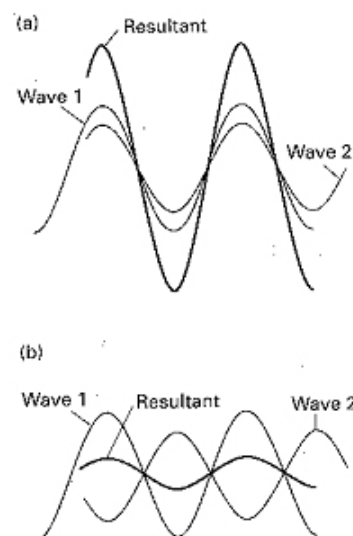
Golffuncties die aan deze voorwaarde voldoen, noemt men genormaliseerd. Bij de Born-interpretatie mag je “is evenredig met” vervangen door “is gelijk aan” bij genormaliseerde golffuncties.

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

Het teken van een golffunctie

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

Het teken van de golffunctie mag evenwel niet genegeerd worden. Bij het uitvoeren van berekeningen is dit teken van cruciaal belang en alleen als we zoeken naar een fysische interpretatie nemen we het kwadraat van de golffunctie en raken daarbij de betekenis van het teken kwijt. Het teken van de golffunctie is vooral van belang als twee golven dezelfde ruimte delen. Een positief deel van de ene golf wordt dan opgeteld bij een positief deel van de andere golf waardoor een versterkte golffunctie ontstaat. Dit noemt men constructieve (positieve) interferentie (Figuur 17a). Het betekent dat waar de golffuncties overlappen er een aanzienlijk grotere kans is de deeltjes, beschreven door de golffuncties, aan te treffen. Dit aspect van golffuncties is van groot belang bij het verklaren van de chemische binding. Positieve en negatieve gedeelten kunnen elkaar uitdoven. Deze destructieve (negatieve) interferentie verkleint de kans deeltjes aan te treffen aanzienlijk (Figuur 17b).



Figuur 17: Superpositie van golffuncties

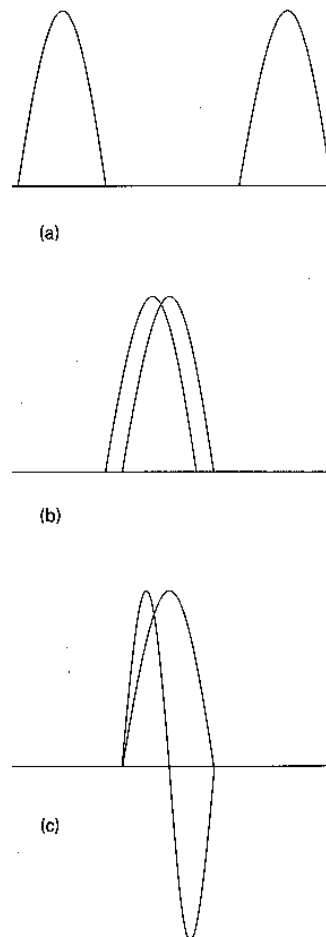
De mate waarin twee golffuncties ψ_1 en ψ_2 met elkaar interfereren wordt gemeten door de overlapintegraal, gedefinieerd als

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

(Het sterretje achter ψ_1 betekent overigens dat je de complexe geconjugeerde ervan neemt, iets wat je altijd bij een van de twee golffuncties moet doen als je kwantummechanische golffuncties vermenigvuldigt, maar wat nu niet zo van belang is.)

Als twee golffuncties ruimtelijk ver van elkaar gescheiden zijn (Figuur 18a, bijvoorbeeld als ze deeltjes beschrijven in verschillende dozen), dan is $S = 0$ omdat de ene functie groot is waar de andere klein is; dan is hun product overal klein. Als de twee golffuncties erg op elkaar lijken en hetzelfde teken hebben in het gebied dat ze delen (Figuur 18b), nadert S tot 1 (deze waarde verkrijgt je als twee identieke golven samenvallen). Als twee golffuncties constructief interfereren in het ene gebied, maar destructief in het andere (Figuur 18c), dan zal S vrijwel 0 zijn. Een voorbeeld hiervan is de overlapintegraal tussen de $n = 1$ en $n = 2$ golffuncties van een deeltje in een doos. Twee golffuncties die een overlap hebben van 0 (zoals deze twee golffuncties) noemt men orthogonaal. De waarde van de overlapintegraal S is een maat voor de overeenkomst tussen twee golffuncties. $S \approx 1$ geeft een grote overeenkomst aan en bij $S \approx 0$ is de overeenkomst slecht (orthogonaal).

Meestal is het niet nodig het absolute teken van een golffunctie te weten, maar wel de relatieve tekens van twee golffuncties of van verschillende gebieden in een golffunctie, vooral bij het bepalen van de mate van overlap. Gebieden met tegengesteld teken worden meestal met donker en lichte schaduw aangegeven.



Figuur 18: Superpositie van golffuncties

Atoomorbitalen

De golffuncties van een elektron in een atoom heten atoomorbitalen (een orbitaal is eigenlijk de omhullingsfiguur waarbij de kans om het elektron erin aan te treffen 90% is). Waterstofachtige atoomorbitalen spelen een centrale rol in de anorganische chemie. Hun vorm en betekenis bespreken we hieronder. Orbitalen zijn in principe de toestanden waar elektronen zich in een atoom of molecuul in kunnen bevinden. Het zijn dus de kwantummechanische analogen van de banen van bijvoorbeeld planeten rond de zon. De resultaten uit deze paragraaf over orbitalen in atomen en uit de volgende paragraaf over superpositie en hybridisatie zijn de belangrijkste gevolgen van de kwantummechanica voor de scheikunde.

Hoofdkwantumgetal en energie

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

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

waarin ϵ_0 een fundamentele constante is, de diëlektrische constante in vacuüm, met de waarde $8,854 \cdot 10^{-12} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}$. Deze uitdrukking heet de Coulomb potentiële energie (dit is de potentiële energie door lading). De Schrödingervergelijking voor dit driedimensionale systeem is

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

Hierin is V de bovenvermelde potentiële energie. Het is belangrijk om eraan te denken dat de hieronder verkregen oplossingen horen bij de 'centrosymmetrische' Coulombpotentiaal (de potentiële energie hangt alleen af van de afstand tot de kern).

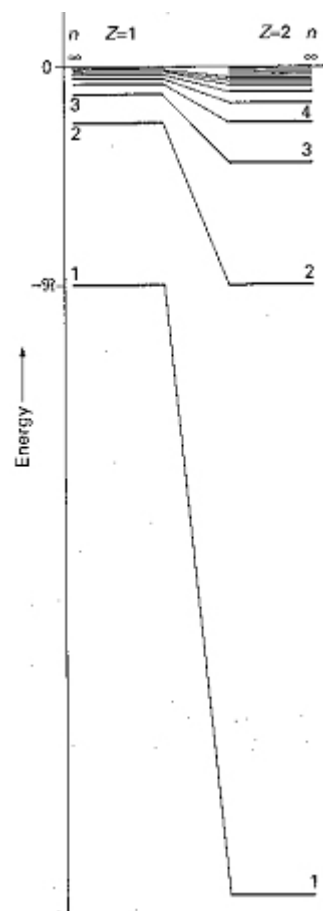
Precies zoals er slechts bepaalde oplossingen zijn voor het deeltje in een doos, zo zijn er ook bepaalde aanvaardbare oplossingen van de Schrödingervergelijking voor een waterstofachtig atoom. Omdat het enkele elektron van zo'n atoom een driedimensionale ruimte beslaat, moeten de oplossingen met drie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

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

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

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

Dat komt overeen met een energie van 13,6 eV. De $1/n^2$ afhankelijkheid van de energie zorgt voor een snel naar elkaar toekomen van energieniveaus bij hoge (minder negatieve) energieën. Het idee van negatieve potentiële energie is hetzelfde als de negatieve gravitatie-energie in de natuurkunde: als nulpunt van de energie is de potentiële energie die een deeltje heeft als het oneindig ver weg is gekozen (dat blijkt een handige keuze te zijn). Het nulpunt van energie dus komt overeen met een oneindige afstand tussen een stationaire kern en elektron en dus met ionisatie van het atoom. Je komt bij dit nulpunt bij $n = \infty$. Bij een positieve energie is het elektron ongebonden en kan zich met een bepaalde kinetische energie verplaatsen. In een waterstofachtig atoom hebben alle orbitalen met dezelfde waarde van n dezelfde energie; men noemt ze dan ontaard.



Figuur 19: Energieniveau's in waterstofachtige ionen met kernlading Z

Het hoofdkwantumgetal bepaalt dus een reeks van hoofdschillen binnen het atoom, ofwel sets van orbitalen met dezelfde waarde van n en dus (in een waterstofachtig atoom) met dezelfde energie.

Nevenkwantumgetal en magnetisch kwantumgetal

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

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

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

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

Een subschil met kwantumgetal l bestaat uit $2l + 1$ aparte orbitalen met elk zijn eigen magnetisch kwantumgetal m_l dat $2l + 1$ verschillende waarden aanneemt: $m_l = -l, -l + 1, \dots, -1, 0, 1, \dots, l - 1, l$.

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

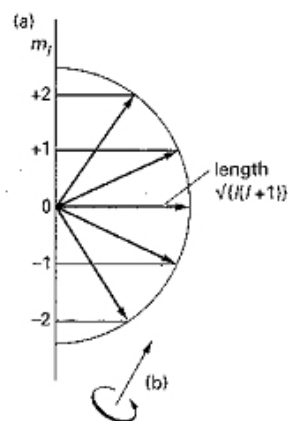
Conclusie:

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

Hoekmoment en magnetisch kwantumgetal

In een centrosymmetrisch systeem (zoals een waterstofachtig atoom) is het hoekmoment - een maat voor de impuls van een deeltje dat rond de centrale kern beweegt - gekwantiseerd (Figuur 20). De grootte van het orbitaal hoekmoment is beperkt tot de waarden $\sqrt{l(l+1)} \cdot \hbar$ (in het figuur is de factor $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ weggelaten, iets wat in de natuurwetenschappen wel vaker gebeurt).

Deze uitdrukking laat zien dat een elektron in een s -orbitaal (met $l = 0$) een orbitaalhoekmoment rond de kern heeft van 0. Als l toeneemt van subschil naar subschil, neemt het orbitaalhoekmoment ook toe, een elektron in een d -orbitaal heeft een hoger orbitaalhoekmoment dan een elektron in een p -orbitaal.



Figuur 20: Het gekantiseerde hoekmoment

Het hoekmoment speelt een belangrijke rol in het bepalen van de vorm van het orbitaal dicht bij de kern, omdat een elektron met een hoekmoment de kern niet heel dicht kan naderen vanwege het sterk centrifugale effect van dat hoekmoment. Een s-elektron daarentegen met zijn hoekmoment van nul ondervindt geen centrifugale kracht en kan de kern zeer dicht naderen. Dit verschil in orbitalen bepaalt grotendeels de structuur van het periodiek systeem.

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

Elektronspin en spinkwantumgetal

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

Orbitaal en kwantumgetal

Orbitalen kunnen volledig beschreven worden aan de hand van *drie* kwantumgetallen: n , l en m_l . Het *vierde* kwantumgetal m_s zegt dus niets over het orbitaal en heeft in de kwantummechanica geen fysische betekenis. Tabel 4 geeft een overzicht van de kwantumgetallen.

Tabel 4: Overzicht kwantumgetallen

naam	symbool	voorwaarden	betekenis
hoofd-	n	$1, 2, 3, \dots$	grootte orbitaal
neven-	l	$0, 1, 2, \dots \quad l < n$	vorm orbitaal
magnetisc	m_l	$\dots, -1, 0, 1, \dots \quad m_l \leq l$	oriëntatie orbitaal
h	m_s	l	tolbeweging
spin-		$m_s = \pm \frac{1}{2}$	elektron

Volgens het *uitsluitingsprincipe van Pauli* mogen in één atoom nooit twee elektrongolven voorkomen die met dezelfde reeks van vier kwantumgetallen kunnen worden beschreven. Dus elke elektrongolf binnen één atoom heeft een andere reeks van vier kwantumgetallen. Zoals eerder al gezegd geeft men het nevenkwantumgetal l vaak aan met een notatie die ontleend is aan de spectroscopie (Tabel 5).

Bovenstaande voorwaarden leiden tot de kwantumgetalcombinaties voor elektrongolven in een atoom (Tabel 6).

Tabel 5 Aanduiding l

l	notatie
0	s(harp)
1	p(rinciple)
2	d(iffuse)
3	f(undamental)
4 etc	g verder alfabetisch (waarbij de j wordt weggelaten)

Tabel 6 Kwantumgetallen

Aantal elektronen:

1): per subschil (waarde van l)2): per hoofdschil (waarde van n)

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

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

Orbitaal en energie

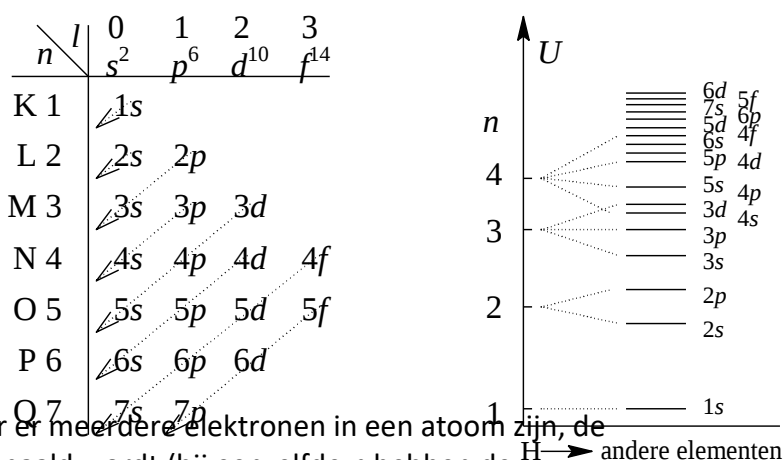
Volgens Pauli kunnen er in elk orbitaal maar 2 elektrongolven zitten: één met $m_s = +\frac{1}{2}$ en één met

$m_s = -\frac{1}{2}$.

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). Bij waterstofachtige systemen zoals we ze hierboven hebben bekeken wordt de energie zelfs volledig door n bepaald. Het blijkt echter dat wanneer er meerdere elektronen in een atoom zijn, de

energie ook (in mindere mate) door l bepaald wordt (bij eenzelfde 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 21, die ook hieronder te zien is:

Figuur 21: De orbitalen, gerangschikt naar toenemend energieniveau (zie ook Binas tabel 23)



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

Dit zijn de orbitalen, gerangschikt naar toenemend energieniveau; het getal rechts boven elke subschilaanduiding (horend bij een bepaald kwantumnevengetal) geeft het maximale aantal elektronen per subschil, rechts onder het totaal aantal elektronen in het atoom (tot en met die volle subschil).

Orbitaal en vorm

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

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

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

Orbitalen zijn er in verschillende vormen, en met verschillende energieniveaus. De vormen worden aangeduid met letters (die een waarde van l aanduiden), met elk steeds een cijfer ervoor dat het energieniveau (schilnummer, dus n) weergeeft.

s

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

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

De 2s en hogere golf functies hebben knoopvlakken: vlakken waar de golf functie door nul gaat. Dit is eigenlijk het 3D analoog van een knooppunt in 1D. Als je naar 2D kijkt, zou je "knooplijnen" krijgen (maar we kijken zelden in 2D, want 1D is conceptueel het makkelijkst en 3D geeft de echte wereld weer). De knoopvlakken van de 2s, 3s enzovoorts zijn concentrische boloppervlakken. De kansverdeling van de elektronen is op die vlakken nul, het elektron kan alleen aan weerszijden van zo'n vlak worden aangetroffen. Aangezien het elektron niet in zo'n vlak kan komen, kan het alleen van de ene naar de andere kant 'tunnelen'. Tunnelen is een kwantumfenomeen dat kort gezegd inhoudt dat deeltjes een kans hebben door een barrière heen van een plek naar een andere plek gaan, waarvan je eigenlijk zou verwachten dat het onmogelijk is.

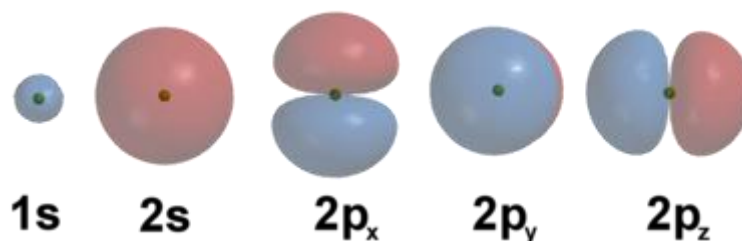
p

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

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

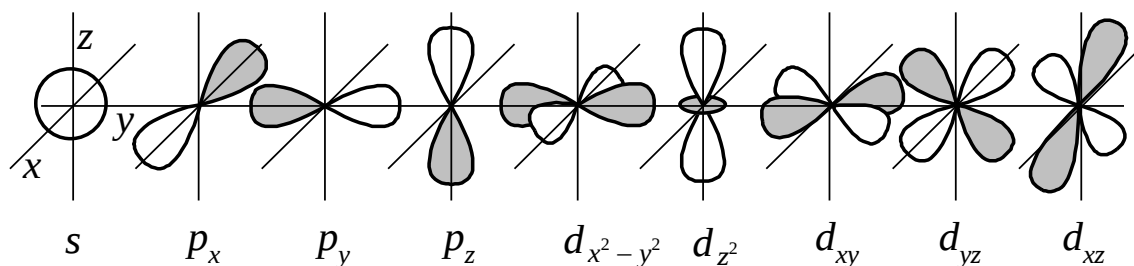
d, f, g, h...

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

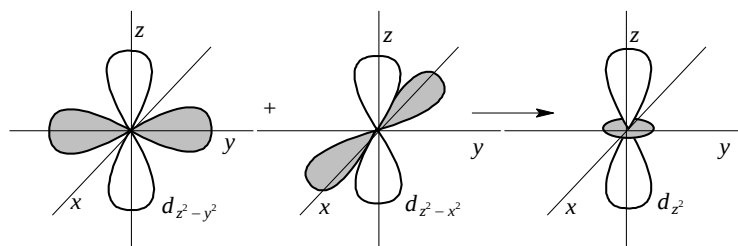


Figuur 22: De vorm van de verschillende orbitalen

Een s-orbitaal heeft dus een bolvorm, een p-orbitaal een halter vorm en een d-orbitaal een 'klaverblad' vorm (zie Figuur 22 en Figuur 23). 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 24 zie je dat $3d_{z^2}$ in feite een combinatie is van $3d_{z^2-x^2}$ en $3d_{z^2-y^2}$. Er bestaan echter, welke combinaties je ook pakt, maar 5 orthonormale d-orbitalen (er zijn immers bij d-orbitalen ook maar 5 mogelijkheden voor m_l ; een volledig bewijs voert hier te ver). De vijf uit Figuur 13 zijn die, die we volgens de conventie kiezen.



Figuur 23: De vorm van de atoomorbitalen: s-, p-, en d



Figuur 24: Een lineaire combinatie van d-orbitalen

Superpositiebeginsel

Inleiding

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

Verder geldt dat elke continue functie van de ruimtecoördinaat $\bar{x}$ kan worden geschreven als een lineaire combinatie (een superpositie) van een oneindige reeks orbitalen; dit noemt men het superpositiebeginsel: als een kwantumsysteem zich bevindt in toestanden 1 en 2, beschreven door de golffuncties ψ_1 en ψ_2 , dan bevindt het zich ook in een mengtoestand met de golffunctie $\psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2$. Hierin zijn c_1 en c_2 factoren die de bijdrage van toestanden 1 en 2 aan de mengtoestand geven.

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

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

Hybridisatie

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

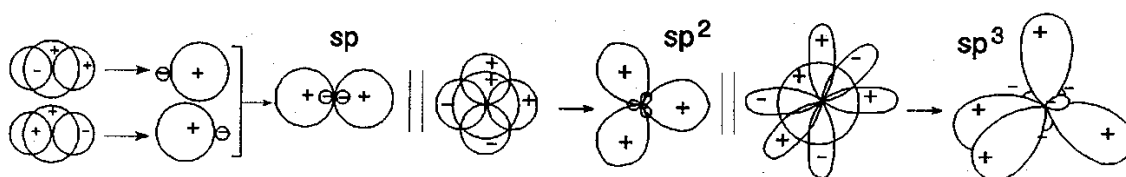
Chemische bindingen (zogenaamde *covalente bindingen*) tussen atomen kunnen worden gevormd wanneer twee atomen die vlak bij elkaar liggen twee energiegunstige orbitalen hebben en overlap geven, met twee elektronen in totaal.

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

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

De eenvoudigste combinaties (superposities) worden verkregen uit de s - en p -orbitalen in de valentieschil van één atoom. De combinaties hebben specifieke rangschikkingen die afhangen van het type menging (zie Figuur 25):

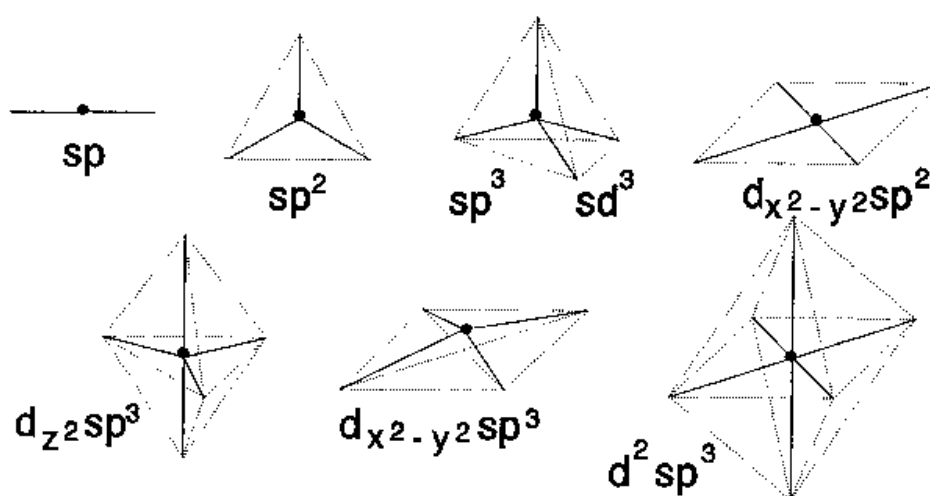
- Wanneer het s orbitaal mengt met één enkele p orbitaal, worden twee sp orbitalen gevormd (één naar links en één naar rechts), en blijven er loodrecht daarop twee p orbitalen over.
- Wanneer het s orbitaal mengt met twee p orbitalen, worden drie sp^2 orbitalen gevormd (onder 120° in een vlak), en blijft er loodrecht op dat vlak één p orbitaal over.
- Wanneer het s orbitaal mengt met drie p orbitalen, worden vier sp^3 orbitalen gevormd alsof het atoom het midden vormt van een tetraëder met de hybrideorbitalen wijzend naar de vier punten.
- Tijdens hybridiseren blijft het aantal orbitalen constant. In elk hybrideorbitaal passen maximaal twee elektrongolven.
- Het kleine lobje van een hybrideorbitaal wordt meestal verwaarloosd.



Figuur 25: Hybridisatie

Tabel 7: verband tussen aantal elektronenpaarrichtingen (*), hybridisatie en geometrie

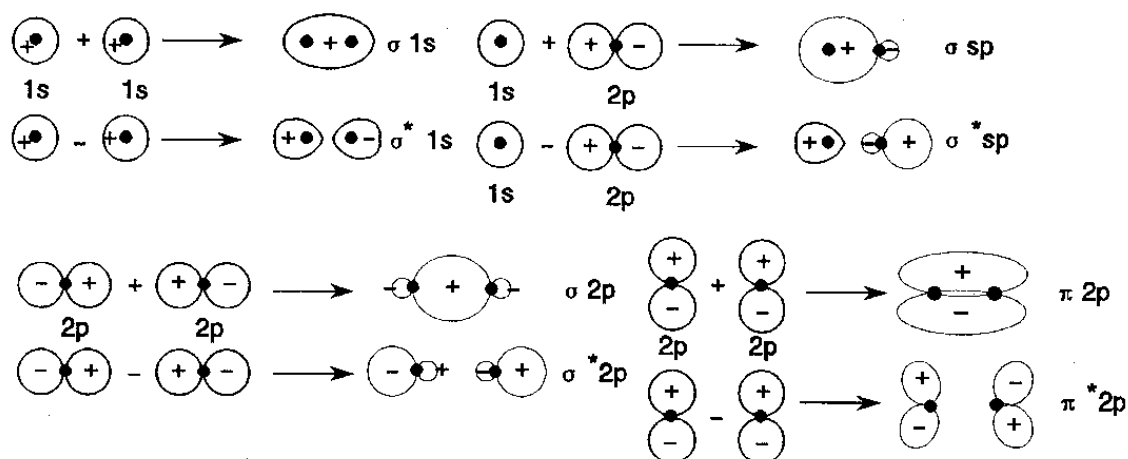
*	hybridisatie	geometrie
2	sp	lineair
3	sp^2	trigonaal
4	sp^3 of sd^3 (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})	tetraëdrisch
5	dsp^2	vlakke 4-omringing
	dsp^3	trigonale bipiramide
	dsp^3	tetragonale piramide
6	d^2sp^3	octaëdrisch



Figuur 26: Verschillende geometrieën

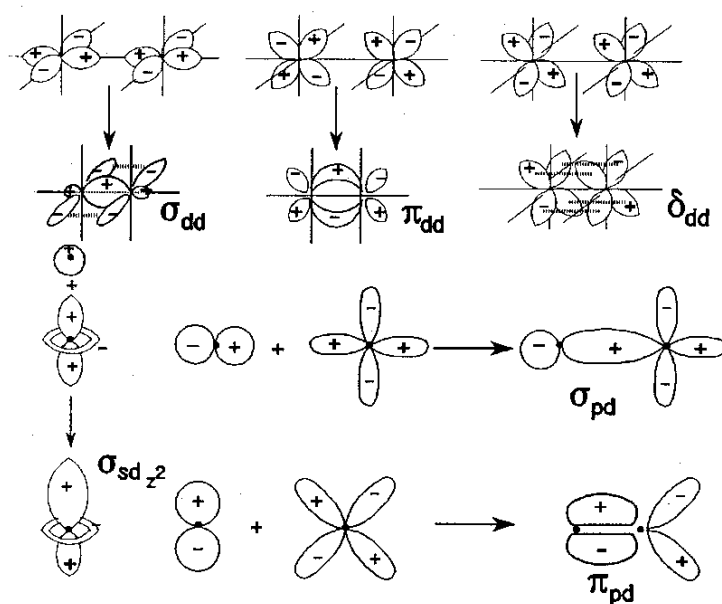
Atoombinding en M.O.

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



Figuur 27: Binde en antibindende molecuulorbitalen

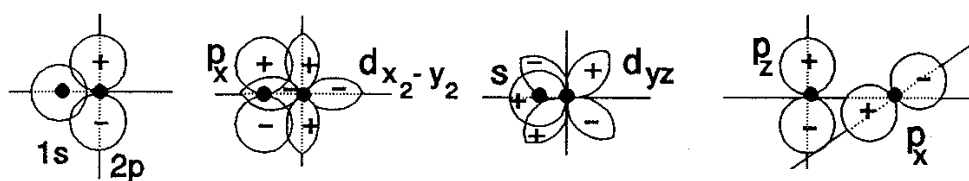
Atoomorbitalen die bolsymmetrisch zijn (*s*-orbitalen) vormen M.O.'s die *rotatiesymmetrisch* zijn ten opzichte van de bindingsas. Men geeft deze molecuulorbitalen aan met σ en σ^* . *p*-Orbitalen kunnen elkaar op twee manieren naderen, namelijk kop aan kop (levert σ -M.O.'s) of zijdelings (levert π -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.).

Figuur 28: De vorming van σ -, π - en δ -M.O.'s

N.B.M.O.'s

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

Samengevat: Het optellen en aftrekken van de elektrongolven (superpositie) van naast elkaar gelegen atomen waardoor nieuwe interferentiegolven verkregen worden, leidt tot omzetting van A.O.'s in hetzelfde aantal M.O.'s (de wet van behoud van orbitalen); M.O.'s zijn



Figuur 29: Niet-bindende molecuulorbitalen

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 (alles onder de valentieschil) blijven A.O.'s. Een (gevuld) B.M.O. levert energiewinst, een (gevuld) A.B.M.O. energieverlies.

Maximaal 2 elektrongolven met tegengestelde spin per M.O. (Pauli); eerst de laagste energieniveau's vullen (*Aufbauprinциpe*); bij orbitalen met dezelfde energie wordt eerst elk orbitaal daarvan met één elektron bezet, voordat het tweede elektron erbij komt (*regel van Hund*).

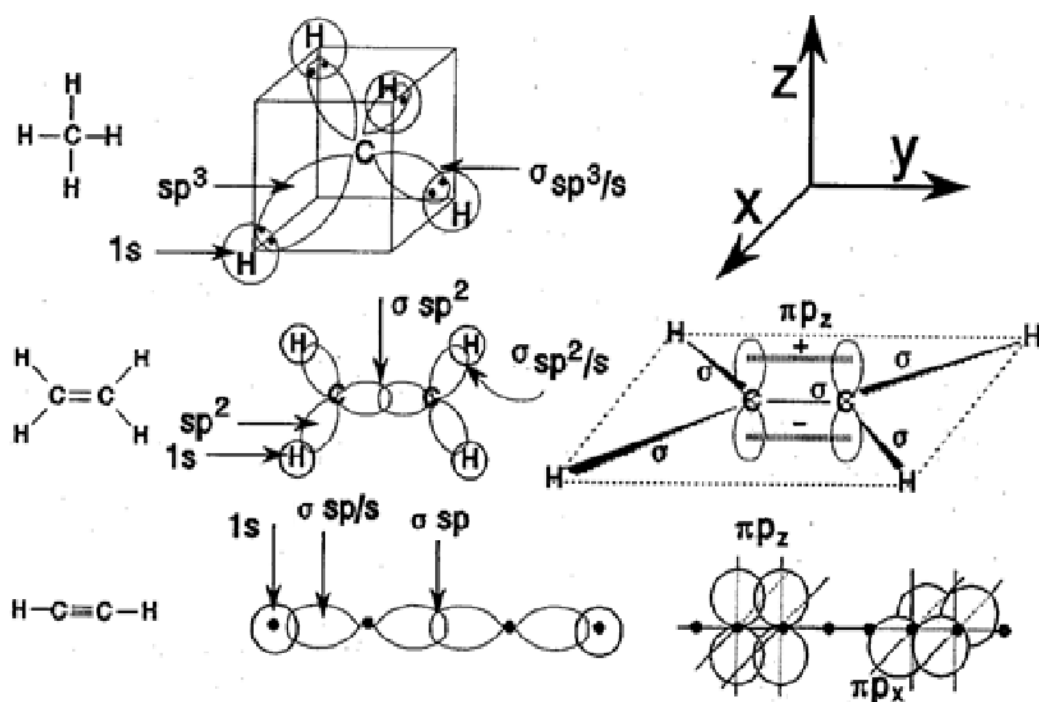
Conclusie: twee orbitalen (zuivere of hybride atoomorbitalen) met een overeenkomstige symmetrie en ongeveer dezelfde energie, die in naast elkaar liggende atomen liggen, kunnen tot een binding leiden. Door vervorming en overlapping van de oorspronkelijke atoomorbitalen wordt een molecuulorbitaal gevormd.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

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

π -bindingen worden meestal gevormd door ongehybridiseerde p-orbitalen op de twee atomen. Als 2 atomen dus één dubbele binding vormen, zal de rest van de orbitalen (één s- en twee p-orbitalen) tot

3 sp^2 hybridiseren. Een ander voorbeeld: als een atoom twee dubbele bindingen vormt, blijven er één s en één p (bijvoorbeeld p_x) orbitaal over om twee sp -orbitalen te vormen. Deze wijzen respectievelijk naar links en naar rechts. Eén van de overblijvende p-orbitalen (bijvoorbeeld p_z) vormt een π -binding 'boven en onder' met een tweede atoom, en de ander (p_y) 'voor en achter' met een derde atoom.

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

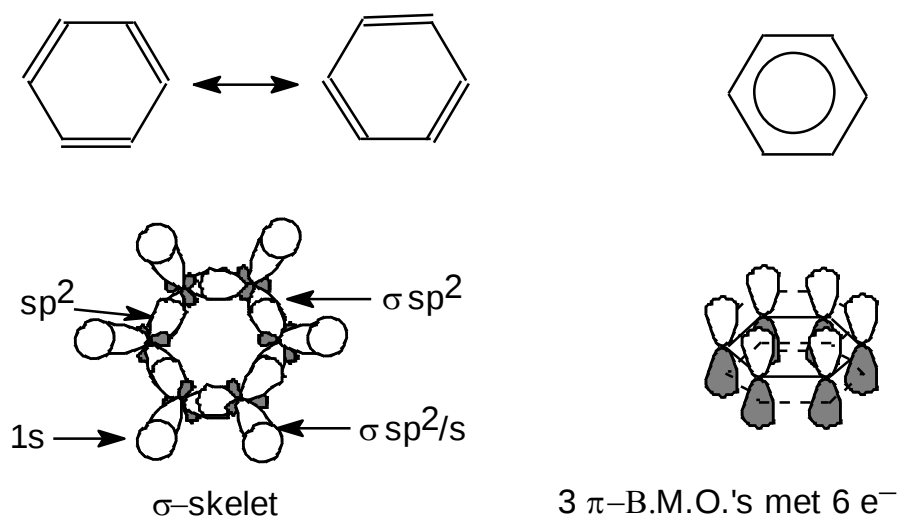


Figuur 30: Hybridisatie bij koolwaterstoffen

Delokalisatie/mesomerie

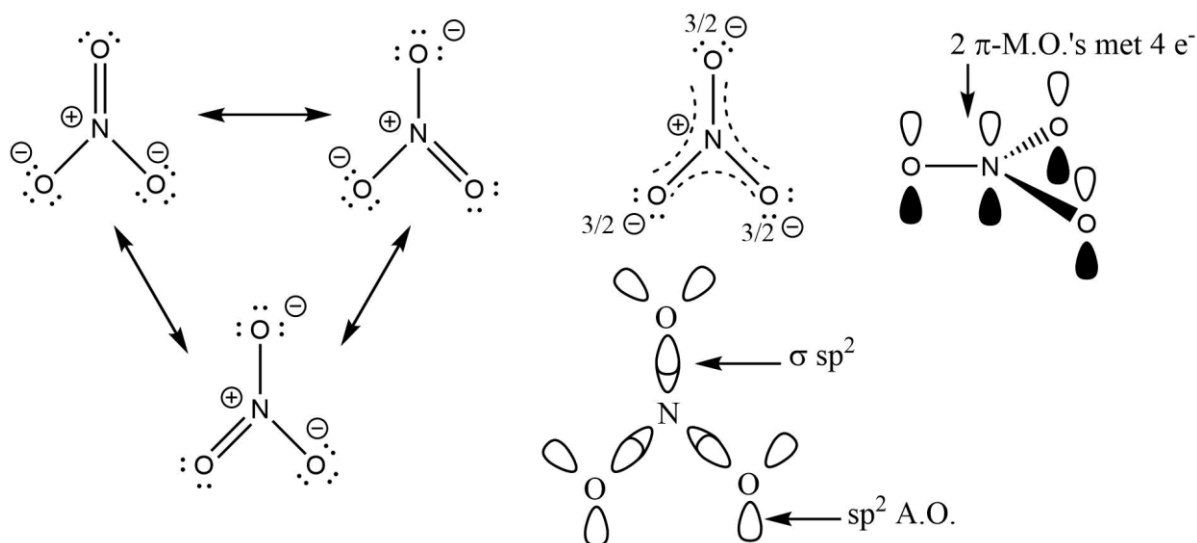
Bij zijdelingse overlap van de p -orbitalen van twee atomen ontstaat een π - en een π^* -M.O. Meestal zal alleen π gevuld zijn vanwege zijn lagere potentiële energie. Bij zijdelingse overlap van de p -orbitalen van n atomen ontstaan n π -M.O.'s (B.M.O.'s, A.B.M.O.'s en N.B.M.O.'s). In het algemeen zullen alleen de B.M.O.'s gevuld zijn. Ter vereenvoudiging tekent men bij zo'n binding over meerdere atomen één combinatie-B.M.O., die dus nu meer dan twee elektronen kan bevatten. De elektrongolven van zo'n binding worden aangetrokken tot alle 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.

Benzeen vormt een aromatisch systeem. De mesomerie-energie van een aromatisch systeem is bijzonder groot. Een aromatisch systeem is een vlak cyclisch systeem, waarin $(4n + 2)$

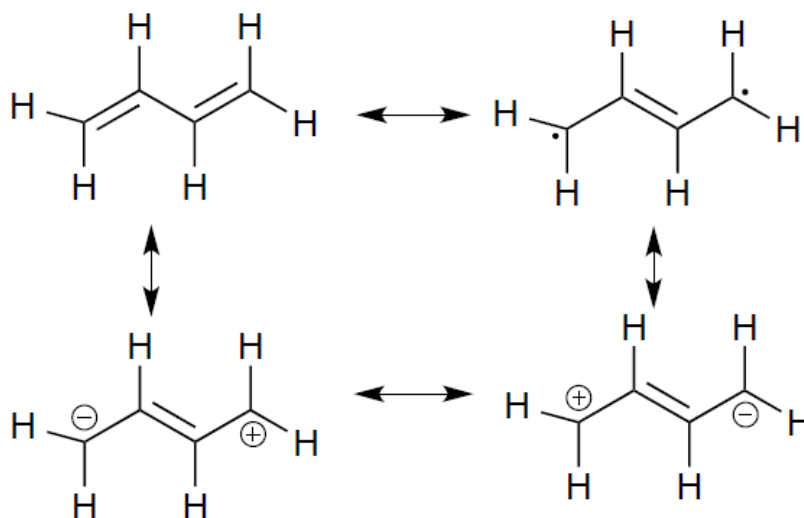


Figuur 31: Mesomerie in benzeen

π -elektronen over de hele ring gedelokaliseerd zijn: regel van Hückel (zie Figuur 31). Andere voorbeelden van gedelokaliseerde systemen staan in Figuur 32 en Figuur 33.



Figuur 32: Mesomerie in nitraat (sp^2 -hybridisatie, dus vlak molecuul)



Figuur 33: Mesomerie in butadieen (sp^2 -hybridisatie, dus vlak molecuul) (over het algemeen is de invloed van mesomere grensstructuren klein als ze ladingen of radicalen hebben die er niet zijn in een andere grensstructuur, omdat dit energetisch ongunstig is)

Fysische Chemie

Samengestelde evenwichten

Algemeen

Voor het rekenen met samengestelde (zuur-base-) evenwichten (hierbij spelen meerdere evenwichtsreacties een rol) is het volgende nodig:

- zuurconstante K_z van alle aanwezige stoffen betrokken bij protonoverdracht (zuren / basen)
- evenwichtsconstante van water: $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$
- *molbalans*: 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: totaal aantal positieve ladingen is totaal aantal negatieve ladingen, b.v. in een fosforzuuroplossing:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2[\text{HPO}_4^{2-}] + 3[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{OH}^-]$$

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

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

Meerbasische zuren I

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 molbalans 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 erbij

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

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

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

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

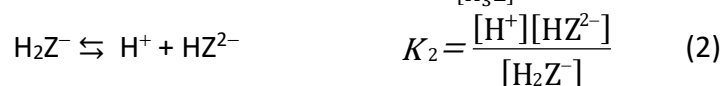
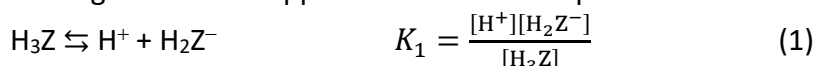
$$[\text{S}^{2-}] = \frac{K_{z2} \times [\text{HS}^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 4,8 \cdot 10^{-21} \text{ mol L}^{-1}$$

Meerbasische zuren II

Titratie van een meerbasisch zuur

Algemeen

Bij titratie van een willekeurig meerbasisch zuur (b.v. een driebasisch zuur H_3Z) met een base worden in al dan niet gescheiden stappen de verschillende protonen van dit zuur verwijderd:



Hierbij hebben we de z van de K_z voor het overzicht steeds weggelaten. 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 eruitziet. 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 44).

Het distributediagram

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 molbalans 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:

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

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

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

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

Invullen van:

$$c_{\text{zuur}} = [H_3Z] + [H_2Z^-] + [HZ^{2-}] + [Z^{3-}] \text{ geeft: } \frac{1}{\alpha_3} = 1 + \frac{[H_2Z^-]}{[H_3Z]} + \frac{[HZ^{2-}]}{[H_3Z]} + \frac{[Z^{3-}]}{[H_3Z]}$$

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

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

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 $[H^+]$ te geven:

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

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

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

We kunnen dus nu de samenstelling van de oplossing weergeven als functie van de pH. Natuurlijk ligt het maximum van α_3 (dus van $[H_3Z]$) bij zo laag mogelijke pH en het maximum van α_0 (dus van $[Z^{3-}]$) 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:

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

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

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 $[H^+]$. Voor een maximum in α_2 moet dus een minimum in $1/\alpha_2$ als functie van $[H^+]$ ontstaan. Dan moet gelden:

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

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

$$\frac{1}{K_1} - \frac{K_2}{[H^+]^2} = 0 \text{ en dus bij: } pH = \frac{pK_1 + pK_2}{2}$$

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

$$pH = \frac{pK_2 + pK_3}{2}$$

In Figuur 34 is het op deze manier verkregen distributiediagram voor H_3PO_4 ($pK_1 = 2,23$; $pK_2 = 7,21$ en $pK_3 = 12,32$) weergegeven.

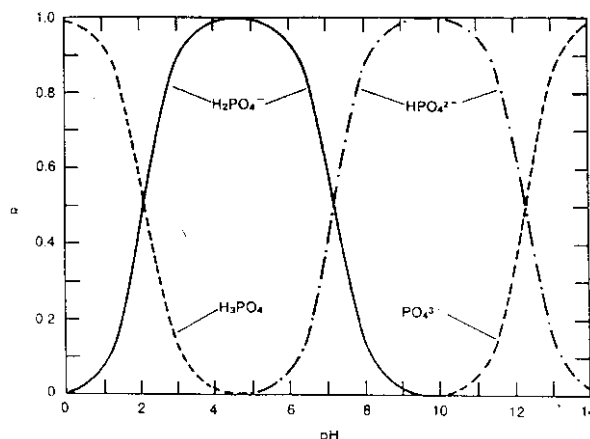
Uit dit distributiediagram kan afgelezen worden dat er pH gebieden bestaan waar, bij benadering, slechts één soort deeltjes wordt aangetroffen, terwijl nooit meer dan twee soorten tegelijk aanwezig zijn. Daaruit blijkt dat de verschillende ionisatiestappen van H_3PO_4 onafhankelijk getitreerd kunnen 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:

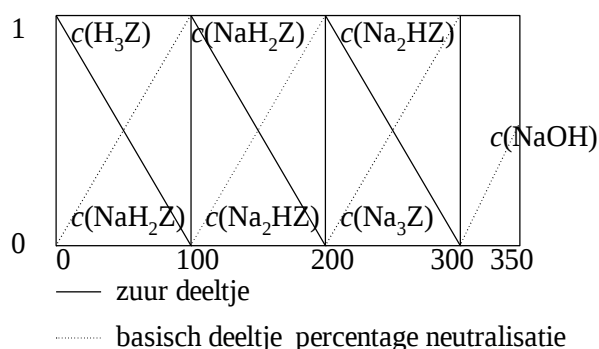
$$\frac{[H_2Z^-]}{[H_3Z]} \cdot \frac{[H_2Z^-]}{[HZ^{2-}]} = \frac{K_1}{K_2} \geq 10^6$$

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

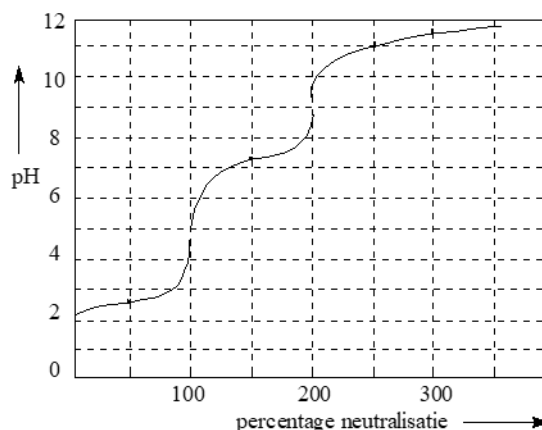


Figuur 34: Distributiediagram van fosforzuur

molfractie



Figuur 35: Titratieschema



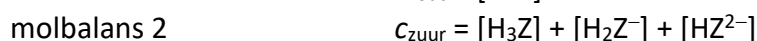
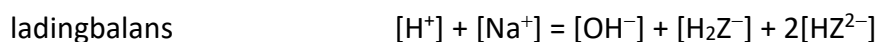
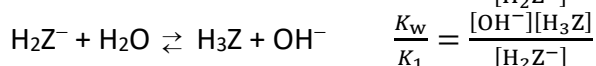
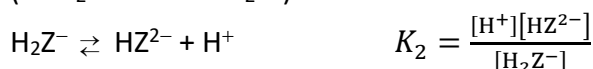
Figuur 36: Titratie van fosforzuur

Titratie van een driebasisch zuur met NaOH

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 36) van een driebasisch zuur de verschillende neutralisatiestappen als volledig op zichzelf staand beschouwen. Schematisch worden dan de stadia doorlopen zoals weergegeven in Figuur 35.

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: ($NaH_2Z \rightarrow Na^+ + H_2Z^-$)



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:

$$pH = \frac{pK_1 + pK_2}{2}$$

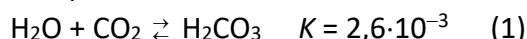
Opmerkelijk is dat de pH voor 100% neutralisatie exact de gemiddelde waarde heeft van de pH waarden voor 50 en 150% neutralisatie. $pH_{50\%}$ en $pH_{150\%}$ liggen dus symmetrisch t.o.v.

$pH_{100\%}$ (in eerste benadering). Voor 200% kan op analoge wijze worden afgeleid: $pH = \frac{pK_2 + pK_3}{2}$

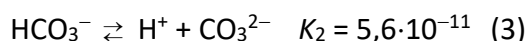
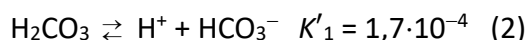
De derde sprong in de titratiecurve is niet of nauwelijks zichtbaar als de pK_3 te groot is (≥ 10). In dat geval komt de enige informatie die over K_3 verkregen kan worden uit de pH bij 200% neutralisatie.

De rol van koolzuur bij titraties

Koolstofdioxide lost enigszins op in water, waarna H_2CO_3 ontstaat:



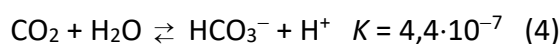
H_2CO_3 geeft vervolgens aanleiding tot de volgende evenwichten:



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

$$K_1 = K'_1 K = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} \times \frac{[H_2CO_3]}{[CO_2]} = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[CO_2]} = 4,4 \cdot 10^{-7}$$

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



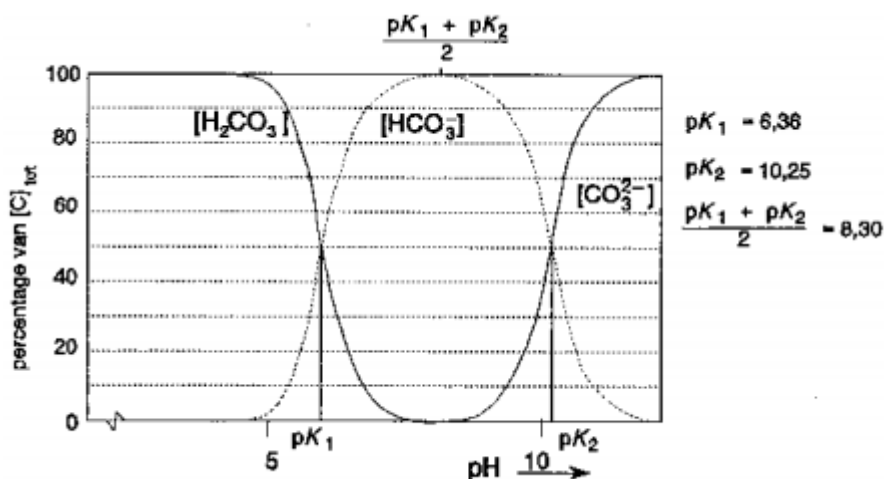
Koolstofdioxide gedraagt zich, opgelost in water, dus als een zuur en kan daardoor storend werken bij titraties. Onder normale omstandigheden is de concentratie CO_2 in een oplossing ongeveer $1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ en in een met CO_2 verzadigde oplossing zelfs $5 \cdot 10^{-2} \text{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

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

Nu kan voor de verschillende fracties een distributiediagram verkregen worden (Figuur 37).

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.



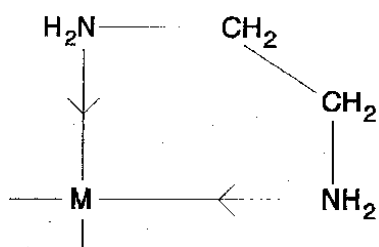
Figuur 37: Distributiediagram van koolzuur

Metaalcomplexen

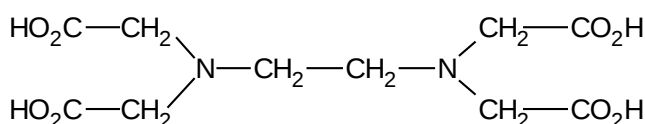
Als metaalionen in een oplossing zitten, binden ze vaak één of meer moleculen die ook in deze oplossing voorkomen (bijvoorbeeld het oplosmiddel) aan zich via een coördinatieve binding en vormen zo een *complex*. Deze bindingen vinden plaats tussen het positieve metaalion en (electro-) negatieve delen van de moleculen. Zulke aan een metaalion gebonden moleculen heten liganden.

In het algemeen zal een metaalion met een *monodentaat* ligand, d.w.z. met een ligand dat slechts één elektronenpaar voor een complexbinding ter beschikking heeft, meerdere complexen kunnen vormen die qua stabiliteit niet ver uiteenliggen. Zo zijn van Ni^{2+} en NH_3 de structuren $\text{Ni}(\text{NH}_3)^{2+}$, $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+}$, $\text{Ni}(\text{NH}_3)_3^{2+}$, ..., $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ bekend; voegt men bepaalde concentraties van Ni^{2+} en NH_3 bij elkaar, dan zullen gezien het geringe verschil in stabiliteit, verschillende van deze structuren gelijktijdig in de oplossing voorkomen. De complexvormingsreactie van Ni^{2+} en NH_3 is dus bepaald niet éénzijdig te noemen. Op basis van die reactie is een titratie dus nauwelijks uitvoerbaar. Elk ligand stelt hier slechts één elektronenpaar ter beschikking aan Ni^{2+} , dat 6 *coördinatieplaatsen* heeft (en dus maximaal 6

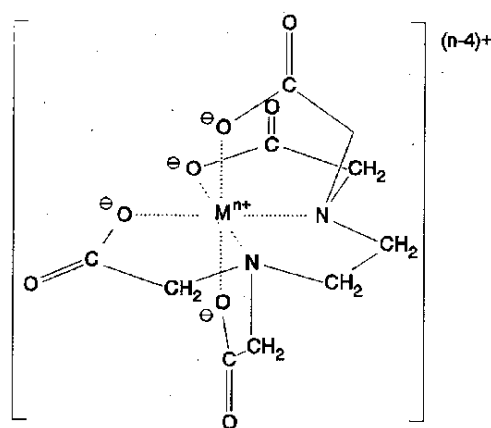
coördinatieve bindingen kan aangaan). Polydentate liganden geven eenduidiger complexen. Dit soort liganden heeft per deeltje meer elektronenparen beschikbaar voor complexvorming, die het centrale ion zonder sterische problemen octaëdrisch of tetraëdrisch kunnen omringen. Een voorbeeld van een bidentaat is 1,2-ethaandiamine (ethyleendiamine, Figuur 39). 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 40). Dit is een vierwaardig zuur, dat in volledig gedissocieerde vorm (alle vier H^+ en afgestaan) als hexadentaat kan optreden, zie Figuur 38.



Figuur 39: Complex met ethaandiamine



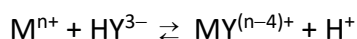
Figuur 40: EDTA



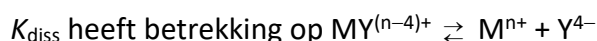
Figuur 38: Zestendig complex met EDTA

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 pK_z waarden: $pK_1 = 2,0$; $pK_2 = 2,7$; $pK_3 = 6,2$; $pK_4 = 10,3$. De eerste twee tamelijk lage waarden komen overeen met een dissociatie van een relatief sterk carbonzuur. De laatste twee (met name pK_4) zijn onverwacht hoog, misschien door een *zwitterionstructuur*: een H^+ verschuift dan van een carbonzuurgroep naar een stikstofatoom, dat immers een vrij elektronenpaar heeft.

Het distributiediagram van EDTA (Figuur 41) is nu eenvoudig samen te stellen. Bij een gebufferde oplossing met $pH \approx 8,5$ met voornamelijk HY^{3-} wordt het complex gevormd volgens:



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

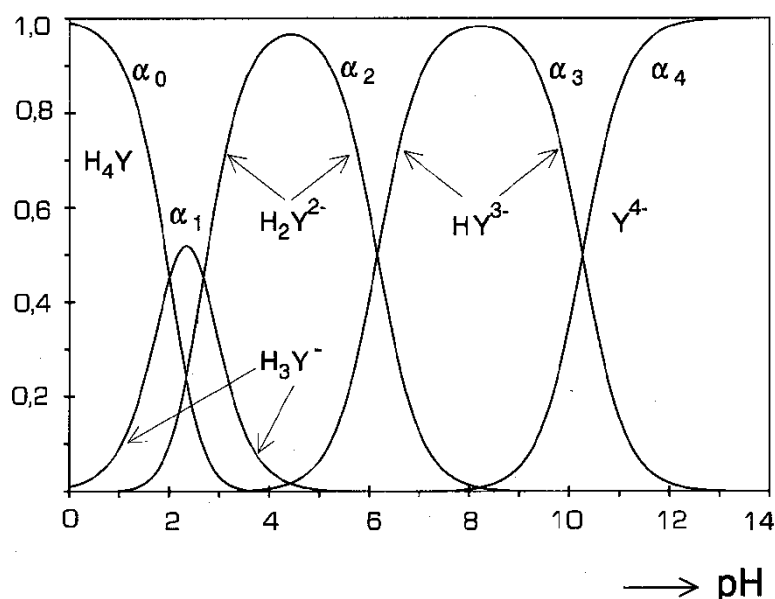


Bij een gebufferde oplossing met $pH \approx 4,5$ is voornamelijk H_2Y^{2-} aanwezig en geldt:

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

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 41: Distributiediagram van EDTA

Thermodynamica

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 (dat is de energie die erin zit) is gelijk aan de hoeveelheid warmte die aan het systeem wordt overgedragen plus de op de het systeem verrichte arbeid. Bij volumearbeid (arbeid die je moet leveren om een gas te comprimeren) geldt $\Delta w = -p\Delta V$. Dit kun je afleiden door naar een box met gas te kijken waarop je een kracht uitoefent om het volume met $-\Delta V$ te veranderen en de kracht (= druk keer oppervlakte) keer de afgelegde weg te doen. ΔV is dus 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: $q = \Delta U + p\Delta V = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta(U + pV) = \Delta H$ (want $V\Delta p = 0$; productregel voor differentiëren). De toestandsgrootheid H noemt men de *enthalpie*, waarbij H gedefinieerd is als $U + pV$. Toestandsgrootheid betekent dat de grootheid alleen afhangt van de toestand (druk, temperatuur, ...) die het systeem op dat moment heeft en niet hoe het systeem er is gekomen. Als je achter elkaar een aantal processen uitvoert die je uiteindelijk weer naar de begintoestand van je systeem brengen, moet de netto verandering van H dus nul zijn.

Andere voorbeelden toestandsgrootheden zijn U , V , p en T .

De verandering van de enthalpie bij een chemische reactie wordt de *reactie-enthalpie* (ook wel reactie-warmte) 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 $25\ ^\circ C$ ($298,15\ K$).

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). Waarden hiervoor zijn bijvoorbeeld in Binas te vinden. De elementen hebben logischerwijs een $\Delta_f H^\circ$ van nul.

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

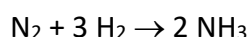
$$\Delta_r H^\circ = -H^\circ_{\text{reactanten}} + H^\circ_{\text{producten}}$$

$H^\circ_{\text{reactanten}}$ 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 (dus het getal vóór de stof in de reactievergelijking is > 0 voor producten en < 0 voor reactanten – bovenstaande formule komt dus neer op het optellen van de H° van alle producten min de H° van alle reactanten). Zie bijv. Binas 6^e editie tabel 57 voor H° van een aantal stoffen.

voorbeeld:



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

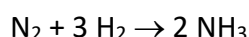
Entropie

De grootte van de *entropie* S (ΔS wordt gedefinieerd als $\frac{q}{T}$ met q de overgedragen warmte) 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 (dit werkt dus hetzelfde als bij enthalpie):

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

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

voorbeeld:



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

Ook al is de entropie gedefinieerd door de macroscopische grootheden dq en T , is er een link te leggen tussen de waarde van de entropie en de mate van “wanorde” op microscopische schaal. Hiermee wordt het aantal mogelijke toestanden bedoeld dat de deeltjes kunnen hebben. In een gas kunnen de deeltjes bijvoorbeeld veel vrijer bewegen dan in een vaste stof, waardoor er veel meer mogelijkheden zijn voor de plaats en de snelheid van alle deeltjes. De entropie van een gas is in het algemeen dan ook hoger dan die van een vaste stof.

De thermodynamica heeft behalve een eerste ook een tweede hoofdwet en deze zegt dat de verandering in de totale entropie altijd ≥ 0 moet zijn. Bij een reactie mag $\Delta_r S^\circ$ dus alleen negatief zijn, als er bovendien voldoende warmte aan de omgeving wordt afgegeven dat de entropie van de reagerende stoffen plus de omgeving dan samen gelijk blijft of stijgt.

Gibbsenergie

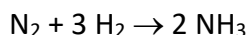
Een belangrijke grootheid bij chemische reacties is de *Gibbs energie* G , ook wel de vrije energie of de vrije enthalpie genoemd. Bij constante temperatuur kunnen $\Delta_r G$ en $\Delta_r G^\circ$ worden berekend.

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:



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

Evenwichtsconstante

Voor een component i in een systeem geldt:

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

$\mu_i = g_i = G$ 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 $c^\circ \equiv 1 \text{ mol L}^{-1}$. De activiteitscoëfficiënt van een opgeloste stof is afhankelijk van de concentratie, het soort oplosmiddel en uiteraard de druk en temperatuur. Voor verdunde oplossingen van niet-elektrolyten is γ gelijk aan 1. Bij elektrolyten is dit pas het geval bij uiterst lage concentraties. Als $\gamma = 1$ wordt a gelijk aan de dimensieloze concentratie c/c° . Het nut van het gebruiken van a is dan dus dat het dimensieloos is.

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

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i g(i); \text{ dit levert na enig herschrijven: } \Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{a_P^p \cdot a_Q^q}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

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

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

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

Bij een chemische reactie heb je dan te maken met een van de volgende mogelijkheden:

- Als $\Delta_r G^\circ \approx 0$ (mogelijk als het teken van $\Delta_r H$ en $\Delta_r S$ hetzelfde is) leidt dit vaak tot evenwicht.
- Als $\Delta_r G^\circ < 0$ ($\Delta_r H < 0$ en $\Delta_r S > 0$) aflopende reactie (beter: de reactie *kan* spontaan verlopen; de thermodynamica doet geen uitspraak over de reactiesnelheid)
- Als $\Delta_r G^\circ > 0$ ($\Delta_r H > 0$ en $\Delta_r S < 0$) géén spontane reactie

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

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

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

c° is referentieconcentratie ($1 \text{ mol L}^{-1} = 1 \text{ M}$).

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

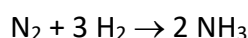
$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln \frac{(p_{P,e}/p^\circ)^p (p_{Q,e}/p^\circ)^q}{(p_{A,e}/p^\circ)^a (p_{B,e}/p^\circ)^b} = -RT \ln K$$

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:

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

voorbeeld:



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

Verband tussen K_c en K_p

Voor een homogeen (= met alle stoffen homogeen gemengd) evenwicht $a \text{ A} + b \text{ B} \rightleftharpoons p \text{ P} + q \text{ Q}$ geldt:

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

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

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

In plaats van de molariteit c in $\text{mol L}^{-1} = \text{M}$ 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.

Elektrische arbeid

De op een systeem verrichte elektrische arbeid is gelijk aan het product van lading en het doorlopen potentiaalverschil: $w = q \cdot \Delta V$, immers is ΔV de energie (of arbeid) per lading in Volt = J/C.

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:

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

Hierin is F het getal van Faraday, de lading per mol elementaire ladingen.

De vergelijking van Nernst

Elke redox halfreactie heeft een bepaald standaardpotentiaal, dit is het potentiaal dat de halfreactie heeft bij $T = 298 \text{ K}$ (kamertemperatuur) en $p = p_0$ (atmosferische druk) en als de concentraties van alle opgeloste deeltjes $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ zijn. Dit potentiaal (in Volt) kun je in Binas vinden.

Het echte potentiaal van een halfreactie is dus niet altijd gelijk aan het standaardpotentiaal. Om het daadwerkelijke potentiaal te berekenen, gebruik je de vergelijking van Nernst:

$$V_{\text{red/ox}} = V_{\text{red/ox}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}$$

Hierin is $V_{\text{red/ox}}^0$ het standaardpotentiaal, $V_{\text{red/ox}}$ het daadwerkelijke potentiaal, R de gasconstante, T de temperatuur in Kelvin en F het getal van Faraday. Verder is n het aantal mol elektronen dat wordt overgedragen als de reactie precies zo veel plaatsvindt, dat het aantal mol dat van elke stof ontstaat/wegreageert gelijk is aan zijn stoichiometrische coëfficiënt in de reactievergelijking. (n is dus de stoichiometrische coëfficiënt van de elektronen in de halfreactie; de eenheid van n is als het ware mol per mol en dus is het dimensieloos. Ga na dat de eenheden in de formule dan kloppen).

a_{ox} en a_{red} zijn respectievelijk de activiteit van de oxidator en van de reductor. In de meeste gevallen is activiteit (ongeveer) gelijk aan concentratie. In feite is $a_{\text{ox}} / a_{\text{red}}$ gelijk aan de concentratiebreuk van de halfreactie, als je die zo om opschrijft dat de reductor links staat (zie Binas tabel 37D).

Om te kijken of een redoxreactie verloopt, moet je kijken naar het potentiaalverschil tussen de twee halfreacties. Als het potentiaal van de halfreactie van de oxidator (dus waar oxidator zal wegreageren) hoger is dan dat van de reductor, kan de reactie spontaan verlopen. Het potentiaalverschil $\Delta V = V_{\text{red1/ox1}} - V_{\text{red2/ox2}}$ is dus de drijvende kracht achter de reactie $\text{ox1} + \text{red2} \rightarrow \text{red1} + \text{ox2}$ en moet positief zijn zodat deze reactie spontaan verloopt. Wanneer de reactie verloopt, worden $[\text{ox1}]$ en $[\text{red2}]$ lager, en $[\text{red1}]$ en $[\text{ox2}]$ hoger. De potentialen veranderen hierdoor volgens de vergelijking van Nernst: $a_{\text{ox1}} / a_{\text{red1}}$ en dus $V_{\text{red1/ox1}}$ worden lager, $a_{\text{ox2}} / a_{\text{red2}}$ en dus $V_{\text{red2/ox2}}$ worden hoger. Dit gaat door totdat op een gegeven moment $V_{\text{red1/ox1}} = V_{\text{red2/ox2}}$. Dan is er dus evenwicht bereikt.

In plaats van het apart gebruiken van de vergelijking van Nernst voor de twee halfreacties, kan deze vergelijking ook omgeschreven worden voor de totaalreactie:

$$\begin{aligned}
\Delta V &= V_{\text{red1/ox1}} - V_{\text{red2/ox2}} = V_{\text{red1/ox1}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox1}}}{a_{\text{red1}}} - (V_{\text{red2/ox2}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox2}}}{a_{\text{red2}}}) \\
&= V_{\text{red1/ox1}}^{\circ} - V_{\text{red2/ox2}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox1}}}{a_{\text{red1}}} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox2}}}{a_{\text{red2}}} \\
&= \Delta V^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox1}} a_{\text{red2}}}{a_{\text{red1}} a_{\text{ox2}}}
\end{aligned}$$

Hierbij is ΔV° het verschil tussen de standaardpotentialen.

$$\begin{aligned}
\text{Bij evenwicht geldt er: } V_{\text{red1/ox1}} &= V_{\text{red2/ox2}} \Rightarrow \Delta V = 0 \Rightarrow \Delta V^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox1}} a_{\text{red2}}}{a_{\text{red1}} a_{\text{ox2}}} = 0 \\
\Rightarrow -\frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox1}} a_{\text{red2}}}{a_{\text{red1}} a_{\text{ox2}}} &= \Delta V^{\circ}
\end{aligned}$$

$$\text{De min verwerken in de ln geeft } \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{red1}} a_{\text{ox2}}}{a_{\text{ox1}} a_{\text{red2}}} = \Delta V^{\circ}$$

Nu is de breuk in de ln gelijk aan de concentratiebreuk, die nu (er heerst evenwicht) gelijk is aan de evenwichtsconstante K : $\frac{RT}{nF} \ln K = \Delta V^{\circ}$

Hieruit volgt $\Delta_r G^{\circ} = -RT \ln K = -nF \Delta V^{\circ}$, hetzelfde resultaat als hierboven.

Gaswet

Algemene gaswet

De *algemene gaswet*, ook wel *ideale gaswet* of *Wet van Boyle-Gay-Lussac* genoemd, beschrijft het gedrag van ideale gasen onder invloed van druk, volume, temperatuur en aantal deeltjes. “Ideale gasen” zijn gasen die voldoen aan de volgende twee voorwaarden:

- De moleculen nemen zelf geen volume in.
- De moleculen oefenen onderling geen krachten op elkaar uit.

Beide voorwaarden zijn (zeker bij een klein volume, lage temperatuur en/of hoge druk) niet realistisch. De algemene gaswet is dus slechts een benadering van het werkelijke gedrag van gasen.

De ideale gaswet luidt:

$$pV = nRT$$

Daarin is:

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

De algemene gaswet is afgeleid uit drie afzonderlijke (empirische³) wetten:

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

³ Empirische wetenschap is “wetenschap gebaseerd op ervaring, waarneming en proefondervindelijke uitkomsten.” (Wikipedia: Empirische wetenschap, geraadpleegd op 5/10/2020.)

Praktische toepassing

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

Niet-ideaal gas

Van der Waals-vergelijking

Een betere benadering voor het gedrag van gasen wordt gegeven door de Van der Waals-vergelijking. Deze vergelijking neemt de intermoleculaire interacties en het volume dat door moleculen wordt ingenomen mee (weliswaar wederom benaderd, maar het überhaupt meenemen van deze factoren maakt het al een nauwkeurigere benadering dan die van de algemene gaswet).

De Van der Waals-vergelijking luidt:

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

Hierin zijn p de druk in Pascal, V_m het molaire volume (dus het volume gedeeld door het aantal mol gas), R de gasconstante en T de absolute temperatuur in Kelvin; a en b zijn constanten. De term $\frac{a}{V_m^2}$ is de term die voorkomt uit intermoleculaire interacties en b is de term die voortkomt uit het feit dat moleculen zelf ook een volume innemen.

Temperatuurafhankelijkheid bij constante druk

Temperatuurverandering van een stof gaat samen met een enthalpieverandering:

$\Delta H = C_p \Delta T$ met C_p de warmte die je moet toevoegen om T met 1 K te verhogen, bij constante p .

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

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

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

Beschouw de volgende kringloop:

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

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

Voor deze kringloop geldt volgens de *wet van Hess* (en omdat H een toestandsgrrootheid is):

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

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

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

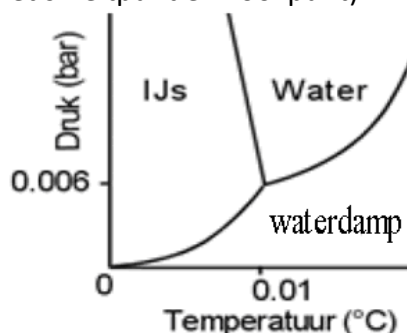
analoog: $\Delta_r S(T_2) = \Delta_r S(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r C_p}{T} dT$

$\Delta_r C_p$ is in goede benadering over een niet al te groot temperatuurgebied onafhankelijk van de temperatuur en kan worden berekend uit de molaire warmtecapaciteiten, rekening houdend met de stoichiometrie van de reactie. De molaire warmtecapaciteiten zijn

temperatuurafhankelijk. Vaak vindt men de volgende relatie: $C_p(T) = a + bT + \frac{c}{T^2}$; a, b en c zijn in tabellen te vinden.

Faseleer

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



Figuur 42: Vereenvoudigd fasediagram van water

De eenvoudigste faseovergangen zijn die tussen vaste stof, vloeistof en gasfase. Veel stoffen echter vertonen verschillende vloeistoffase en/of verschillende vaste fase: ijs komt bijvoorbeeld in tenminste 9 verschillende fasen voor. De verschillende fasen kunnen stabiel zijn bij verschillende temperaturen en/of drukken. Ook kunnen ze, zoals bijvoorbeeld diamant (dat alleen kan ontstaan onder enorm hoge druk en bij hoge temperatuur) als metastabiele toestand blijven bestaan wanneer de condities ongunstiger worden. Echt interessant wordt de faseleer wanneer mengsels worden bestudeerd. Sommige vloeistoffen zoals water en alcohol zijn altijd in elke verhouding mengbaar, anderen zoals water en olie zijn altijd slecht mengbaar. Andere mengsels kunnen bij verschillende temperaturen verschillend gedrag vertonen. Mengsels kunnen *ontmenging* vertonen. Ook bij mengsels van vaste stoffen kunnen soortgelijke effecten optreden, die een dramatisch verschil kunnen uitmaken in de eigenschappen van materialen. Zo is wit uitgeslagen chocolade het gevolg van een faseovergang, en zo ook tinpest.

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. Een voorbeeld is het fasediagram van water, in Figuur 42.

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):

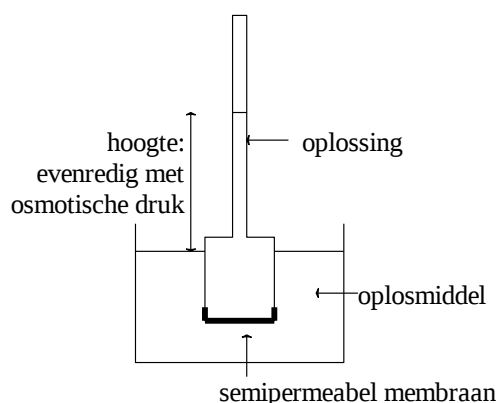
$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_v H}{RT^2}$$

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.

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. Hiermee reken je dus op dezelfde manier als met de algemene gaswet. Isotonische oplossingen zijn oplossingen met dezelfde osmotische waarden.

Soortelijke warmte

Uit de kinetische gastheorie volgt dat de inwendige energie per molecuul gelijk is

$$\text{aan } \frac{3}{2}kT \quad (k = \frac{R}{N})$$

N is N_A , de constante van Avogadro. k is de constante van Boltzman en eigenlijk hetzelfde als de gasconstante R , maar dan per deeltje i.p.v. per mol.

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 en *alleen* afhankelijk van de temperatuur.

In Figuur 43 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: $dT \sim dq$ 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 $a \rightarrow c$) of bij constante druk (C_P ; van $a \rightarrow b$)

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

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

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

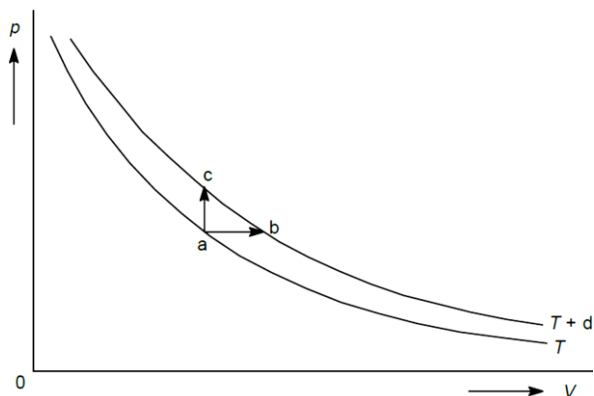
$$\Rightarrow \Delta U = nC_V \Delta T$$

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

Dit 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 namelijk voor meeratomige gassen, dus gassen met meerdere atomen per molecuul, een verkeerd kinetisch model).



Figuur 43: Isothermen van een ideaal gas

Kinetiek

Snelheidsvergelijkingen

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

$\frac{-d[A]}{dt} = k[A]$ spreken we van een eerste orde reactie. De afname van de concentratie $[A]$ is immers een mate voor de snelheid van de reactie en deze is in dit geval recht evenredig met

$[A]$ (tot de eerste macht). Als $\frac{-d[A]}{dt} = k[A]^2$ is de reactie van de tweede orde, immers is er

dan een kwadratisch verband tussen de reactiesnelheid en $[A]$. Binas 36 geeft voor de

tweede orde 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 (aan de rechter kant). In de snelheidsvergelijkingen is k de reactieconstante.

1^e orde reactie

Een reactie is van de eerste orde als de reactie niet plaatsvindt doordat twee of meer deeltjes botsen, maar doordat een enkel deeltje uit elkaar valt. De reactiesnelheid is dan alleen afhankelijk van de concentratie van dat deeltje.

Om uit de snelheidsvergelijking een vergelijking voor $[A]$ als functie van de tijd te vinden, moeten we beide kanten van de vergelijking integreren.

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

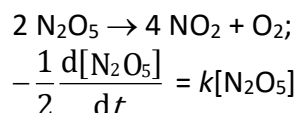
De waarde van k wordt gegeven door de helling van de rechte lijn in een plot van $\ln[A]_t$ tegen t , zie Figuur 44.

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

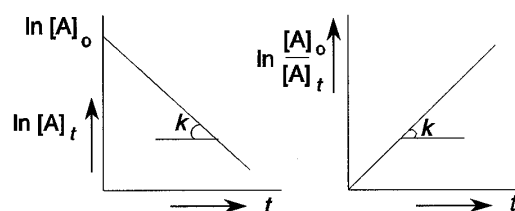
Hieruit is k te berekenen via: $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$ (zie de

afleiding hieronder); $t_{1/2}$ is onafhankelijk van de beginconcentratie $[A]_0$. Diverse chemische reacties vertonen een eerste-orde verloop.

Voorbeeld:



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



Figuur 44: 1^e orde reactie

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 geeft:

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

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

Bij $t = t_{1/2}$ is $[A]_t = \frac{1}{2} [A]_0$, dus $\ln \frac{[A]_0}{[A]_t} = kt$ wordt $\ln \frac{[A]_0}{\frac{1}{2}[A]_0} = kt_{1/2}$. Dit is $\ln 2$, dus $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$.

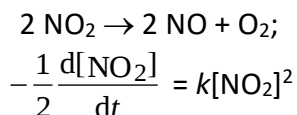
2^e orde reactie

Een tweede orde reactie vindt plaats wanneer het voor de reactie nodig is dat twee deeltjes botsen. Dan hangt de reactiesnelheid namelijk af van zowel de concentratie van het ene als ook van het andere deeltje. Bij de formules hieronder bekijken we het geval waarin beide deeltjes van dezelfde soort zijn.

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

zie Binas voor het algemene geval met twee verschillende soorten deeltjes).

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

Voorbeeld: Een tweede-orde reactie**Voorbeeld: Afleiding van de tijdsafhankelijkheid van de concentratie bij een tweede-orde reactie**

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

stel:

$$[A]_0 = [B]_0 \text{ (want we bekijken het geval waarin } A=B\text{)}$$

dan geldt:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2;$$

$$-\frac{d[A]}{[A]^2} = k dt;$$

$$\int_0^{t_1} -\frac{1}{[A]^2} d[A] = \int_0^{t_1} k dt;$$

$$\left[\frac{1}{[A]} \right]_0^{t_1} = [kt]_0^{t_1}$$

Steady-state model

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

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

Met behulp van deze 'steady-state' benadering kunnen ingewikkelde reactiemechanismen worden geanalyseerd en reactiesnelheidsvergelijkingen worden afgeleid. Dikwijls blijkt dan de experimenteel bepaalde reactieconstante k_{exp} 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 de vorige pagina) verloopt volgens een

eerste orde 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 1: $\text{N}_2\text{O}_5 \rightleftharpoons \text{NO}_3 + \text{NO}_2$

stap 2: $\text{NO}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2 + \text{NO}$

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:

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

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

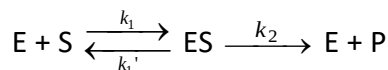
$$\frac{k_1k_2}{k_{-1}}$$

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:

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

Michaelis Menten

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



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

$$\frac{d[\text{ES}]}{dt} = k_1[\text{E}][\text{S}] - k_{-1}'[\text{ES}] - k_2[\text{ES}]$$

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

$$k_1([\text{E}]_0 - [\text{ES}])[\text{S}] - k_{-1}'[\text{ES}] - k_2[\text{ES}] = 0 \Rightarrow$$

$$[\text{ES}](k_{-1}' + k_2 + k_1[\text{S}]) = k_1[\text{E}]_0[\text{S}] \Rightarrow [\text{ES}] = \frac{k_1[\text{E}]_0[\text{S}]}{k_{-1}' + k_2 + k_1[\text{S}]}$$

$$s = \frac{d[\text{P}]}{dt} = k_2[\text{ES}] = \frac{k_1 k_2 [\text{E}]_0 [\text{S}]}{k_{-1}' + k_2 + k_1 [\text{S}]} = \frac{k_2 [\text{E}]_0 [\text{S}]}{\frac{k_{-1}' + k_2}{k_1} + [\text{S}]}$$

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

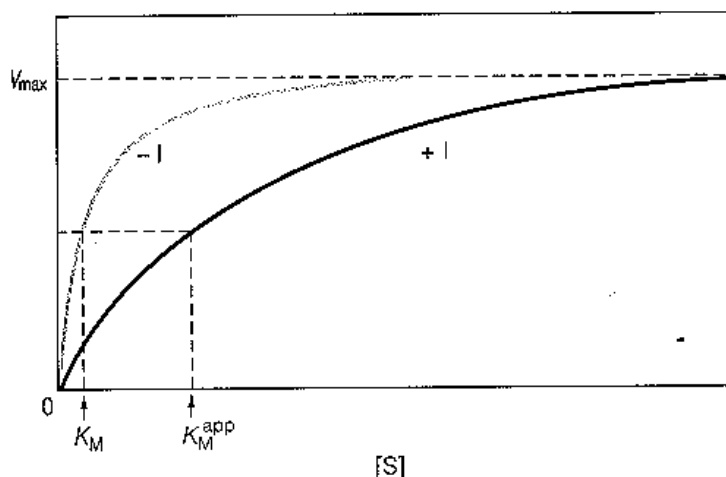
Als $[\text{S}] \ll K_M$ geldt $s = \frac{V}{K_M} [\text{S}]$ (eerste orde)

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

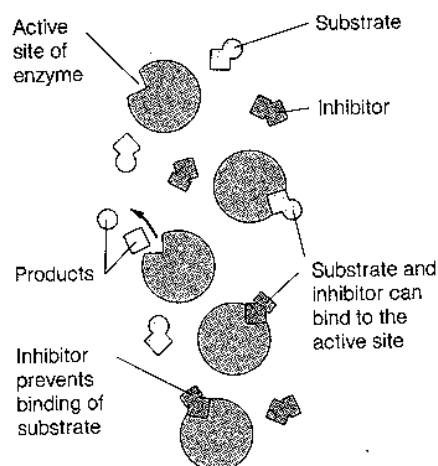
K_M is de $[\text{S}]$ waarvoor geldt $s = \frac{V}{2}$ (notatie $[\text{S}]_{K_M}$)

want invullen in Michaelis Menten levert dan:

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



Figuur 46: Michaelis-Menten



Figuur 45: Werking van een enzym

Vergelijking van Arrhenius

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

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

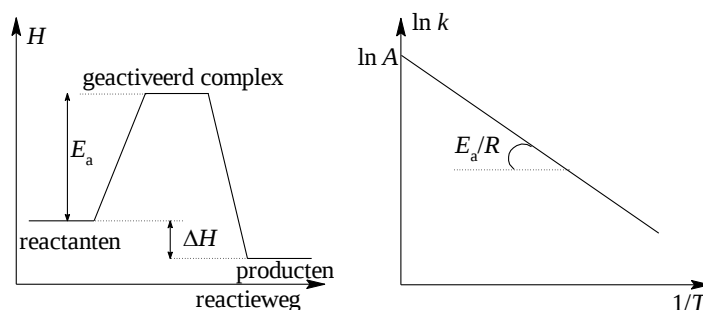
Hierbij is E_a de activeringsenergie van de reactie in kJ mol^{-1} , R de gasconstante in J (mol K)^{-1} , en T de absolute temperatuur in K.

In deze vergelijking is: A de frequentiefactor (een maat voor het totaal aantal botsingen tussen de moleculen) en $e^{\frac{-E_a}{RT}}$ is de fractie gunstige botsingen dus $Ae^{\frac{-E_a}{RT}}$ is het aantal botsingen dat als resultaat het te vormen product heeft.

Deze activeringsenergie kan bepaald worden door k bij verschillende temperaturen te bepalen en $\ln k$ te plotten tegen $\frac{1}{T}$ (Figuur 47), want $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$

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

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



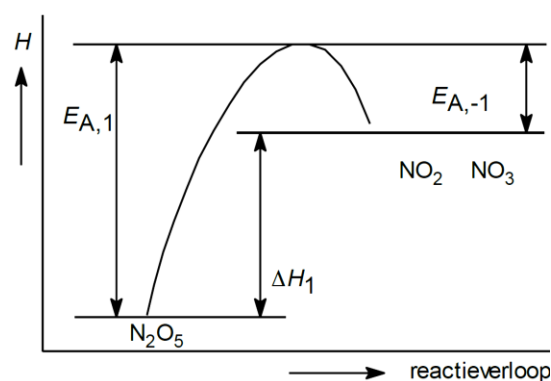
Figuur 47: Bepaling reactieconstante

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

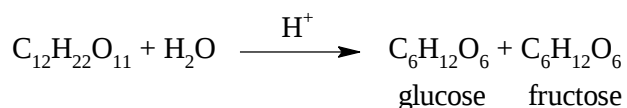
Arrheniusvergelijking beschrijven, waarbij $E_{A,\text{exp}} = E_{A,1} - E_{A,B1} + E_{A,2} = \Delta H_1 + E_{A,2}$ (Figuur 48).



Figuur 48: Experimentele activeringsenergie

Methoden van snelheidsmeting

1. Titrimetrie: hydrolyse van ethylacetaat $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
Het gevormde azijnzuur kan getitreerd worden met loog
2. Manometrie (meten van drukveranderingen): $2 \text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3 \text{H}_2$
3. Dilatometrie (meten van volumeveranderingen)
4. Volumetrie (meten van de geproduceerde hoeveelheid gas): $2 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2(\text{g})$
5. Polarimetrie (meten van de optische rotatie): hydrolyse van sacharose



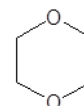
6. Colorimetrie (meten van de lichtabsorptie)

Organische Chemie

Naamgeving

Alkanen en derivaten

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

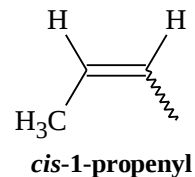


1,4-dioxacyclohexaan

Alkenen en derivaten

- Stam is de langste keten inclusief de dubbele binding (functionele groep).
- Plaats van dubbele binding aangeven vanaf dichtstbijzijnde uiteinde (bij cycloalkenen bepaalt de dubbele binding posities 1 en 2. Er zijn structuurisomeren (vb. 1-buteen en 2-buteen).

- Substituent met positie als voorvoegsel aan alkeen-naam (zo laag mogelijke nummering bij symmetrische alkeen-stam)
cis-trans regel (pag. 74). In grotere ringstructuren is *trans*-isomeer mogelijk
- Meer ingewikkelde systemen volgen het *E/Z* systeem (bij drie of meer verschillende substituenten aan de dubbele binding) volgens prioriteitregels (zie ook *R/S*).
- Hydroxy-functionele groep -OH gaat voor op dubbele band (alkenol).
- Substituenten met dubbele binding heten alkenyl.
- Bij een drievoudige binding $\equiv$ komt uitgang yn in plaats van de uitgang voor de dubbele binding = een; substituent met drievoudige band heet alkynyl (voorbeeld: 2-propyn-1-ol ($\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$) en 2-propynylcyclopropaan).
- Een koolwaterstof met zowel een dubbele als een drievoudige binding heet alkenyn.
- Nummering begint vanaf het uiteinde zo dicht mogelijk bij een van de functionele groepen. Liggen deze beide even ver weg, dan gaat de dubbele binding -een voor. Alkynen met een OH-groep heten alkynolen (OH bepaalt de nummering):
 $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{C}\equiv\text{CH} \leftrightarrow$ 1-penteen-4-yn en $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3 \leftrightarrow$ 5-hexyn-2-ol.



Overige

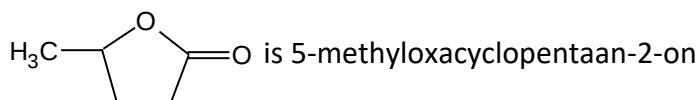
Er volgen wat overige karakteristieke groepen van organische moleculen. Niet bij alle groepen is een uitleg gegeven, maar voorbeelden zijn in overvloed te vinden op internet.

anhydriden

esters alkylalkanoaat; -COOR als substituent: alkoxy-carbonyl

cyclische ester lacton (oxa-2-cycloalkanon)

voorbeeld:



amides alkaanamide

bij cyclische structuren: -carboxamide *N*- en *N,N*-

cyclische amide: lactam (aza-2-cycloalkanon)

amines

alkaanamines (amino als substituent)

alkylamines

allerlei

aromatische alcoholen, zuren en ethers

OH-gesubstitueerd areen heet fenol (benzenol)

hydroxybenzeencarbonsuur/hydroxybenzeensulfonzuur

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

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

aldose aldotriose

ketose ketotetrose etc.

hetero-ringen

O oxa

S thia

P fosfa

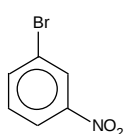
N aza

Onverzadigde ringstructuren

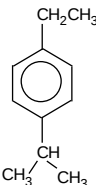
- Benzeen als stamnaam met substituent als voorvoegsel; substituenten in alfabetische volgorde
- Algemene naam voor gesubstitueerde benzenen is areen
- areen als substituent heet aryl
- benzeen als substituent: fenyl; fenylmethyl is benzyl

Aldehyden/ketonen

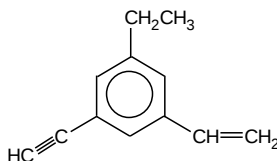
- naamgeving: al volgt ol
- aldehyden die niet gemakkelijk naar alkanen vernoemd kunnen worden heten carbaldehyden
- carbonyl-C krijgt laagste nummer in keten (ongeacht OH, C=C, C≡C)



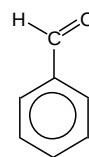
1-broom-3-nitrobenzeen



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



1-ethenyl-3-ethyl-5-ethynylbenzeen



benzeencarbaldehyde (benzaldehyde)



pyrrool



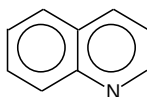
furan



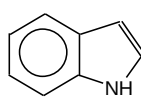
thiofeen



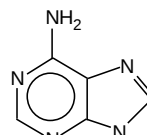
pyridine



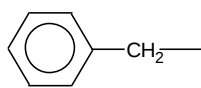
chinoline



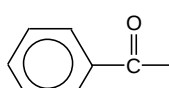
indool



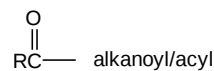
adenine



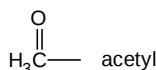
fenylmethyl/benzyl



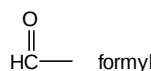
fenon (maar karakteristieke C hoort bij stam)



alkanoyl/acyl

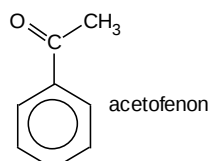


acetyl

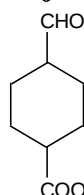


formyl

4-formylcyclohexaancarbonsuur



acetofenon



COOH

Neem zoveel mogelijk karakteristieke groepen op in stamnaam

Bij cyclische/aromatische structuren gebruikt men -carbonsuur

Stereo-isomerie

Overzicht stereo-isomerie

isomeren —	structuur- of constitutionele	vb. C_2H_5OH , CH_3OCH_3	deze isomeren hebben andere atoombindingen
	* stereo* —	syn/anti conformeren	'draai'isomeren kunnen zonder breken van binding in elkaar overgaan; geen echte isomeren
		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 stereo-isomeren

* niet-rigide indeling: er is tussen de verschillende categorieën een overlap mogelijk

** rigide indeling: deze twee categorieën sluiten elkaar uit

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

een **mesoverbinding** is een molecuul met meerdere asymmetrische centra dat niet optisch actief is door inwendige symmetrie.

Epimeren zijn moleculen met meerdere asymmetrische centra die slechts op één asymmetrisch centrum van configuratie verschillen.

Anomeren zijn epimeren die via een tautomere omlegging in elkaar kunnen overgaan: bijv. α -D-glucose en β -D-glucose.

Conformatie-isomeren/conformeren

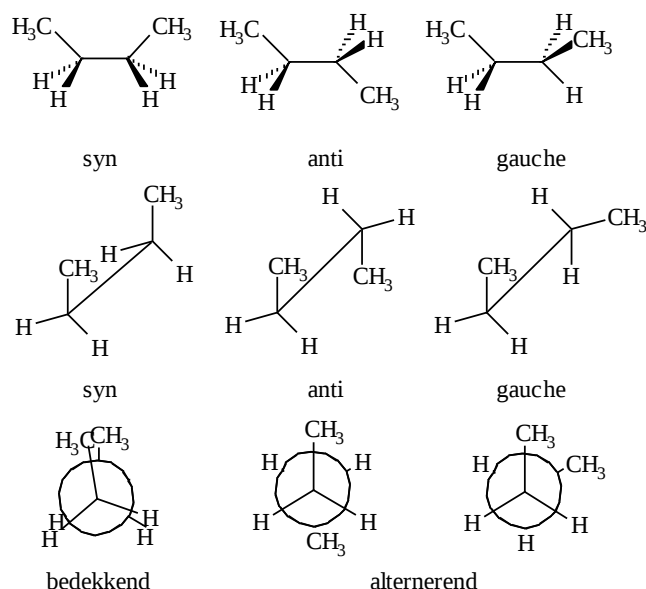
syn/anti/gauche

Alifatische verbindingen (zoals in Figuur 49, waar dus geen asymmetrisch centrum aanwezig is) zijn geen echte isomeren; bij draaiing breekt geen enkele binding.

Wel zijn er verschillende namen voor de conformaties waarin ze zich bevinden:

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°



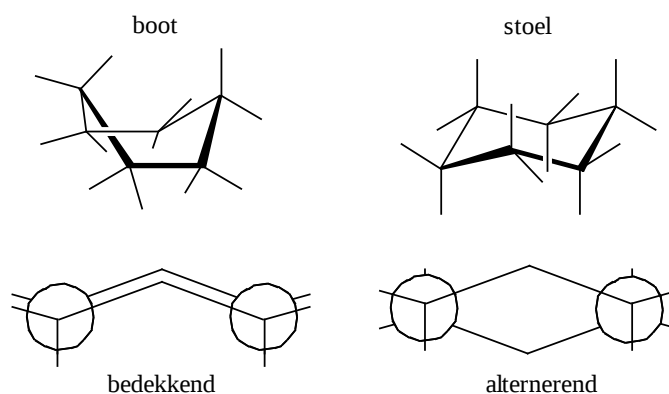
Figuur 49: Benamingen conformaties

stoel/boot

Bij 6-ringverbindingen (Figuur 50) wordt de conformatie bepaald door:

- ringspanning
- sterische interacties

Bij 5-ringverbindingen is er geen stoel/boot conformatie, maar een envelopconformatie.



Figuur 50: Conformaties van cyclohexaan

1,3-diaxiale interactie

Substituenten kunnen een verschillende ligging hebben ten opzichte van het ringvlak:

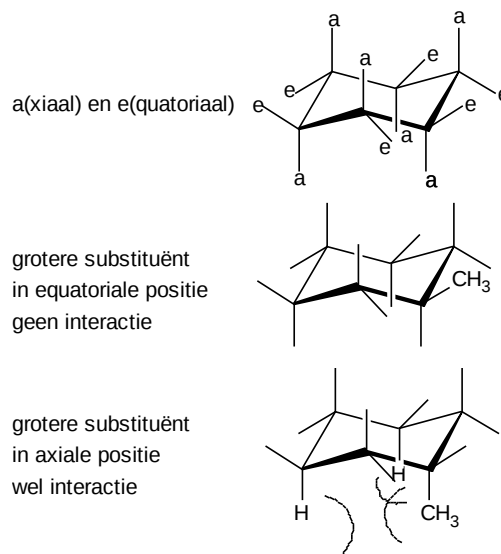
equatoriaal: ligging in het vlak van de ring

axiaal: ligging loodrecht op het vlak van de ring

Stoel- en bootconformaties kunnen constant in elkaar overgaan (de mate waarin dit gebeurt is afhankelijk van het energieverschil tussen beide conformaties, dat bepaald wordt door ringspanning en sterische interacties). Wanneer een conformatie van stoel overgaat naar boot (of andersom) worden equatoriale substituenten axiaal en andersom.

De equatoriale positie is het gunstigst voor substituenten (weinig sterische interactie).

1,3-diaxiale interacties (interacties tussen axiale substituenten waarvan de koolstofatomen waar ze aan vast zitten door 1 ander koolstofatoom in de ring gescheiden) zijn ongunstig.



Figuur 51: Axiaal en equatoriaal

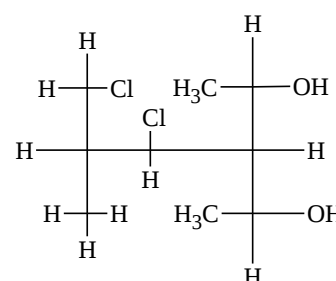
Prioriteitenregel

Bij *E/Z* en *R/S*-isomeren moet een volgorde van prioriteiten van de substituenten worden gemaakt om te kunnen toewijzen welk isomeer het betreft. Hiervoor zijn algemene regels opgesteld; de "Cahn-Ingold-Prelog prioriteitsregels". Een korte samenvatting van deze regels:

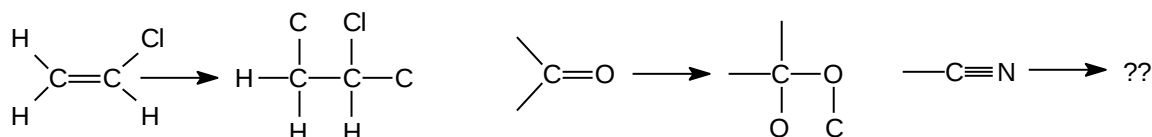
- Het atoom dat grenst aan het chirale centrum (bij *R/S*) of aan het atoom met de dubbele binding (bij *E/Z*) met het hoogste atoomnummer heeft de hoogste prioriteit (bij isotopen het hoogste massagetal);

Br > Cl > O > N > C > T > D > H > niet-bindend elektronenpaar

- Bij gelijke atomen directe buuratomen vergelijken waarbij het eerste optredende verschil maatgevend is (Figuur 52)
- Meervoudige bindingen naar een atoom tellen als een overeenkomstig aantal enkelvoudige bindingen naar atomen van hetzelfde soort (Figuur 53)

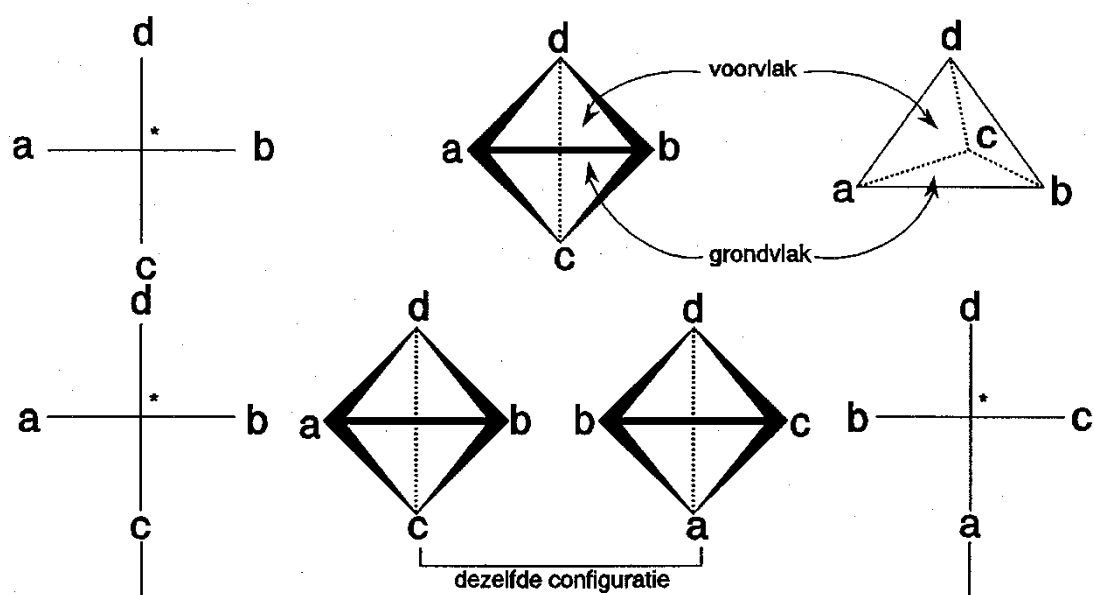


Figuur 52: Prioriteitenregel



Figuur 53: Prioriteitenregel en dubbele bindingen

Fischerprojectie

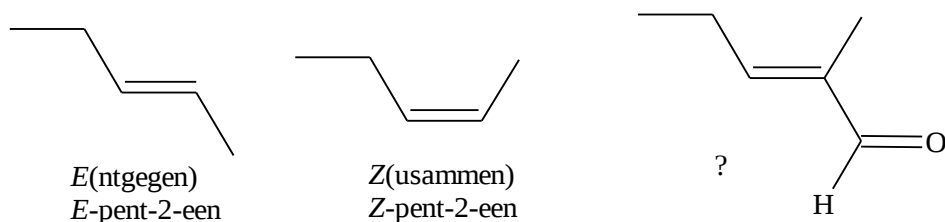


Figuur 54: Fischerprojectie

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 54).

E/Z

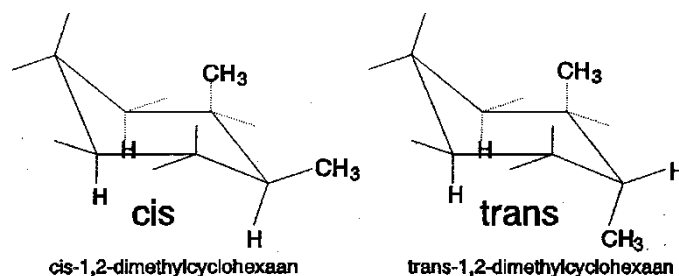
Bij dubbele binding gebruikt men de E/Z-naamgeving (Figuur 55)
 Z betekent dat op beide atomen van de dubbele binding de substituenten met de hoogste prioriteit naast elkaar zitten ("zusammen").
 Bij E zitten de substituenten aan weerszijden van de dubbele binding ("entgegen").



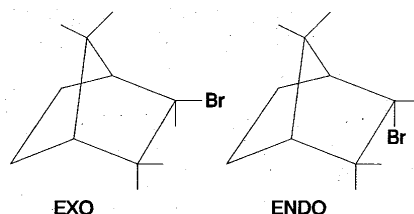
Figuur 55: Dubbele bindingen Z en E

cis/trans

In een ringstructuur is cis/trans-isomerie mogelijk (zie Figuur 56):
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 56: Ringstructuren: cis en trans

Figuur 57: *exo*-1-broombicyclo[2,2,1]heptaan (links) en *endo*-1-broombicyclo[2,2,1]heptaan (rechts)

endo/exo

In gebrugde ringsystemen kunnen substituenten *endo*- of *exo*- zitten (Figuur 57)
exo-1-broombicyclo[2,2,1]heptaan en *endo*-1-broombicyclo[2,2,1]heptaan (de [2,2,1] geven hier aan dat er in het molecuul 3 'bruggen', van 2, 2 en 1 koolstofatoom lang, die de twee 'brughoofd-koolstofatomen' (de koolstofatomen die aan alle (in dit geval 3) 'bruggen' vast zitten) verbinden).

exo = zelfde kant als de kortste brug: substituent equatoriaal (steekt naar buiten)

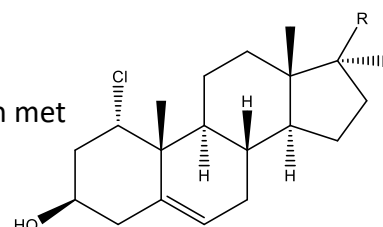
endo = van deze brug vandaan; substituent axiaal

α en β

Bij steroïden wordt de plaats van de substituenten aangegeven met α of β (Figuur 58)

α = substituent onder het ringvlak

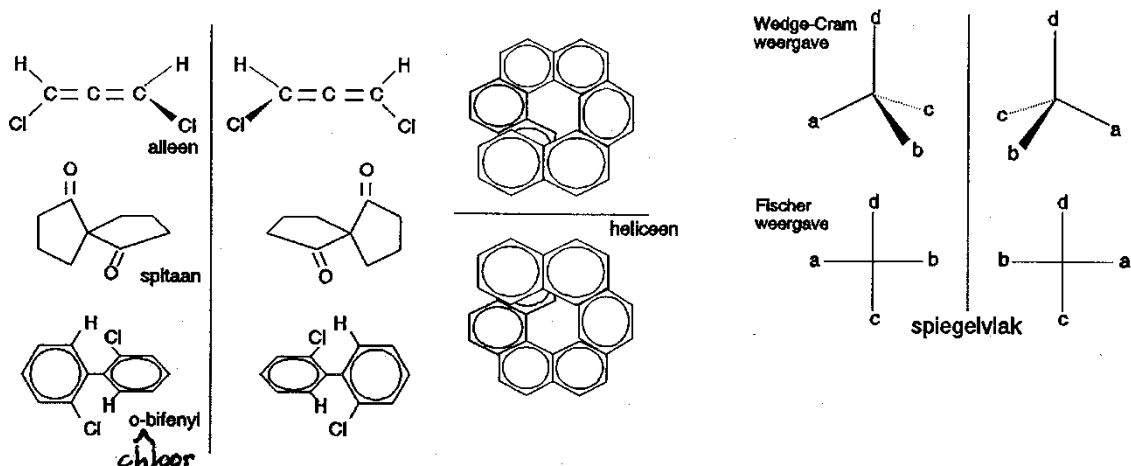
β = substituent boven het ringvlak

Figuur 58: α -1-chloorcholesterol

Optische isomerie

Algemeen

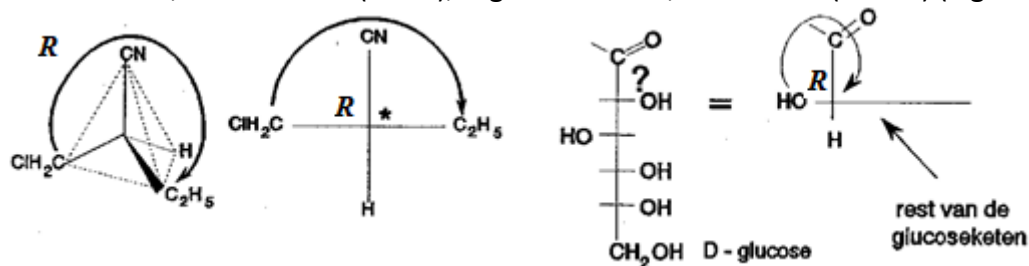
- Een molecuul is optisch actief (chiraal) als het door rotatie niet in dekking te brengen is met zijn spiegelbeeld (enantiomeer of optische antipode)
- In Figuur 59 zijn verschillende mogelijkheden voor chiraliteit gegeven
- Meestal heeft een chiraal molecuul een sterisch (chiraal of asymmetrisch) centrum (een atoom met vier verschillende substituenten). In de figuur staan de twee enantiomeren in de Wedge-Cram- en in de Fischer-weergave



Figuur 59: Chirale moleculen

R/S-nomenclatuur (met Cahn-Ingold-Prelog prioriteitsregels)

- 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 60)



Figuur 60: R/S nomenclatuur

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

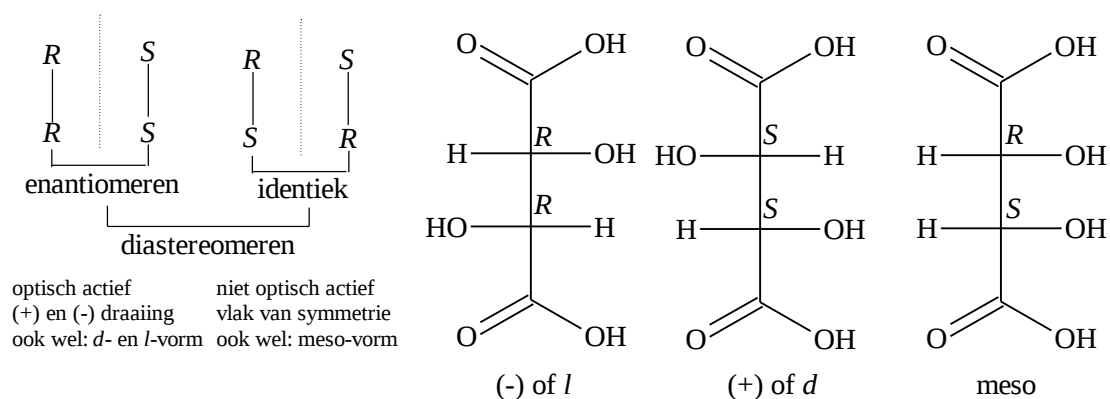
Moleculen met twee chirale centra

Enkele bijzondere gevallen:

Meso

Bij moleculen met twee chirale centra met drie gelijke substituenten meso = niet optisch actieve verbinding met chirale centra

Één meso-vorm (niet chiraal) is te zien in Figuur 61.

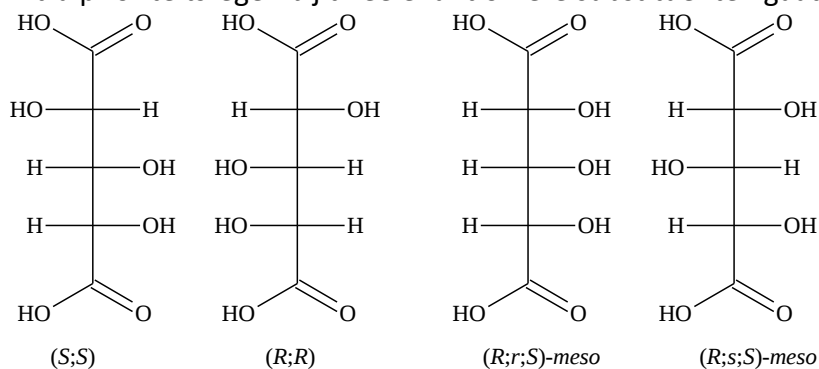


Figuur 61: Twee stereogene centra in een molecuul

Pseudo-asymmetrisch centrum

Figuur 62 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 62: Pseudo-asymmetrisch centrum

Reactiemechanismen

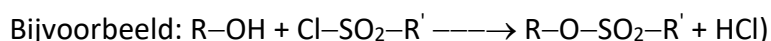
S Substitutie: Atoom- of atoomgroep wordt vervangen door ander atoom of atoomgroep.

E Eliminatie: afsplitsing van een deel van het molecuul.

N Nucleofiel: aanvallend 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.

Leaving group (vertrekkende groep): afsplitsbaar deeltje (bij eliminaties en substituties)

Zwakke basen (stabiel deeltje) zijn een goede leaving group (In zuur milieu wordt bijvoorbeeld een $-\text{OH}$ groep door protonering een goede leaving group: H_2O . En in een apolair milieu worden sulfonylchloriden wel gebruikt om van een slechte leaving group een goede te maken.



Sterke base (reactief deeltje) sterk nucleofiel, maar een slechte leaving group (Het omgekeerde geldt overigens niet altijd. Zo zijn de halogeniden redelijk nucleofiel bij $\text{S}_{\text{N}}2$ -reacties. Dit wordt verklaard door de polarisatie en daarmee stabilisatie in de overgangstoestand.)

Substitutie, nucleofiel

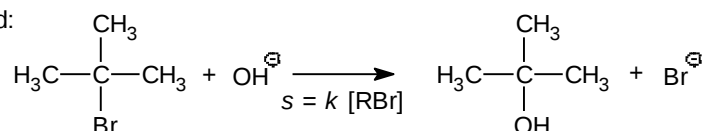
$\text{S}_{\text{N}}1$

Substitutie: atoom- of atoomgroep wordt vervangen door ander atoom of atoomgroep

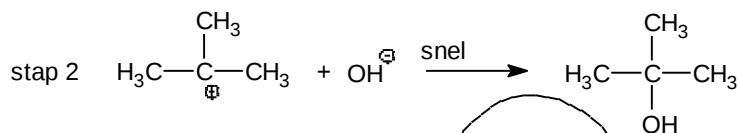
Nucleofiel: aanvallende deeltje heeft een niet-bindend elektronenpaar dat graag een binding wil aangaan met een atoom dat een elektronentekort heeft. Het nucleofiel is dus een Lewisbase.

1 duidt op de reactieorde (de som van de exponenten in de snelheidsvergelijking). Deze reactie is van de eerste orde.

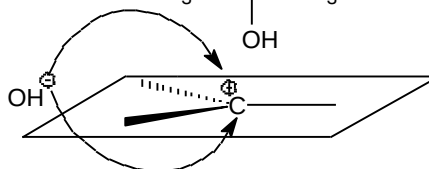
voorbeeld:

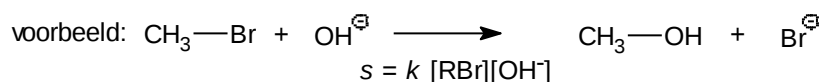


mechanisme:

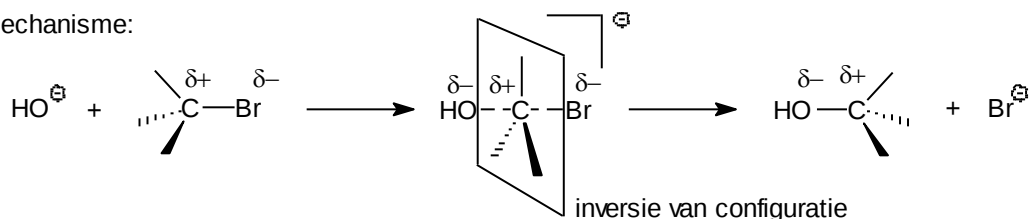


racemisatie door vlakke structuur



S_N2

mechanisme:

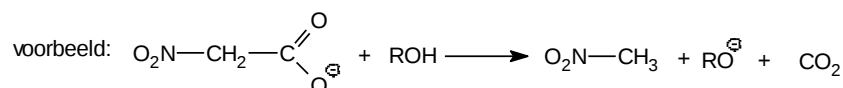
**Competitie bij nucleofiele substitutie**

- 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 *elektronenstuwende* 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

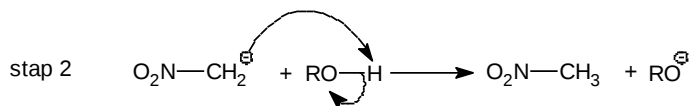
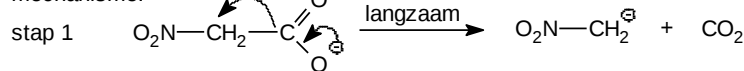
Substitutie, elektrofiel**S_E1**

Het aanvallende deeltje heeft een elektronentekort (Lewiszuur, elektrofiel)

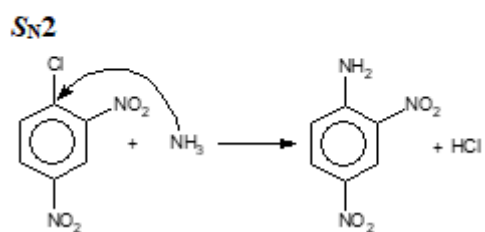
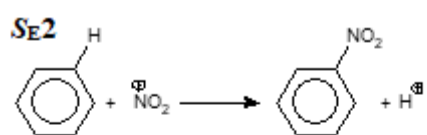
Ee reactie is van de eerste orde; er is slechts één deeltje betrokken bij de langzaamste stap



mechanisme:

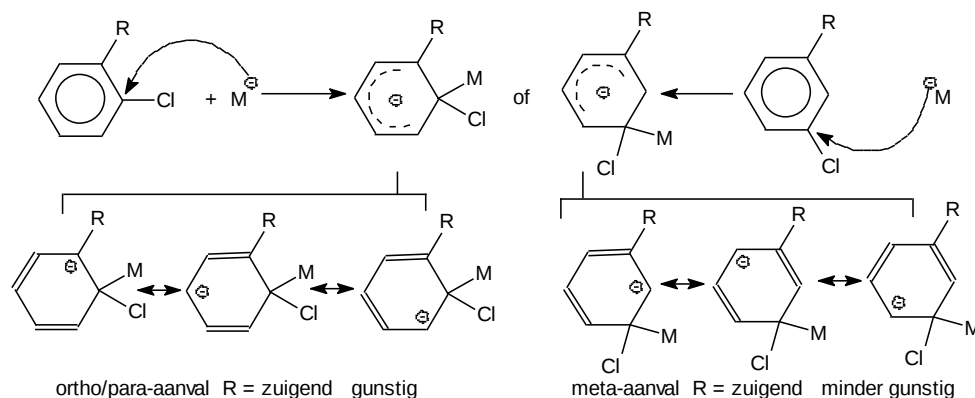


Substitutie bij aromaten, elektrofiel en nucleofiel



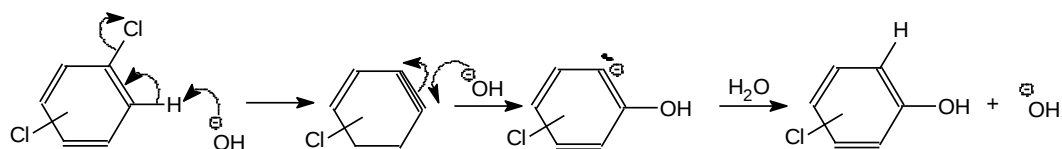
Oriëntatie bij S_N2Ar

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

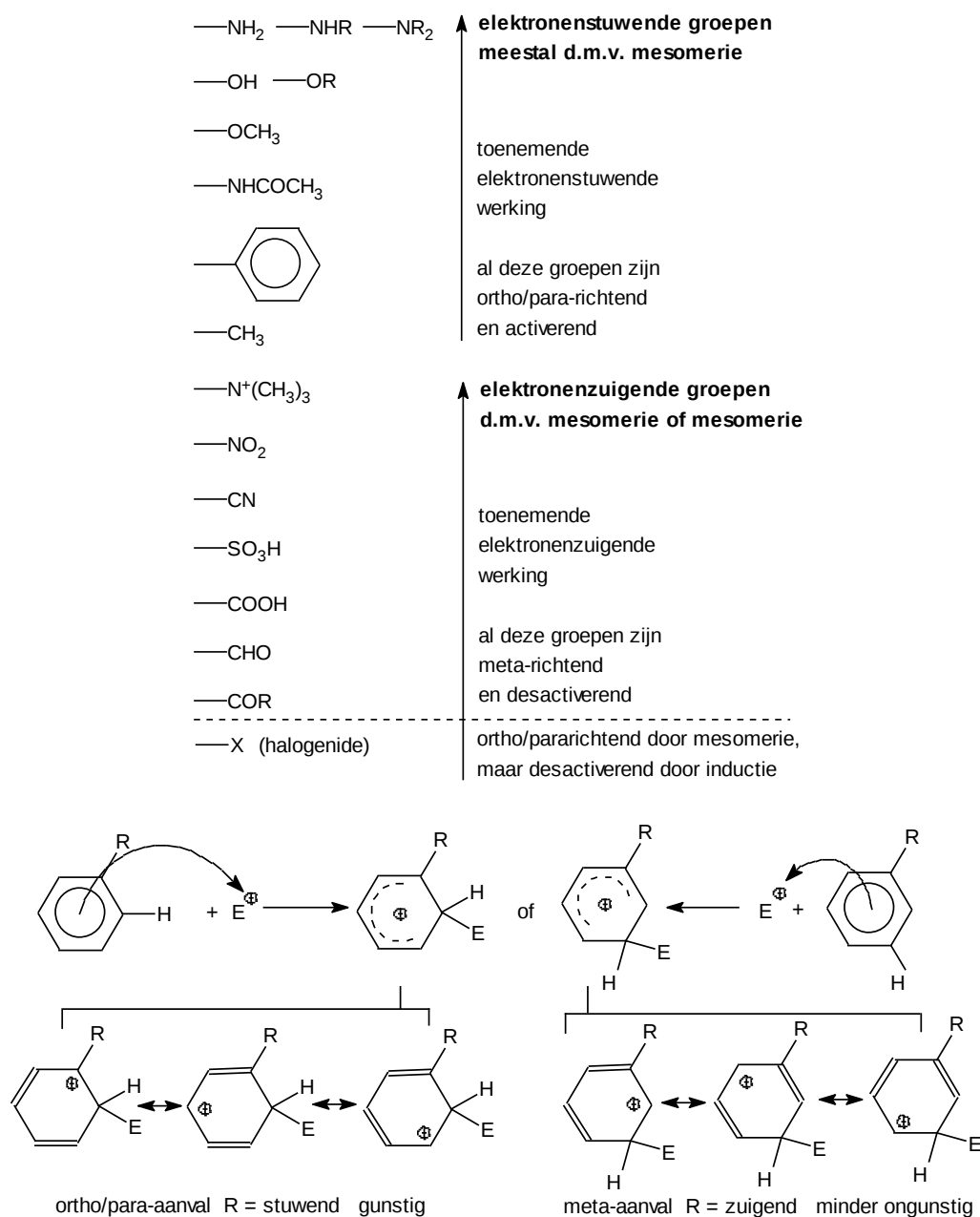


Figuur 63: Het richtende effect van substituenten bij aromatische substitutie

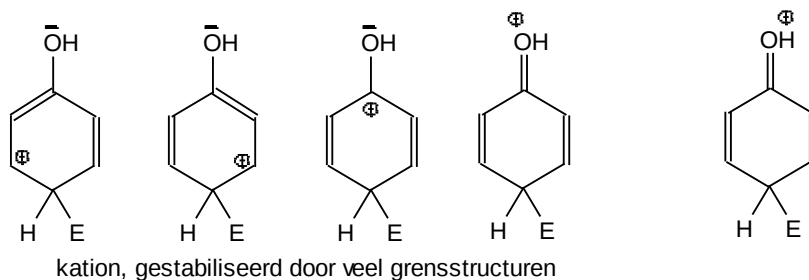
Het getoonde mechanisme in Figuur 63 verloopt via additie/eliminatie *AE*. Dit komt voor bij elektronenzuigende substituenten (R is elektronzuigend). Een tweede mechanisme via eliminatie/additie *EA*, zoals getoond in Figuur 64, heeft benzyn (dehydrobenzeen) als intermediair.



Figuur 64: Een alternatief mechanisme met benzyn als intermediair

Oriëntatie bij S_E2Ar 

De sterke stuwung 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.

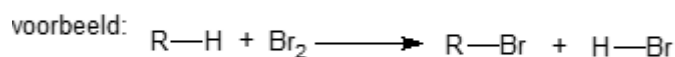
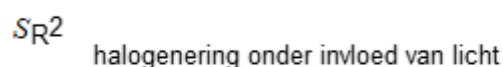
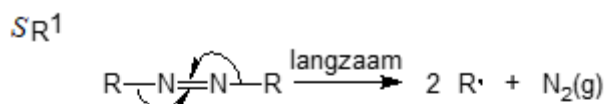
Hetzelfde effect zorgt ervoor dat halogenen toch ortho/pararichters zijn, ondanks de grote elektronegativiteit.

Meta-richters zijn desactiverend; ze verkleinen de reactiviteit van de aromaat om substitutie te ondergaan. Ortho/pararichters zijn daarentegen activerend.

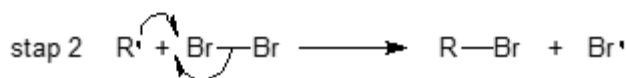
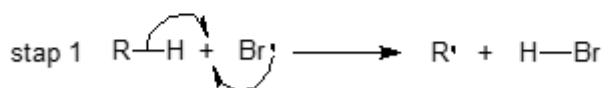
Substitutie, radicaal

Een radicaalreactie wordt ook wel homolytische reactie genoemd, omdat in dit type reactie bindingen homolytisch breken.

Dit type reactie wordt over het algemeen gevonden bij *azo-* of *peroxide*verbindingen die onder invloed van temperatuur of van een reductor ontleden



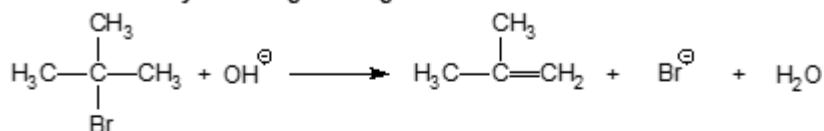
mechanisme:



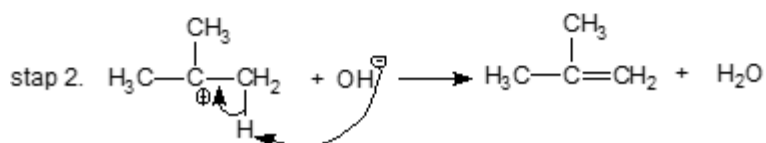
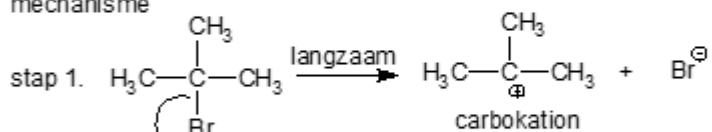
Eliminatie

E1

voorbeeld: dehydrohalogenering

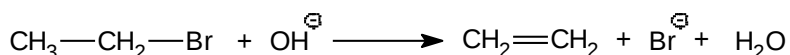


mechanisme

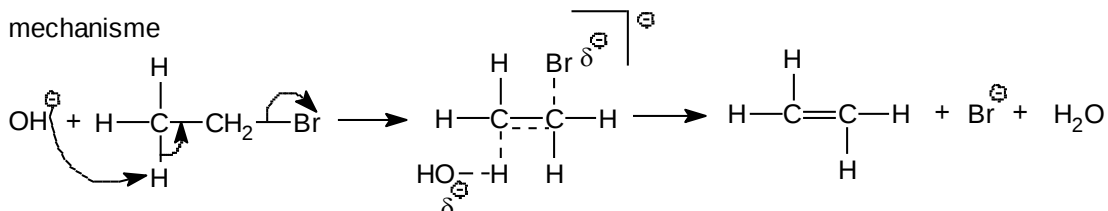


Vergelijk S_N1 mechanisme

Belangrijk is de stabiliteit van het carbokation: $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ koolstofatoom

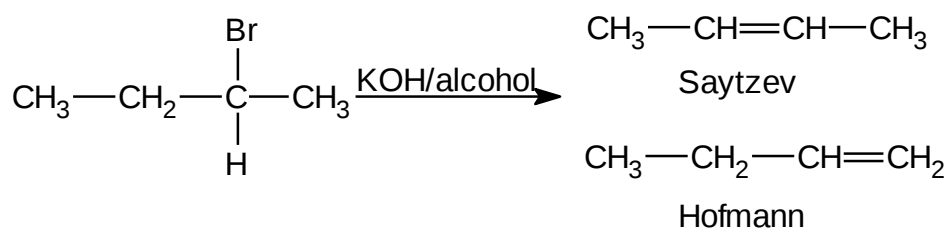
E₂**voorbeeld: dehydrohalogenering**

mechanisme

Vergelijk met S_N2 mechanisme.**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 (Hoffmann-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.

Stereochemie van de eliminatie

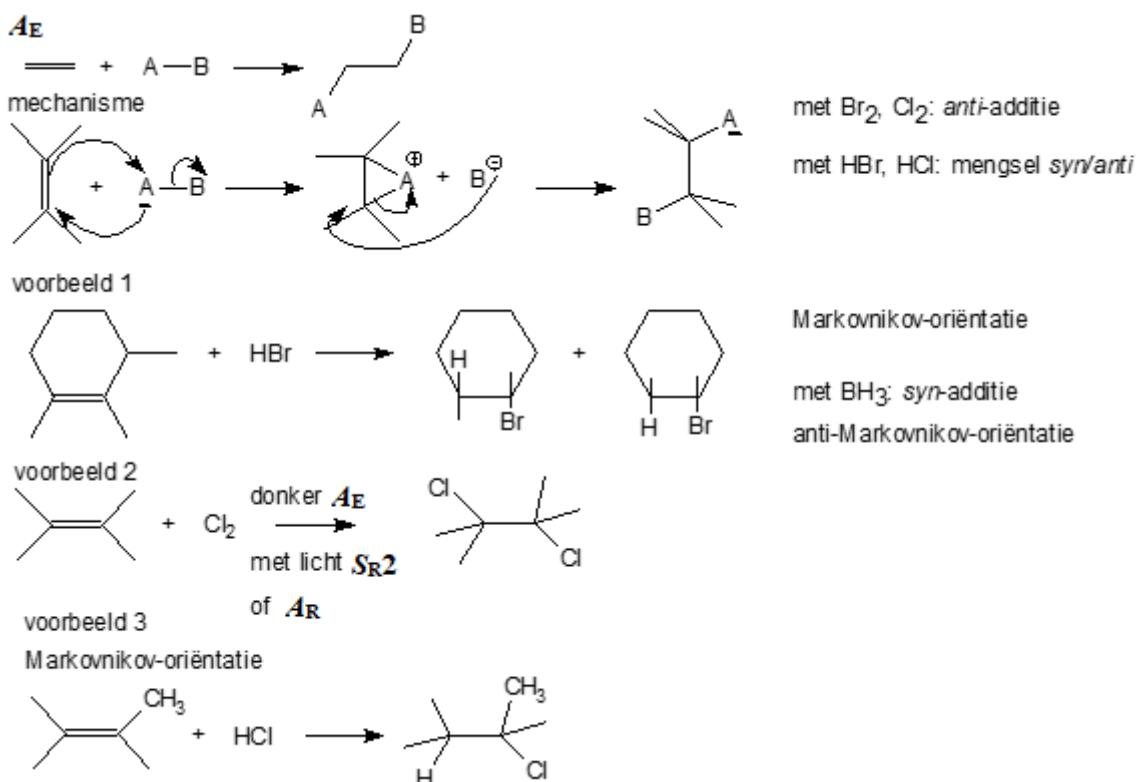
E₁ niet stereospecifiek vanwege vlak intermediair

E₂ wel stereospecifiek

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

diastereomeren leveren verschillende stereo-isomeren

Additie, elektrofiel en radicaal

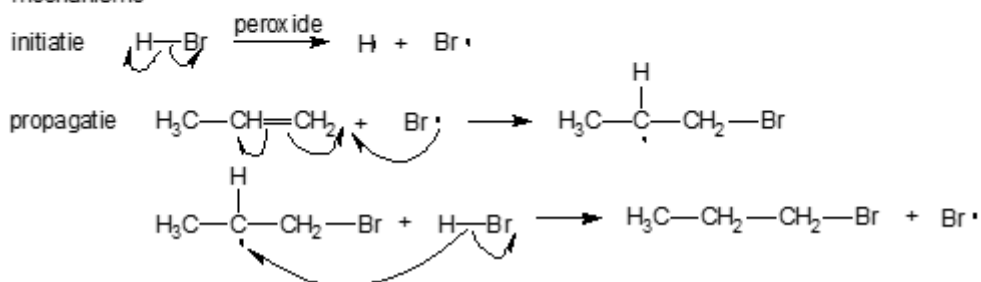


- Markovnikov: proton addeert aan de koolstof met de meeste protonen.
- anti-Markovnikov: komt voor in speciale gevallen, zoals bij de additie van HCl in aanwezigheid van peroxiden.

A_R radicaal-ketting additie

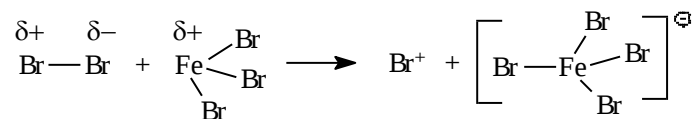


mechanisme

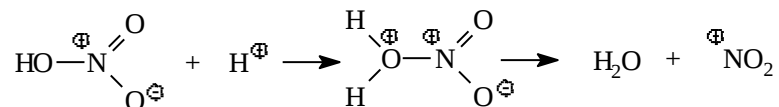


Hoe maak je elektrofielen geschikt voor S_E2 ?

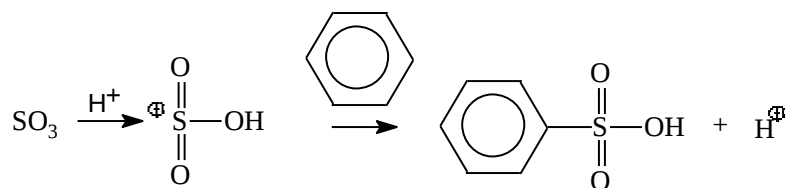
Halogenering: Br_2 en Cl_2 worden geactiveerd met $FeBr_3$ en $FeCl_3$



Nitrering: HNO_3 wordt reactiever door H_2SO_4

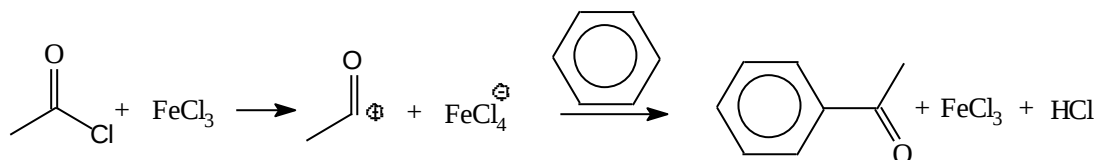
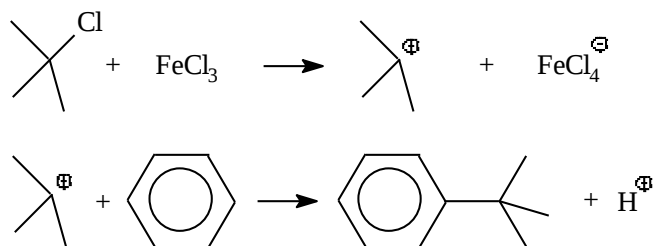


Sulfonylering: SO_3 activeren met H_2SO_4



Friedel-Craftsreactie

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



Acylering: Dezelfde methode is te gebruiken voor zuurhalogeniden

Instrumentele Analyse

Inleiding tot de spectroscopie

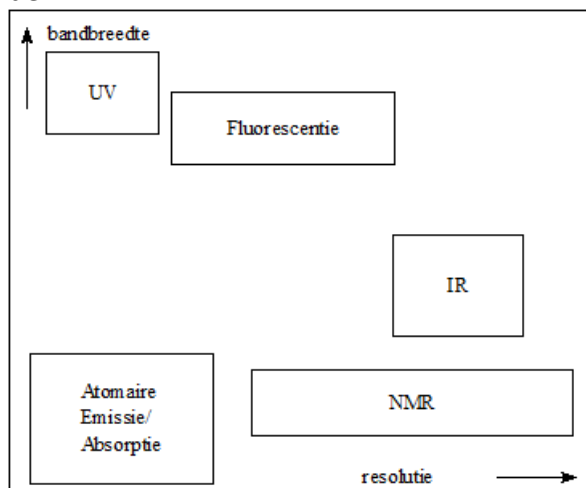
Spectroscopie, algemeen

Bij *spectroscopie* bestudeert men de interactie van materie met elektromagnetische straling met verschillende energieën. Stoffen kunnen op verschillende manieren interactie vertonen met elektromagnetische straling:

- 1) **Absorptie:** Absorptie houdt in dat een stof straling met bepaalde energieën (golflengten) opneemt. De golflengten die niet geabsorbeerd worden, kunnen ofwel gerefecteerd ofwel getransmitteerd worden. Van het eerste geval is bijvoorbeeld sprake bij een rood papiertje, hierbij worden alle golflengten licht geabsorbeerd, behalve de golflengte die hoort bij rood licht; deze golflengte wordt gerefecteerd. Van transmissie is sprake bij bijvoorbeeld een roodfilter, dit is een filter dat enkel golflengten behorend bij de kleur rood doorlaten (transmitteren). Voorbeelden van spectrometrische methoden die op absorptie gebaseerd zijn, zijn bijvoorbeeld UV/VIS-spectrofotometrie (kortweg ook wel UV/VIS genoemd), en Atomaire-Absorptiespectroscopie (AAS) en Infrarood Spectroscopie (IR). Ook Nucleair-Magnetische-Resonantie (NMR) is een methode die gebruik maakt van absorptie van straling door een monster.
- 2) **Emissie:** Emissie vindt plaats in een atoom of molecuul zich in een zogeheten “aangeslagen toestand” bevindt. Wanneer het atoom of molecuul dan terugvalt naar een lagere energietoestand (of een enkel elektron), kan het zijn overtollige energie kwijtraken door een foton uit te zenden, met een energie die precies gelijk is aan het energieverval tussen de twee toestanden. Dit noemen we *emissie*. Omdat elk atoom en molecuul net verschillende energieniveaus heeft, zijn ook de energieverval tussen de aangeslagen en lagere energietoestanden verschillend. Atomaire-emissiespectroscopie (AES) is een methode die gebruik maakt van emissie.
- 3) **Fluorescentie:** Fluorescentie is een vorm van *luminescentie*. Luminescentie valt een beetje tussen pure absorptie en emissie in, omdat bij luminescentie een atoom eerst een foton absorbeert, waardoor een elektron in een aangeslagen toestand komt. Enige tijd later valt het foton dan terug naar de lagere energietoestand, waarbij het weer een foton emitteert. Er zijn ook nog andere vormen van luminescentie, zoals fosforescentie, maar deze zijn voor nu minder van belang en berusten allemaal op grofweg hetzelfde principe van elkaar opvolgende fotonabsorptie en -emissie. Vanwege kwantummechanica (zie de paragraaf Kwantumtheorie (golfmechanica)) zijn zowel emissie als absorptie *gekwantiseerd*. Dat wil zeggen dat de energieniveaus (en dus de overgangen) alleen bepaalde waarden kunnen aannemen. Dit in tegenstelling tot *continue* energieniveaus, waarbij alle energieën aangenomen kunnen worden.

Spectroscopie wordt gebruikt om de samenstelling van monsters te bepalen. Hierbij kan dan bijvoorbeeld een moleculaire structuur opgehelderd worden (IR, NMR), of de hoeveelheid van een bepaalde stof in een monster kan bepaald worden. Dat laatste noemen we ook wel kwantitatieve analyse; de bepaling van bijvoorbeeld de hoeveelheid calcium in kraanwater met behulp van AAS is een voorbeeld hiervan.

In Figuur 65 is een overzicht weergegeven van de eigenschappen van spectra die verkregen worden bij verschillende spectrometrische methoden. De *bandbreedte* geeft aan hoe groot het golflengtegebied (de verzameling van golflengten die gebruikt worden bij de methode) van een bepaalde spectrometrische techniek is. Dus hoe groter de bandbreedte, hoe meer golflengten worden gemeten. De *resolutie* geeft het zogeheten “oplossend vermogen” aan van een bepaalde techniek, dat wil zeggen welke golflengteverschillen nog van elkaar te onderscheiden zijn. Hoe groter de resolutie, hoe kleiner het golflengteverschil dat nog onderscheiden kan worden.



Figuur 65: Eigenschappen van spectra van verschillende spectrometrische methoden.

Overzicht spectroscopische technieken

In Tabel 8 is een overzicht gegeven van een aantal spectroscopische technieken en hun golflengtegebied. In Tabel 9 is een overzicht te zien van in spectroscopie veelgebruikte afkortingen.

Tabel 8: Overzicht van enkele spectroscopische technieken

λ (m)	ν (Hz)	σ (cm ⁻¹)	E (eV)	Golflengtegebied	Bijbehorend fysisch proces	Techniek
10^0	$3 \cdot 10^8$	10^{-2}	10^{-6}	radio	Instelling van kernspin in magneetveld	NMR, NQR
10^{-1}	$3 \cdot 10^9$	10^{-1}	10^{-5}			
10^{-2}	$3 \cdot 10^{10}$	10^0	10^{-4}	MW	Instelling van elektronspin in magneetveld	ESR
10^{-3}	$3 \cdot 10^{11}$	10^1	10^{-3}			
10^{-4}	$3 \cdot 10^{12}$	10^2	10^{-2}	FIR	Rotaties in moleculen	Rotatie-IR
10^{-5}	$3 \cdot 10^{13}$	10^3	10^{-1}		Vibraties in moleculen	Vibratie-IR
10^{-6}	$3 \cdot 10^{14}$	10^4	10^0	NIR		
10^{-7}	$3 \cdot 10^{15}$	10^5	10^1	UV/VIS	Overgangen van valentie- en bindingselektronen	AAS, UV/VIS, Raman
10^{-8}	$3 \cdot 10^{16}$	10^6	10^2	Vacuüm-UV		fluor- / fosforescentie
10^{-9}	$3 \cdot 10^{17}$	10^7	10^3			UPS
10^{-10}	$3 \cdot 10^{18}$	10^8	10^4	Röntgenstralen	Overgangen van binnenelektronen in atomen	XPS, ESCA
10^{-11}	$3 \cdot 10^{19}$	10^9	10^5			
10^{-12}	$3 \cdot 10^{20}$	10^{10}	10^6			
10^{-13}	$3 \cdot 10^{21}$	10^{11}	10^7	γ -straal		Mössbauer

Tabel 9: Veelgebruikte afkortingen

Afkorting	Betekenis
AAS	Atomaire Absorptie-Spectroscopie
ESCA	Electron Spectroscopy for Chemical Analysis
ESR	Electron Spin Resonance
EPR	Electron Paramagnetic Resonance
FIR	Far Infrared
MW	Microwave
NIR	Near Infrared
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NQR	Nuclear Quadrupole Resonance
UPS	Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy
UV	Ultraviolet
VIS	Visual
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy

Enkele veelgebruikte eenheden

- **Golflengte:** Het voor golflengte gebruikte symbool is λ . De golflengte wordt meestal in veelvoud van de meter uitgedrukt. Hievoor worden voorvoegsels gebruikt. In de spectroscopie veelgebruikte voorvoegsels zijn:
 - μm : "micrometer"/"micron", $1 \mu\text{m} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ m}$, meest gebruikt in IR spectroscopie.
 - nm : "nanometer", $1 \text{ nm} = 1 \cdot 10^{-9} \text{ m}$, meest gebruikt in UV/VIS spectroscopie.
 - $\text{\AA}$: "Ångström", $1 \text{\AA} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ m}$, meest gebruikt in röntgenspectroscopie.
- **Frequentie:** dimensie: $\text{Hz (s}^{-1}\text{)}$; gebruikt in kernspinresonantie, gewoonlijk uitgedrukt in MHz. Het gebruikte symbool voor frequentie is soms f en soms ν (Griekse letter "nu").
- **Golfgetal:** dimensie: m^{-1} , maar meestal wordt gebruikt cm^{-1} . Gebruikt in IR-spectroscopie; de meest karakteristieke banden⁴ liggen tussen 4000 en 500 cm^{-1} . Het voor golfgetal gebruikte symbool voor het golfgetal is soms σ en soms $\tilde{\nu}$.
- **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 spectroscopie andere eenheden gebruikt.
 - Voor elektromagnetische stralen met een zeer kleine golflengte wordt de elektronvolt (eV) als energiemaat gebruikt. Deze eenheid is gedefinieerd als de energie van een elektron dat een potentiaalverschil van 1 Volt heeft

⁴ Mocht je (nog) geen infraroodspectroscopie gehad hebben op school, dan kan het handig zijn te kijken naar de video "Infraroodspectroscopie" van scheikundelessen op Youtube: <https://www.youtube.com/watch?v=Sb7S5bILRSY>.

doorlopen. Daar de lading van een elektron $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Coulomb is, geldt $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ CV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

- In de kernspinresonantie (NMR) worden de energieën gekarakteriseerd door hun frequentie ν (of f), gewoonlijk uitgedrukt in MHz.
- Voor het infrarode gebied wordt vaak het golfgetal σ (of $\tilde{\nu}$) als energiemaat gebruikt.

In de praktijk worden verschillende eenheden echter veel door elkaar gebruikt. Zo wordt de energie van elektronen in atomen en moleculen ook dikwijls opgegeven in cm^{-1} . Omdat $E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = hc\sigma$, met ν voor de frequentie (in Hz) en σ voor het golfgetal (in m^{-1}), en h de constante van Planck en c de lichtsnelheid, geldt dat een golf met een golfgetal van 1 cm^{-1} een energie heeft van $1,24 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$ (want $E = hc\sigma = 6.626 \cdot 10^{-34} \left(\frac{\text{m}^2 \text{kg}}{\text{s}}\right) \cdot 3.0 \cdot 10^8 \left(\frac{\text{m}}{\text{s}}\right) \cdot 10^2 (\text{m}^{-1}) = 1.986 \cdot 10^{-23} \text{ J} = 1.24 \text{ eV}$).

De wisselwerking van straling en materie

Uit de kwantummechanica volgt dat de energie van atomen en moleculen gekwantiseerd is: 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 energieverval tussen deze vibratieniveau's 10 tot 100 maal kleiner is dan het energieverval tussen twee opeenvolgende elektronenniveau's. Evenzo behoort bij elk vibratieniveau weer een aantal rotatieniveau's, waarvan het energieverval 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 energieverval tussen de begin- en eindtoestand van het molecuul correspondeert met de energie van het geabsorbeerde of geëmitteerde foton:

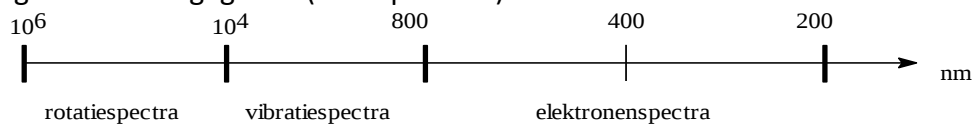
$$\Delta E = E_1 - E_0 = h\nu$$

Het is dus mogelijk om door middel van het meten van de frequentie van de geabsorbeerde of geëmitteerde straling de energieverval 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* (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.

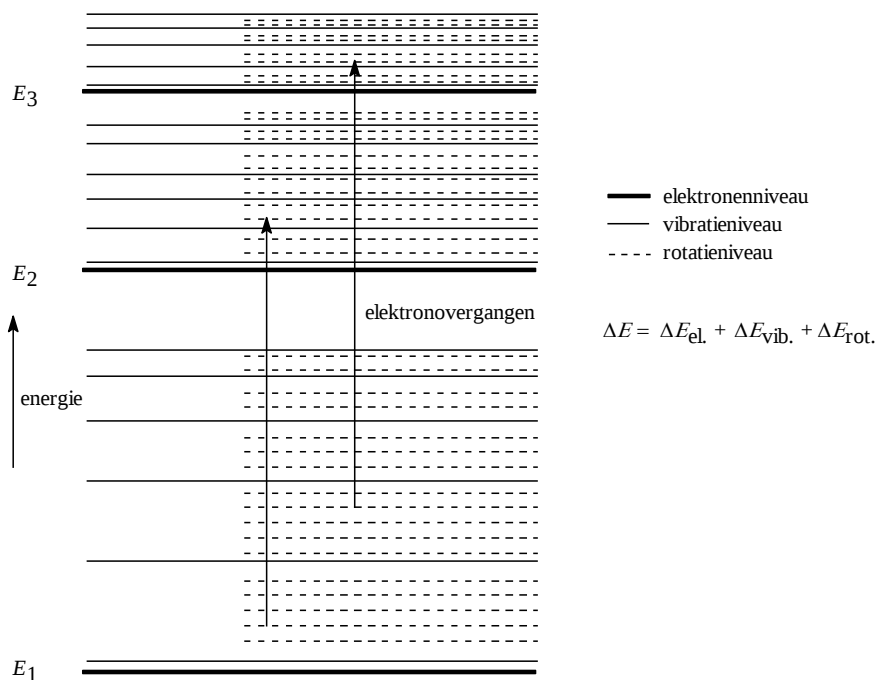
De spectra van moleculen bestaan in principe uit lijnen, die echter om allerlei redenen verbreed kunnen zijn. Deze verbreding is in het algemeen des te sterker naarmate de

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 overgangsenergie ΔE geldt:

$$\Delta E_{\text{tot}} = \Delta E_{\text{elektron}} + \Delta E_{\text{vibr}} + \Delta E_{\text{rot}}$$

waarin $\Delta E_{\text{elektron}} \gg \Delta E_{\text{vibr}} \gg \Delta E_{\text{rot}}$

UV/VIS-spectroscopie

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

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.

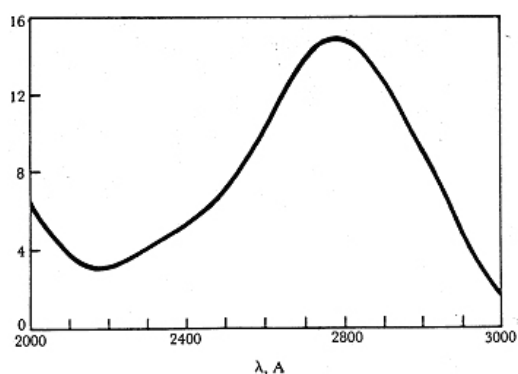
De overgang $\sigma \rightarrow \sigma^*$ kost veel energie; alle elektronen maken deel uit van een enkelvoudige binding. Alleen straling van zeer korte golflengte kan zo'n overgang bewerkstelligen. Bij alkanen bijvoorbeeld liggen de eerste banden in het verre UV bij circa 160 nm. Het zal duidelijk zijn 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 delokalisatie 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 68 Het UV-spectrum van aceton

Tabel 11: Elektronenovergangen in eenvoudige organische moleculen

Verbinding	$\lambda_{\max}, \text{\AA}$	$\epsilon_{\max}$	oplosmiddel
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$	2800	15	cyclohexaan
	1900	1100	
	1560	sterk	
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	1620	10000	damp
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	2170	20900	hexaan
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	2270	22500	hexaan
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	1850	20000	alcohol
$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$	1865	450	cyclohexaan
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}(\text{CH}_3)$	3240	24	alcohol
	2190	3600	
CH_4	1219	sterk	damp
CH_3-CH_3	1350	sterk	damp
CH_3-Cl	1725	zwak	damp
CH_3-Br	2040	200	damp
CH_3-I	2575	365	pentaan
$\text{CH}_3-\text{O}-\text{H}$	1835	150	damp
$\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$	1838	2520	damp
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	2273	900	damp

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 69)

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

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

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 uitredende bundel, geeft

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

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:

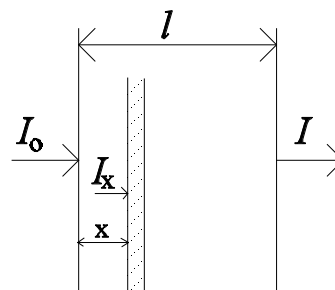
$$E = -\log \frac{I}{I_0} = -\log T$$

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 elektronenniveau's nauwelijks bezet zijn mag voor c de totale concentratie genomen worden.

De molaire extinctiecoëfficiënt ϵ bepaalt de mate van absorptie; deze grootheid is gekoppeld aan de overgangswaarschijnlijkheid van de beschouwde elektronenovergang.



Figuur 69: Lambert-Beer

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.

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.

Multi-component analyse

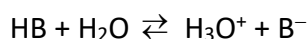
Bij de kwantitatieve analyse van een mengsel van N componenten maken we gebruik van het feit dat de wet van Lambert-Beer een *additiviteitswet* is:

$$E = \epsilon_1 c_1 l + \epsilon_2 c_2 l + \epsilon_3 c_3 l + \dots \epsilon_N c_N l$$

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.

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:

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

Om de $\text{p}K_z$ te kunnen berekenen moeten we drie spectra (Figuur 70) opnemen, en wel:

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

Spectrum 2 van een oplossing waarvan de pH zo veel kleiner is dan de $\text{p}K_z$, dat in de oplossing vrijwel uitsluitend HB aanwezig is.

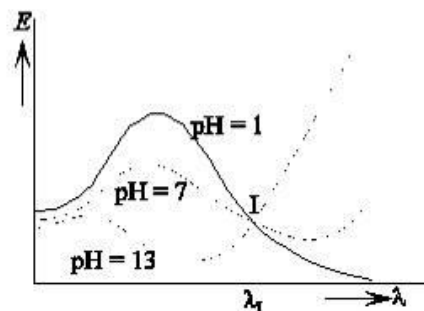
Spectrum 3 van een oplossing waarvan de pH zo veel groter is dan de $\text{p}K_z$, dat in de oplossing vrijwel uitsluitend B^- aanwezig is.

Uit de spectra 2 en 3 bij pH = 1 en pH = 13 (fig 70) kunnen we de molaire extinctiecoëfficiënten bepalen van het zuur (HB) en de geconjugeerde base (B^-), bij twee golflengten, die niet willekeurig zijn te kiezen; het zijn de golflengten in de absorptiemaxima van HB resp. B^- . Bij dezelfde twee golflengten bepalen we de extincties van oplossing waarin zowel HB als B^- aanwezig zijn (spectrum 1). Met behulp van de wet van Lambert-Beer voor een mengsel kunnen we nu uit twee vergelijkingen de twee onbekenden, namelijk de concentraties van HB en van B^- in deze oplossing, berekenen. De

logaritme van het quotiënt van deze twee concentraties opgeteld bij de pH van de oplossing levert de waarde van 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

$$E = \varepsilon_{HB} cl + (\varepsilon_{B^-} - \varepsilon_{HB}) \alpha cl$$

Wanneer $\varepsilon_{B^-} = \varepsilon_{HB}$ gaat bovenstaande formule over in $E = \varepsilon_{HB} cl$



Figuur 70 Absorptiespectra van HIn

absorbance	97	syn/anti/gauche	73
absorptie	93	conjugatie	95
activiteit	54	constante	
acylering	87	diëlektrische	30
additie		dissociatie	51
A _E 86		evenwichts-	55
A _R 86		gas-	66
additiviteitswet	97	van Planck	23
afstotingen		coördinatie	
elektron-elektron-	22	-plaats	50
alkaanskelet	69	coördinatieve binding	51
alkylering	87	cuvet	96
anomeer	72	deeltje in een doos	25
antibindend	95	delokalisatie	42
arbeid	54	derivaat	69
elektrische	56	desintegratie	62
volume-	52	diastereomeer	72
aromaat	81	dimensieloos	55
Arrheniusvergelijking	67	dimensieloze grootheid	54
asymmetrisch	72, 76	discreet	94
pseudo-	78	distributiediagram	46, 50
atoomnummer	74	druk	
axiaal	74	osmotische	60
axiale positie	9	partiaal-	55
baanconcept	23	partiele	55
becquerel	62	referentie-	55
bidentaats	51	standaard-	52
bindend	95	E/Z	70
bindings-		EDTA	51
getal	7	eerst-ordeverloop	62
hoek	9	elektro-	
Bohr	23	fiel	81
Born	27	negatief	83
-interpretatie	27	elektronen	
bufferoplossing	49	- spectra	94
carbo		-formule	6
-kation	80	-microscop	22
-kation, stabiliteit	84	-overgang	94
cel		-stuwend	80
elektrochemische	56	-tekort	79, 80
centrum		-toestand	93, 94
asymmetrisch	72	-zuigend	80, 82
chemische		elektrongolf	22
potentiaal	54	eliminatie	82, 84
chiraal	76	emissie	93
centrum	74	enantiomeer	72, 76
chiraliteit	76	endo/exo	76
cis/trans	69	energie	
coëfficiënt		activerings-	64, 66
activiteits-	54	Coulomb potentiële	30
competitie	85	delokalisatie-	42
complex		-dichtheid	22
-binding	50	Gibbs-	54
enzym-substraat-	65	interne	61
component	54	inwendige	52, 61
concentratie		-niveau	25, 94
-breuk	55	overgangs-	94
effectieve	54	potentiële	24
referentie-	55	resonantie-	42
configuratie	72, 78	vrije	54, 60
conformeer	73	enthalpie	52
stoel/boot	73	reactie-	52

-verandering	58	regel van	40
vormings-	53	hybrideorbitaal	37
vrije	54, 56	sp, sp ² , sp ³	37
entropie	53	hybridisatie	37
enzym	65	hydrolyse	49, 67
epimeer	72	ijklijn	97
equatoriaal	74	inhibitor	65
evenwicht		intensiteit	22
chemisch	54	interferentie	
homogeen	55	constructief/destructief	28
samengesteld	45	positief/negatief	28
evenwichtsconstante	45	intermediair	82
extinctie	97	ionisatie	
extinctiecoëfficiënt	97	-stap	48
molaire	97	isomeer	
Faraday		cis/trans-	72
getal van	56	conformatie-	73
fase		constitutieel	72
-diagram	59	E/Z	74
-leer	59	exo/endo	72
-overgang	59, 60	geometrisch	72
Fischer		R/S	74
-projectie	75	structuur-	72
formele lading	6	isomerie	
foto-elektrisch effect	22	optische	76
fractie	46	stereo-	72
frequentie		isotherm	61
-factor	66	isotoon	60
-voorwaarde	26	isotoop	74
Friedel-Crafts		kansdichtheid	27
-reactie	87	karacteristieke groep	71
functionele groep	69	karacteristieke koolstof	80
gas		kernspinresonantie	93
ideaal	61	kinetiek	62
gaswet		knoopvlak	35
algemene	57, 58	kwantisering	93
ideale	57	kwantumgetal	
geconjugeerd	95	-combinaties	33
gedelokaliseerd	7	hoofd-	30
gekwantiseerd	31	magnetisch	30
geometrie	38	neven-	30
lineair	38	spin-	30
octaëdrisch	38	kwantumgetallen	22
tetraëdrisch	38	ladingbalans	45
tetragonale piramide	38	Lewis	
trigonaal	38	-base	79
trigonale bipiramide	38	-formule	6
vlakke 4-omringing	38	-zuur	80
golf		lichtintensiteit	96
-functie	22	ligand	50
-lengtegebied	94	polydentaat	51
-mechanica	22	M.O.	
staande	22	σ, π, δ	39
-theorie	22	Markovnikov	86
golffunctie		anti-	86
teken van	28	massa	
halogenering	86	-balans	45
halveringstijd	62	-getal	74
hoekmoment	31	mechanisme	
homolytisch	84	E ₁	84
hoofdwet		E ₂	84
eerste	52	Hofmann-	85
Hund		Michaelis-Menten-	65

reactie-	67	Pauli	34
Saytzeff-	85	permeabel	60
S _{E2}	86	semi-	60
S _{N1}	84	primaire	80, 85
S _{N2}	84	principe	
meerbasisch	46	Aufbau-	40
membraan	60	prioriteit	
mengtoestand	36	R/S	77
meso-	77	-regel	78
-verbinding	72	projectie	
mesomeer effect	83	Fischer-	76
mesomerie	7, 42	Wedge-Cram-	76
metrie		R/S	70
colori-	67	radicaal	84
dilato-	67	reactie	
mano-	67	-constante	62
polari-	67	eerste orde-	79
spectro-	89	eerste-orde-	62
volu-	67	gas-	55
microcalorimetrie	60	homolytische	84
model		-mechanisme	67, 79
kinetisch	61	nulde orde-	65
molaliteit	55	-orde	79
molariteit	55	radicaal	84
molecuulorbitaal		tweede-orde	63
antibindend	38	tweede-orde-	62
B.M.O./A.B.M.O.	38	reactiviteit	80, 85
bindend	38	reductor	84
monochromatisch	97	regel	
monodentaat	50	<i>cis-trans</i> -	70
naam		prioriteit-	70, 74
areen	71	van Hückel	43
aryl	71	verbods-	94
benzyl	71	relatie	
fenyl	71	De Broglie-	23
prefix	69	richter	
stam-	69	meta-	84
substituent-	69	ortho/para-	84
naamgeving		ringspanning	73
<i>cis/trans</i>	69	rotatie	93
<i>E/Z</i>	70	Rutherford	23
<i>endo/exo</i>	76	schil	
koolstofverbindingen ..	69	hoofd-	31
R/S	70, 77	sub-	31
nitring	87	Schrödinger	24
nucleofiel	79, 81	secundair	80
omringing		snelheid	
octaëdrische	51	grens-	65
onzekerheids-		snelheids-	
relatie	23	meting	67
oplosbaarheid	45	vergelijking	62, 64, 79
optisch actief	76	spectrometrie	89
optische antipode	76	UV/VIS-	94
orbitaal		spiegel	
aatom-	29	-beeld	76
molecuul-	38	spin	
s,p,d,f	35	up, down	32
orthogonaal	36	stamnaam	69
osmometer	60	stap	
overgangstoestand	82	langzaamste	80
overlap	29	steady-state	64
-integraal	39	stereo	
zijdelingse	42	-isomeer	85

-isomerie.....	72	theorie	
-specifiek	85	kinetische gas-.....	57
sterisch		thermodynamisch	55
effect	80	tijd	
sterische		halverings-.....	63
hinderig	85	titervloeistof.....	50
interactie	73	titratie	
steroid	76	-curve	49
stoichiometrie	53, 59	toestand	
structuur		stationaire	64
ring-	75	toestandsgrootheid.....	52
zwitterion-	51	transmissie	97
subschil s,p,d,f	31	vergelijking	
substituent	69	Schrödinger-	24
substitutie	79, 81	snaar-	25
sulfonylering	87	van Arrhenius	66
superpositie.....	37	van Clapeyron	60
-beginsel	36	van Clausius-Clapeyron	60
symmetrisch		verstrooiingspatroon	23
bol-	39	verwaarloosbaar	45
rotatie.....	39	vibratie	93
systeem		volumearbeid	52
aromatisch.....	42	warmte	
meer-elektron	22	-capaciteit molaire	59, 61
star	75	soortelijke	61
waterstofachtig	22	wet	
tautomere omlegging.....	72	van Hess	53, 58
temperatuur		van Kirchhoff	58
-afhankelijkheid	58	van Lambert-Beer.....	96
standaard-	52	van van 't Hoff.....	60
-verandering	58	zwart lichaam.....	22
tertiair	80, 85		

