

H1 - opbouw van materie

donderdag 26 september 2024 14:10

- Materie (opbouw van stoffen): voorbeeld PPT:
 - 1: vast (aggregatietoestand), zand (SiO_2)
 - 2: water (H_2O), NaCl , I^-
 - 3: water + zand => zorgt voor lichtdispersie ("halo")
 - => Je kan besluiten dat stoffen doorgaans niet zuiver voorkomen
- Voorkomen van materie
 - Mengsels (meest voorkomend) (homogeen of heterogeen)
 - Aggregatietoestanden
 - **Fasen**: deel van een materieel systeem* dat *fysisch en chemisch* homogeen is
 - Fysisch: eenduidige fysische eigenschappen (dichtheid, elektrische geleidbaarheid, thermische expansie, ...)
 - Chemisch: eenduidige samenstelling
 - **Zuivere stoffen**: fasen die te herleiden zijn tot één bouwsteen met vaste samenstelling
 - Bouwsteen
 - ◻ Moleculen: H_2O , N_2 , PFOS
 - ◻ Formule-eenheden: SiO_2 , NaCl , Al , PE , PVC (herhalende structuren)
 - Atomaire theorie: molecule/formule-eenheid is een vaste combinatie van elementaire eenheden (atomen)
 - ◻ Enkelvoudige stoffen: hebben maar één element (bv. Fe , O_2)
 - ◻ Verbindingen: hebben meerdere elementen (bv. H_2O)
 - Centrale idee van chemische kijk op materie: complexe zaken opdelen in bouwstenen
 - ***Materieel systeem** = combinatie van componenten en fasen
- Atoomtheorieën
 - Eerste theorie van Democritos (5^{de} eeuw n.C.): als je in hout blijft hakken/knippen, kom je uiteindelijk op een *ondeelbare* eenheid, nl. a-tomos (Grieks) = atoom
 - => Hoeveel keer moet je dan "knippen" om bij een atoom terecht te komen? (zie PPT, ter info)
 - Een nanometer is ongeveer 10 keer de atomaire schaal (wordt verrassend belangrijk!) => $1 \text{ }^\circ\text{angström} = 1/10 \text{ nanometer} = \sim 1 \text{ atoom}$
 - Met deze theorie is er niet veel gebeurd (niet echt praktisch voor voorspellingen)
 - Het duurde tot de 18^{de} eeuw voor er modernere theorieën kwamen
 - Mogelijk gemaakt door destillatie (tot zuivere stoffen)
 - John Dalton (na ~1800) (*verbeteringen*)
 - 1. Materie is samengesteld uit *kleine, ondeelbare partikels* (Gr. "a-tomos": niet gesneden). *→ ja*
 - 2. De atomen van een gegeven element bezitten *unieke eigenschappen en eigen massa*. *→ note*
 - 3. Atomen zijn *onverwoestbaar* en behouden hun identiteit na een chemische omzetting. *→ note*
 - 4. De *bouwstenen van zuivere stoffen* worden gevormd wanneer atomen met elkaar combineren. Een gegeven verbinding heeft steeds *dezelfde verhouding* van de atomen van de samenstellende elementen. *→ ja va!*
 - **Merk op: element $\neq$ atoom**
 - Hoe kwam hij tot deze theorie?
 - ◻ Er bestaan verschillende verbindingen tussen (bv.) zwavel en zuurstof, SO_2 , SO_3
 - ◻ => Dalton ontdekte dat deze combinaties vaste, eenvoudige gewichtsfracties hebben

Verbinding	m_S	m_O	$m_{O,I}/m_{O,II}$
I	1.0 gr	1.0 gr	2/3
II	1.0 gr	1.5 gr	

♦ $\rightarrow \text{SO}_2$
♦ $\rightarrow \text{SO}_3$

 - ◻ Vaak schatte hij echter de 'equivalenten' verkeerd in
 - ♦ Bv. bij H_2O : hij wist $m(\text{H})$ en $m(\text{O})$, maar wist niet dat $m(\text{H})$ eigenlijk de massa van 2 H-atomen was, omdat er niets anders was om mee te vergelijken => hij dacht OH
 - Nieuwe theorie kwam door het **principe van Avogadro** (geen atoomtheorie)
 - Twee *gelijke* volumes van *verschillende* gassen bij *dezelfde* druk en temperatuur bevatten een *gelijk* aantal moleculen (nu: $pV = nRT$)
 - => We moeten dus ook naar het *volume* van stoffen kijken (dit deden chemici later)



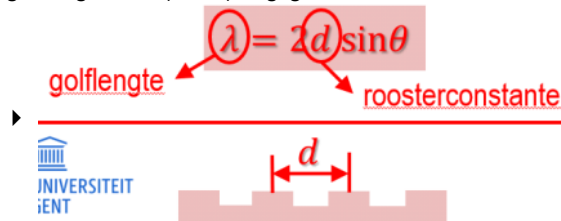
- ◻ => Aantal moleculen water op het einde = aantal moleculen waterstof in het begin = 2 * aantal moleculen zuurstof in het begin
- ◻ m.a.w. de voorgetallen (coëfficiënten) moeten die verhouding volgen
- Nu maken we enkele fouten
 - ◻ $2\text{H} + \text{O} = 2\text{HO}_{1/2}$: je kan geen halve zuurstof hebben
 - ◻ $2\text{H} + 1/2 \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$: voldoet niet aan het principe van Avogadro (coëfficiënten kloppen niet)
 - ◻ $2\text{H} + \text{O} = \text{H}_2\text{O}$: voldoet niet aan het principe van Avogadro (coëfficiënten kloppen niet)
 - ◻ $\text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$: is wel juist
 - ♦ Ter info: waarom niet $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$? Dit kan ook, maar afhankelijk van de context moet je soms normaliseren naar het (limiterend) reagens
 - ♦ Bij uitbalanceren van een reactie: gebruik altijd gehele getallen voor de coëfficiënten!
- Het getal van Avogadro: $6,02 \cdot 10^{23}$
 - ◻ Vroegere definitie: aantal atomen in 12 gram koolstof => niet exact genoeg

- Nieuwe definitie: aantal moleculen in 22,4 liter gas bij 1 bar en 273,15 K => beter
- Dit is een groot getal! (zie PPT, ter info)
- Hoe kennen we dit getal?
 - ◆ Jean Perrin (1909) analyseerde **Brownse beweging** (Brownian motion): vetdruppeltjes in melk trillen snel heen en weer (hoe groter, hoe trager)
 - ◆ Einstein voorspelde dat de gemiddelde kwadratische afstand recht evenredig is met de tijd, en omgekeerd evenredig met de diameter (d)

$$\langle x^2 \rangle = \frac{RT}{N_A} \frac{1}{3\pi\eta d} t$$

Gemiddelde verplaatsing
 diameter
 tijd

- ◇ R = universele gasconstante (gekend)
- ◇ T = absolute temperatuur (meetbaar)
- ◇ η = viscositeit (gekend)
- ◇ N_A = getal van Avogadro (enige onbekende!)
- ◆ Recentere opmetingen: x-straaldiffractie aan kristallen (cf. cd's)
 - ◇ Regelmatig rooster (bv. cd) buigt golven af onder vaste hoek θ



- ◇ Kristallen: materialen waarin atomen verdeeld zijn over rooster
- Gedachtenexperiment: zie PPT, ter info
 - ◆ => Schaalverkleining biedt enorme mogelijkheden!
 - ◆ => Nanowetenschap en -technologie: zie PPT, ter info

• Samengevat

Chemie

Begrijpen en gebruiken van **structuur** en **reactiviteit** van materie op basis van atomaire theorie

- Begrijpen van structuur en reactiviteit**

 - Moderne beschrijving structuur en reactiviteit van atomen en moleculen op basis van **kwantummechanica**
 - Chemische problemen vaak complexer dan kwantummechanica aankan
chemie ≠ toegepaste kwantummechanica
 - Gedrag van veel atomen/moleculen beschreven via **thermodynamica**
 - Sterk gebruik van vereenvoudigde **chemische principes** om systematiek te brengen in structuur en reactiviteit

Start les 2:

- De ideeën van Dalton
 - Atoom als fundamentele bouwsteen
 - Elementen onderscheiden zich door massa en eigenschappen
 - Relatieve massa's experimenteel toegankelijk (andere "eigenschappen": niet zo duidelijk)
- Het periodiek systeem (de tabel van Mendelejev)
 - Eerst ordening op massa: LiCl, BeCl₂, ..., NaCl, MgCl₂
 - => Hij merkte op dat Li/Na en Be/Mg gelijkaardig chemisch gedrag hadden => groepen in het PSE
 - Systematiek herhaalt zich dan in horizontale perioden
 - Er zijn ook gaten in deze tabel: hierbij suggereerde Mendelejev dat deze stoffen zouden moeten bestaan
 - Grote verschillen met het PSE van vandaag
 - De tabel van Mendelejev had maar 8 verticale groepen, die van ons heeft er 18
 - Edelgassen ontbraken bij Mendelejev (groep 8 was een soort "vuilbak" voor elementen waar hij niets mee wist) => Edelgassen waren nog niet ontdekt! (gaan geen reacties aan) (waren ook redelijk zeldzaam; U: argon wel in de lucht)
- Atomaire structuur
 - Elektron (1897, Thomson): opvallend licht, elektrisch negatief
 - Kern (1912, Rutherford): zwaar, compact, positief
 - Proton (1917, Rutherford) en neutron (1932, Chadwick)
 - Atoomgetal Z = # protonen in kern
 - Massagetal A = # nucleonen = # protonen + # neutronen
 - **Isotopen**: zelfde Z, andere A => atoommassa vaak geen geheel getal in PSE, omdat de verschillende isotopen meegerekend worden => één isotoop is een zgn. **nuclide** (cursus p. 17)

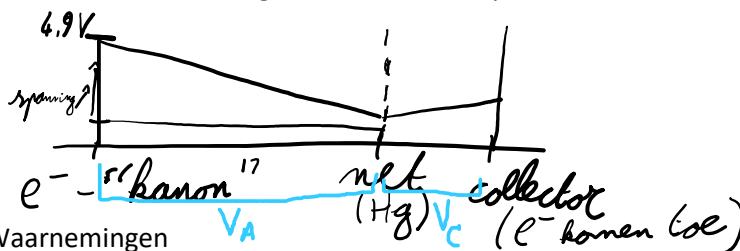
H2 - atomen zijn raar

maandag 21 juli 2025 22:55

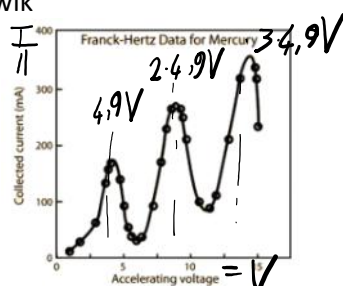
- Atomaire eigenschap 1: atomaire absorptie en emissiespectra
 - Waterstof straalt licht uit met specifieke golflengten (kleur) en absorbeert licht met dezelfde golflengte => spectrum - bepaalde golflengten, of niets + bepaalde golflengten (zie slides)
 - => Eindig aantal lijnen dat kan uitgestraald/geabsorbeerd worden => gekwantiseerd!
 - Absorptiespectroscopie is handig om de samenstelling van zaken te bepalen (bv. de zon)
- Licht (theorie van Maxwell)
 - Beschrijving van licht als *elektromagnetische golf*; eigenschappen:
 - Frequentie: $\nu = \frac{1}{2\pi} \cdot \omega$
 $\omega \rightarrow \text{nu (Hz)}$ $\omega \rightarrow \text{hoeksnelheid (rad)}$ } $\Rightarrow \text{verband: } \lambda \cdot \nu = c$
 - Golflengte: λ
 - Frequentie is hoe snel de golf van teken wisselt
 - Elektromagnetisch spectrum
 - Zichtbaar licht: golflengten van ~400-700 nm (= lang i.v.m. atomaire schaal!)
 - X-stralen: ~1nm (= veel dichter bij atomaire schaal)
- Licht (kwantumtheorie)
 - Licht wisselt energie uit in vaste gehelen/hoeveelheden (*deeltjes*)
 - De golflengte bepaalt de hoeveelheden energie die kunnen uitgewisseld worden:
 - Tip: gebruik deze formule bij bv. Ionisatie (zie oefening 6.1.30)

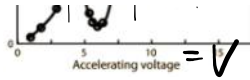
$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda} = h \nu \quad \text{constante } \nu \cdot \text{Planck} : 6,68 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$$

- De lichtpakketjes zijn veel te klein om waar te nemen, maar op atomaire schaal zijn ze belangrijk
 - We noemen ze "fotonen" met een energie $h\nu$
- Licht (atomaire energieschaal)
 - Atomaire energie tellen: weet dat een foton een energie heeft van een immens kleine grootteorde
 - => Joules (en calorieën) zijn eigenlijk geen goede maat voor dergelijke grootten energie
 - => **1 elektronvolt = 1 eV**: energie die 1 elektron wint wanneer het een spanning van 1 volt doorloopt
 - => Nu is bv. de energie van een rood-licht foton ongeveer 2 eV => veel beter
- Atomaire eigenschap 2: experiment van Franck en Hertz
 - Elektronen versneld/afgeremd in kwikdamp:



- Waarnemingen
 - Bij oplopende spanning stijgt de stroom elektronen in de collector (*die komen toe zolang $V_A > V_C$*)
 - Maar bij veelvoud van 4,9 V versnelling valt de stroom op nul terug (elektronen komen niet in collector toe!)
 - Bij 4,9 V begint de kwikemissie: 4,9 eV ~ 254 nm (formule) = karakteristieke spectraallijn van kwik





- Een elektron met een kinetische energie van 4,9 eV kan zijn energie overdragen aan de fotonen van Hg, want dit komt overeen met een spectraallijn van kwik
 - Bij minder dan 4,9 eV gebeurt dit niet!
 - Tussen 4,9 eV en $2 \cdot 4,9$ eV: botsing met Hg (verlies van 4,9 eV aan energie) maar elektron komt nog altijd toe in collector
 - Bij veelvoud van 4,9 eV: meerdere botsingen met de fotonen van Hg
 - Samengevat
 - Atomaire energie wijzigt met *discrete* hoeveelheden
 - Door absorptie van licht (energieverhoging)
 - Door botsing met elektronen (energieverhoging)
 - Door emissie van licht (energieverlaging)
 - Deze "energiebedragen" (= energieverschillen) komen overeen met 1 foton per overgang
 - Bij verandering van toestand is er een vast verschil tussen de begin- en eindtoestand
 - **Deeltjes en golven (dualiteit) (model van Bohr)**
 - Licht moet je zien als zowel een golf (continu) als een deeltje (discrete pakketjes, fotonen)
 - Elektronen kan je ook op deze duale manier bekijken: deeltje (met massa) en golf (interferentie met zichzelf, zie experiment)
 - Is dit niet tegenstrijdig?
 - Golf: beweging, niet-lokaal (= niet op een vaste plaats)
 - Deeltje: massa, vaste plaats
 - => Kwantummechanica leert ons dat dit twee kanten van dezelfde medaille zijn
 - => Atoommodel van Rutherford klopt dus niet echt, want elektronen hebben een golfkarakter en zijn dus *niet gelokaliseerd* (eerder een "elektronenwolk" dan een puntje)
 - Als je toch een golf lokaliseert (randpunten vast), krijg je een staande golf (cf. snaarinstrumenten)
 - We noemen dit ook een **golf-in-een-dooosje**: we "binden" de golf links en rechts vast, waardoor het in een soort doos terecht komt => bepaalt de mogelijke golflengten (discreet)
 - Golf-deeltje relatie: $\lambda = \frac{h}{p}$ (de Broglie)
 - $\rightarrow$ impuls $\rightarrow$ $c \cdot v \cdot \text{Planck (evenredigheidsconstante)}$
 - Hoe zien we een elektron dan als een golf-in-een-dooos?
 - Elektron volgt bepaalde baan rond kern (straal r) *In referentiestelsel van elektron
 - Klassiek ("planetair") beeld: coulombkracht (aantrekking tot kern) en centrifugale* kracht
 - <-> Staande elektrongolf: we kunnen aan dat elektron een bepaalde golflengte toekennen
 - => Zo ontstaan er twee soorten banen
 - Destructieve interferentie (eindfase $\neq$ beginfase): golf kan niet bestaan (meestal)
 - Constructieve interferentie (eindfase = beginfase): golf versterkt zichzelf (zeldzaam!)
 - ◆ De omtrek moet dus een bepaald aantal keer de golflengte zijn:
- $$2\pi r = n \cdot \lambda = n \cdot \frac{h}{m \cdot v} \quad (1) \quad \text{formule de Broglie (slide dia 26) (*)}$$
- => Hiermee kunnen we uiteindelijk de mogelijke energieën berekenen d.m.v. formules:
- Uiteindelijk:* $E_n = -\frac{m e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{n^2} \right) !$

$n=3$ $\frac{1}{9}$ $\frac{1}{4}$

$n=2$ $\frac{8}{9}$ $\frac{3}{4}$

$n=1$ $\frac{1}{1}$

$\rightarrow$ allemaal constanten, gelijk aan

$13,6 \text{ eV} (= 1 \text{ Ry})$
- Discrete toestanden zijn gekenmerkt door het **kwantumgetal n**
 - Absorptie/emissie zijn dan eigenlijk sprongen tussen deze n -waarden
- Kritiek op dit model (eerste twee punten zijn het belangrijkste)

- Discrete toestanden zijn gekenmerkt door het kwantumgetal n
- Absorptie/emissie zijn dan eigenlijk sprongen tussen deze n -waarden
- Kritiek op dit model (eerste twee punten zijn het belangrijkste)
 - Is er enkel langs de baan een golfkarakter, maar in 3D dan niet? => intern inconsistent
 - Enkel toepasbaar op systemen met 1 elektron (bv. H, He⁺, Li²⁺, ...) => moeilijk uitbreidbaar
 - Er staat niets in over overgangen tussen toestanden => niet dynamisch, maar statisch
 - Spectraallijnen van waterstof bestaan (ingezoomd) uit kleine lijnen (fijnwaardestructuur) => theorie van Bohr kan dit niet verklaren
- Uitbreiden naar andere atomen, en ook moleculen?

⊛ Ter info: begin bij $F_{\text{centrifugaal}} = F_{\text{Coulomb}}$

$\Rightarrow$ (voor elektronen) $m_{\text{elektron}} \cdot \frac{v^2}{r} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$ (e = elementaire lading $\rightarrow$ tekenbedrag)

$\Rightarrow m_e \cdot v^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (2)$

energie is dan: $E = K + U = \frac{1}{2} m v^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \stackrel{(2)}{=} \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r}$

$\Rightarrow E = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r} \cdot \frac{m_e v^2}{m_e v^2} \stackrel{\text{gebruik (2)}}{=} -\frac{e^4}{32\pi^2\epsilon_0^2 r^2} \cdot \frac{1}{m_e v^2} \stackrel{\text{gebruik (1)}}{=} -\frac{1}{32\pi^2\epsilon_0^2 n^2 h^2 m_e} e^4$

$\Rightarrow E_n = -\frac{m_e \cdot e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{1}{n^2}$

H3 - golfmechanica en het H-atoom

donderdag 3 oktober 2024 15:28

Golfmechanica

- Elektronen moet je zien als staande golven: ze worden beperkt door de coulombkrachten
- Wiskundige beschrijving van staande golven:

$$A(x, t) = A_x(x)A_t(t) = A \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda}x\right) \sin(2\pi vt)$$

ruimtelijk profiel oscillatie v. golf

- Oscillatie is niet zo interessant, maar ruimtelijk profiel wel => hoe komen we hiertoe?
 - Amplitude tweemaal afleiden (dit lijkt eerst raar):

Ruimtelijk profiel verschilt voor verschillende staande golven

$$A_x(x) = A \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda}x\right)$$

$$\frac{d^2 A_x}{dx^2} = -A \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda}x\right)$$

$$\frac{d^2 A_x}{dx^2} = -\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 A_x$$

weeral de oorspronkelijke fctie

- Rood: differentiaalvergelijking met o.a. de oplossing $\sin(x)$ => maar dit is algemener!
- We kunnen dus alle ruimtelijke profielen bepalen door alle oplossingen hiervan te vinden
- Laten we dit combineren met de golf-deeltje relatie (de Broglie) (opm.: A wordt nu psi, algemener):

Ruimtelijk profiel voor staande deeltjesgolven

$$\frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} = -\left(\frac{2\pi}{h}\right)^2 p_x^2 \psi(x) \quad \left(p = \frac{h}{\lambda}\right)$$

$\rightarrow p = m \cdot v$

$$(\epsilon_{kin} = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m})$$

$$\frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} = -\frac{2m}{h^2} \epsilon_{kin} \psi(x) \quad \rightarrow \hbar = \frac{h}{2\pi} \text{ (noteert gemakkelijker)}$$

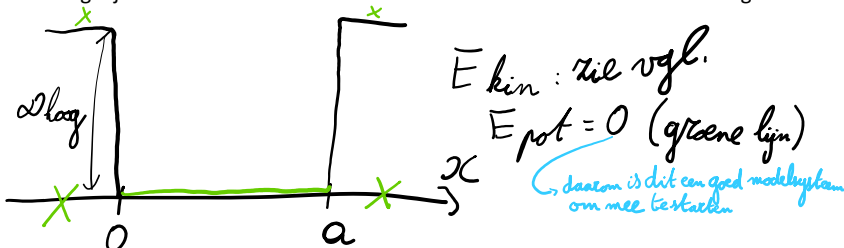
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = \epsilon \psi(x)$$

E_{kin} E_{pot} (e⁻ + kern) ϵ energie v. elektron in bepaalde toestand

- Rood: dit is de **Schrödingervergelijking** voor staande deeltjesgolven
 - Dit is de basis voor het begrijpen van de atomaire en moleculaire structuur!
 - Hiermee kunnen we dus het model van Bohr immens veel uitbreiden
- Hoe stellen we nu zo'n Schrödingervergelijking op?
 - Linkerlid neerschrijven is gemakkelijk (kinetische en potentiële energie)
 - Moeilijk: differentiaalvergelijking oplossen om psi te bepalen!
 - Wat halen we uit de vergelijking?
 - Profiel van een staande golf (psi) + de energie die erbij hoort (rechterlid)

Het elektron-in-een-doos (een modelsysteem)

- Grote put waaruit het elektron niet kan: $[0, a]$ => kans dat het elektron zich daarbuiten bevindt is 0 ($\psi' \neq 0$)
 - Vergelijkbaar met snaar: kan zich niet links en rechts van de randen bewegen



$$\Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} = \epsilon \psi(x)$$

$$\Rightarrow \text{een oplossing is: } \psi(x) = A \sin\left(\frac{\sqrt{2m\epsilon}}{\hbar} \cdot x\right) \text{ (gana)}$$

- Wacht, maar in de randpunten (0, a) zijn er randvoorwaarden:

answering is: $\psi(x) = A \sin\left(\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \cdot x\right)$ (gana)

- Wacht, maar in de randpunten (0, a) zijn er randvoorwaarden:

① $\psi(0) = 0 \Rightarrow \sin 0 = 0$, dus triviaal waar

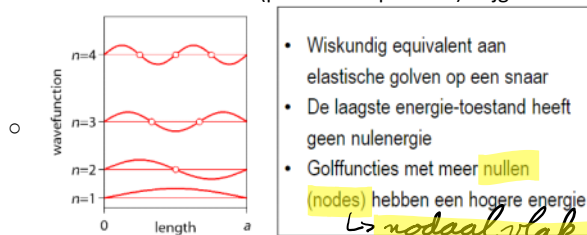
② $\psi(a) = 0 \Rightarrow \sin\left(\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \cdot a\right) = 0$

$\Rightarrow \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \cdot a = n\pi \Rightarrow \psi_n(x) = A \sin\left(\frac{n\pi}{a} \cdot x\right)$

$\Rightarrow$ we willen E : $E = \frac{\hbar^2 \cdot \pi^2}{2m \cdot a^2} \cdot n^2$ ($n=1,2,3,\dots$)

$\Rightarrow$ weeral kwantisatie

- Eigenfuncties (de psi's die oplossingen zijn) en eigenenergieën (bijhorende energieën)
- Door deze randvoorwaarden ($\psi(0) = 0$ en $\psi(a) = 0$) krijgen we staande golven



- Oké, laten we deze "opsluitingsenergie" eens uitrekenen met enkele voorbeelden
 - Voor een object van 1 kg in een 1 meter grote doos: 10^{-37} J $\Rightarrow$ verwaarloosbaar (logisch!)
 - Als we de massa verkleinen, of als we de doosjes kleiner maken, zal de energie stijgen (zie formule)
 - $\Rightarrow$ Afmetingen elektrondoosjes met 1 eV opsluitingsenergie (we zoeken dus a)
 - Je bekomt uiteindelijk $a \approx 0,48$ nm $\Rightarrow$ dit is de afmeting van kleine moleculen! (relevant!)
 - $\Rightarrow$ Atomen/moleculen zijn dus doosjes die elektronen opsluiten

De betekenis van de golffunctie:

- De waarschijnlijkheidsinterpretatie: ψ is buiten $[0, a]$ nul, en de kans op een elektron daar is ook nul
 - We kunnen echter ψ niet rechtstreeks gelijkstellen aan de kans, want (zie figuur): negatieve kans?!
 - $\Rightarrow$ Maar we kunnen misschien ψ^2 gebruiken, want dit is altijd positief
 - Opmerking: kans dat een elektron zich in een bepaald punt bevindt, is altijd 0 $\Rightarrow$ kijk naar intervallen

$$P(x, x+dx) = \psi^2(x) \cdot dx$$



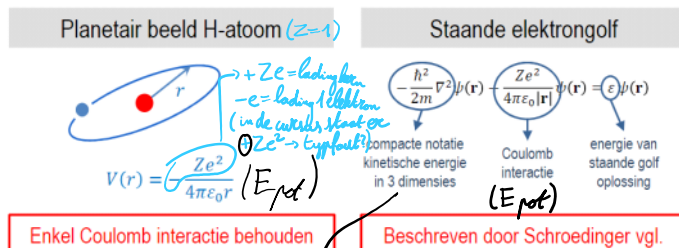
Ook veelvouden van ψ zijn oplossingen voor de Schrödingervergelijking, maar er zal er maar één genormaliseerd zijn, d.w.z. dat voor die oplossing geldt:

$\int_0^a \psi^2(x) dx = 1 \Rightarrow$ je kan uitwerken wat A dan moet zijn, als $\psi_n(x) = A \sin\left(\frac{n\pi}{a} \cdot x\right)$ (kiep 48)

- Opmerking 2: ψ bevat ook complexe getallen $\Rightarrow$ vervang ψ^2 door $\psi \cdot \text{complex toegevoegde}(\psi)$

Het waterstofatoom

- Enkel de Coulomb-interactie blijft hetzelfde als in het klassieke beeld
- $\Rightarrow$ Hiermee kunnen we de Schrödingervergelijking uitschrijven



Enkel Coulomb interactie behouden

Beschreven door Schroedinger vgl.

$$\nabla^2 \psi = -\frac{2mE}{\hbar^2} \psi$$

- We zullen dit niet wiskundig oplossen, maar hier is een "quick rundown":
 - Coulombinteractie is sferisch symmetrisch $\Rightarrow$ dit kunnen we in bolcoördinaten oplossen
 - $\psi(r)$ en haar afgeleiden moeten continue functies zijn (redelijk logisch)
 - Vorig voorbeeld: 1 randvoorwaarde $\Rightarrow$ 1 kwantumgetal ($\psi(0) = 0$ telde niet mee, want triviaal)
 - $\Rightarrow$ In 3 dimensies moeten we drie randvoorwaarden opleggen $\Rightarrow$ 3 kwantumgetallen (n, l, m_l)
 - Voorwaarde 1: we willen oplossingen waarbij $\psi(r) \rightarrow 0$ als $r \rightarrow$ oneindig
 - Bij $r \rightarrow$ oneindig zouden het elektron en het waterstofatoom gescheiden zijn
 - Voorwaarden 2 & 3: de golffunctie moet periodisch zijn in de polaire hoeken θ en ϕ

- ◆ 2 * pi keer rond deze hoeken draaien, moet hetzelfde resultaat opleveren

▪ => De golffuncties worden het product van een afstandsafhankelijk (radiaal) en een hoekafhankelijk (angulair) deel:

$$\psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) \times Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)$$

- n is geassocieerd met het afstandsafhankelijk deel (hoofdkwantumgetal)
- l is geassocieerd met beide delen (nevenkwantumgetal)
- m_l is het magnetisch kwantumgetal (hangt af van l, vandaar subscript) => geassocieerd met phi (angulair deel)
- Je moet deze tabel vanbuiten leren:

Symbol	Naam	Mogelijke waarden
n	Hoofdkwantumgetal	1, 2, 3, ...
l	Nevenkwantumgetal	0, 1, 2, ..., $n - 1$
m_l	Magnetisch kwantumgetal	$-l, -l + 1, \dots, l - 1, l$

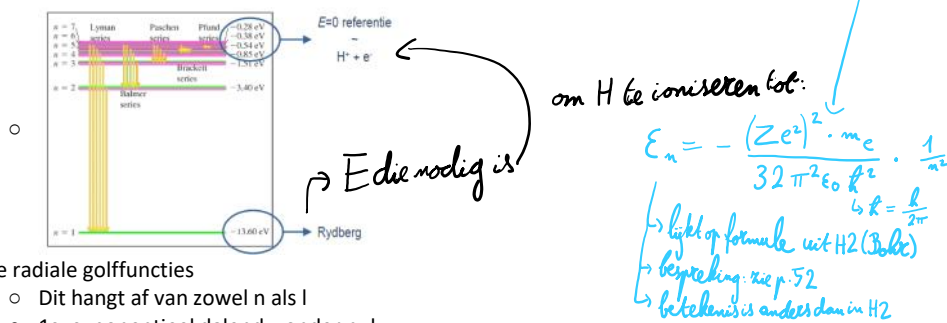
- Nu gaat het weer bekend voorkomen: hoofdschillen en subschillen!

Kwantum getal	Naam	0	1	2	3	4	...
n	Schil	—	K	L	M	N	...
l	Subschil	s	p	d	f	g	...

- ◆ Voorbeeld: in schil M heb je 3s, 3p en 3d (let op: 3d heeft een hogere energie dan 4s en komt er dus na; zie H4)

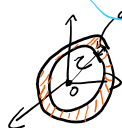
• Het energiespectrum

- Energie (discrete toestanden) hangt enkel af van hoofdkwantumgetal n
- Energie schaal met Z^2 (want de lading is nu Ze^2 , en dit wordt gekwadraterd in de formule)



• De radiale golffuncties

- Dit hangt af van zowel n als l
- 1s: exponentieel dalend, zonder nul
- 2s: één nul
- 3s: twee nullen
- 2p: begint in de oorsprong
- 3d: één nul in de oorsprong
- => s-orbitalen niet nul in de oorsprong <-> p- en d-orbitalen wel nul in de oorsprong
- => Hoe hoger n, hoe meer nullen in de golffunctie
- Waarschijnlijkheidsverdeling in functie van r (je gebruikt een soort "bolschil"):



$$P_{n,l}(r) = r^2 \cdot R_{n,l}(r)^2$$

- R = 0 in de oorsprong => waarschijnlijkheid in dat punt is daar ook 0
- Bohrstraal met radiale voetafdruck:

$$a_0 = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2} = 0.05 \text{ nm} \quad (\text{staat ook in tabellenboekje})$$

- => Weeral op atomair niveau!

• De angulaire golffuncties (zie tabellen in cursus)

- Dit hangt af van zowel l als m_l (merk op: hangt niet af van Z => onafhankelijk van het bestudeerde element)
- Oplossingen Schrödingervergelijking zijn complex => optellen en aftrekken totdat het reëel wordt
- Bij s-orbitaal: enkel afhankelijk van radiaal deel (want angulair deel is constant) => bolvormig (of "sferisch symmetrisch")
- Bij p_z-orbitaal: oriëntering langs z-as (cos θ) => "haltervormig": + en - lob (wegens oscillerend gedrag van cosinus)
 - Dit zouden normaal gezien bollen zijn, maar ze worden vervormd door het radiaal deel => "paddenstoelen"
 - Merk op: er is bij p_z een **nodaal vlak** (d.i. waar psi = 0), namelijk het xy-vlak (analoog voor p_x en p_y) (dit is waar cos(phi) = 0, sin(phi) = 0 of cos(θ) = 0)
 - Bij elke toename van het nevenkwantumgetal l komt er één nodaal vlak bij
- Vijf verschillende d-orbitalen (m_l kan van -2 tot +2) en ook verschillende + en - lobes (zie slides en cursus)
- Examenvraag: gegeven een bepaald ruimtelijk profiel, bepaal het soort orbitaal (bv. 2s, 3d, ...)
- Bepaal dit d.m.v. het aantal nullen op het radiale deel, en op het angulaire deel
- Je moet de vormen van het s- en p-orbitaal weten, en niet meer van het d- en f-orbitaal

• Samengevat: waarom geven we om de kwantummechanica van het H-atoom?

1. Elementen met hoger atoomgetal behouden de orbitaalstructuur van waterstof
 2. Opbouw van moleculen wordt begrepen op basis van de orbitaalstructuur van de samenstellende atomen
 3. Opbouw van vaste stoffen wordt begrepen op basis van de orbitaalstructuur van de samenstellende atomen
- [Extra opmerking over kwantumgetallen \(Ward\): zie volgend blad](#)

Opmerkingen over kwantumgetallen

donderdag 10 oktober 2024 14:08

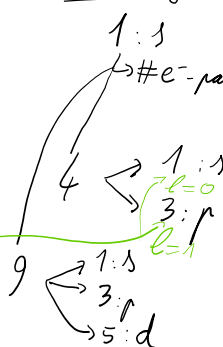
n	l	m_l	
1	0	0	$\rightarrow 1s$
2	0	0	$\rightarrow 2s$
	1	0, 1, -1	$\rightarrow 2p_x, 2p_y, 2p_z$
3			

$\hookrightarrow$ aantal mogelijkheden $= 2l+1$

ontaarding

Ontaarde orbitalen = die met (nagenoeg) dezelfde energie

- Dit zijn alle orbitalen op een bepaalde hoofdschil (energie hangt namelijk enkel af van n en niet van l , zie H3)
- Ontaarding = aantal keer dat een eigenenergie voorkomt (denk aan multipliciteit in een algebraïsche vergelijking)
- = maximaal aantal elektronparen dat zich in een hoofdschil kan bevinden
- H4: deze worden tegelijk opgevuld (regel van Hund)



$$\frac{n(n+1)}{2}$$

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 1+3+5+\dots \rightarrow \text{RR met } u_1=1 \text{ en } v=2$$

$$= \frac{n(n+1)}{2} = n^2$$

Nodale vlakken en punten:

- Som is altijd gelijk aan het hoofdkwantumgetal n
 - Bv. 1s: 0 nodale vlakken + 1 nodaal punt (+ oneindig) $\Rightarrow n=1$

	nodaal vlak (#)	nodaal punt (#)	totaal (= n)
1s	0	1 (+∞)	1
2s	0	2 (incl. +∞)	2
2p	1	1 (+∞)	
3s	0	3	3
3p	1	2	
3d	2	1 (+∞)	

$\Rightarrow$ bij stijging v. n bij zelfde type orbitaal (bv. 1s $\rightarrow$ 2s), neemt het aantal nodale ptn. toe $\hookrightarrow$ hier: + 1 ptn.

radiaal deel $\rightarrow$ nodale punten (incl. +∞, zonder oorsprong (bij p en d))
 angular deel $\rightarrow$ nodale vlakken

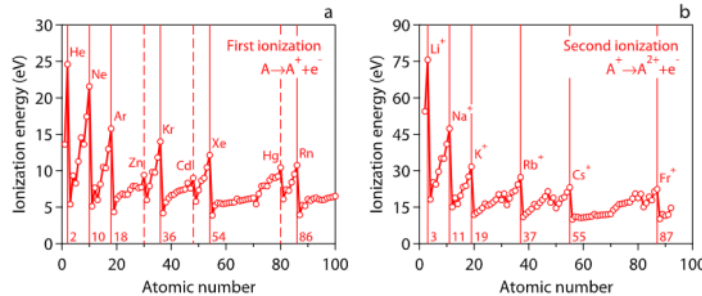
H4 - atomen met veel elektronen

donderdag 10 oktober 2024 14:10

In dit hoofdstuk zullen we de kennis uit H3 uitbreiden naar atomen met meerdere elektronen

We willen enkele eigenschappen verklaren en kwantificeren:

- Welke eigenschappen?
 - Ionisatie-energie: energie die fotonen nodig hebben om een atoom te ioniseren (vorming van kation)
 - Atomaire afmetingen
 - (X-stralen) emissiespectra
- Lage ionisatie-energie: atomen die niet sterk gebonden zijn (makkelijk uit elkaar te halen) (en omgekeerd)
 - Grafieken (linker = eerste ionisatie, rechter = tweede ionisatie)



- Merk op: pieken bij edelgassen, daarna snelle afname (minimaal bij alkalimetalen, bv. Li), daarna systematisch terug stijgen; geleidelijke afname met periode
- Hoe verklaren we dit op basis van de golfmechanica van atomen?
- Er is ook de "tweede ionisatie-energie"
- Andere eigenschap: elektron-affiniteit: hoeveel energie een atoom wint als het een elektron opneemt

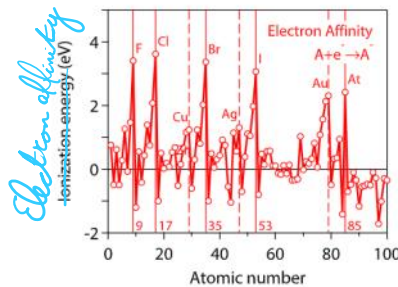
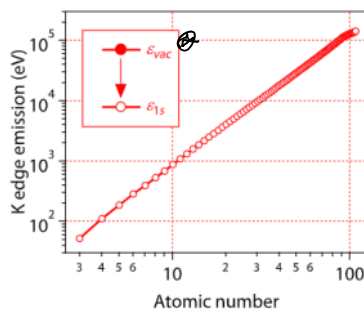


Figure 4.2: Representation of the electron affinity $E_{\text{el},A}$ of the elements as a function of the atomic number. Recurring trends, including (full lines) a maximal electron affinity in a given period for the halogen atoms and (dashed lines) a local maximum in electron affinity for the group IB elements are highlighted.

- Bij negatieve affiniteit *verliest* een atoom energie door elektronen op te nemen
- Bij hoger atoomnummer zullen de typische emissiespectra van de atomen X-stralen zijn ($Z\alpha \rightarrow E\alpha \rightarrow \lambda\alpha$)
 - De emissie-energie is niet periodisch! Dit zullen we ook moeten proberen te begrijpen



opm! dit is een log-log schaal
 $\Rightarrow$ rechte met $\text{sloot } 2$
 $\Rightarrow$ wijst op $E \sim Z^2$
 ⊗ elektron "in vacuüm",
 m.a.w. niet-gebonden

Benaderende eigentoestanden

- De onafhankelijke elektron-benadering
 - Opmerking: in de cursus bespreken ze eerst het modelsysteem van "twee elektronen in een doos", wat een uitbreiding is op het modelsysteem uit H3. Zie formules 4.4, 4.5 (p. 64-65) en Mathematical Detail 4.1 (p. 65). In de slides beginnen ze al direct met het heliumatoom (dus met de kern en dus de potentiële energie er al bij), daarom beginnen mijn notities daar.
 - Planetair beeld van een heliumatoom (twee kernen in slides)

■ $V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{Ze^2}{r} - \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$ ————— $\perp$ ————— e^2 ————— $\rightarrow$ hangt af v.

- Planetair beeld van een heliumatoom (twee kernen en twee elektronen)

$$V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}$$

$z=2$
 e^- 1 + kern e^- 2 + kern $2e^-$ onderling (repulsie)
 hangt af v. beide posities $\Rightarrow$ problematisch!

- Met de Schrödingervergelijking zorgt de elektron-elektroninteractie er echter voor dat er geen analytische oplossingen zijn!

- Oké, laten we dan de elektron-elektroninteractie weghalen

- We zullen de tweede afgeleide + de bijbehorende potentiële energie korter schrijven als $\hat{H}_1$
- Voor het tweede elektron schrijven we dit dan als $\hat{H}_2$ (opm.: met een hoedje, want operator)
- $\Rightarrow (\hat{H}_1 + \hat{H}_2) \psi(r_1, r_2) = E \psi(r_1, r_2)$
- We willen eigenlijk een amplitude phi die enkel afhangt van r_1 en r_2 apart

- $\Rightarrow$ We kunnen H_1 en H_2 beschouwen als twee aparte waterstofatomen $\Rightarrow$ testoplossing: $\psi(r_1, r_2) = \psi_{1s}(r_1) \cdot \psi_{1s}(r_2)$

$$\begin{aligned}
 (\hat{H}_1 + \hat{H}_2) \psi_{1s}(r_1) \psi_{1s}(r_2) &= \epsilon_{1s} \psi_{1s}(r_1) \cdot \psi_{1s}(r_2) + \epsilon_{1s} \psi_{1s}(r_1) \cdot \psi_{1s}(r_2) \\
 &= (\epsilon_{1s} + \epsilon_{1s}) \cdot \psi_{1s}(r_1) \psi_{1s}(r_2) \\
 &\quad \text{eigenenergie} \quad \text{eigenstoestand}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \Rightarrow (\mathbf{H}_1 + \mathbf{H}_2) \psi_{1s}(\mathbf{r}_1) \psi_{1s}(\mathbf{r}_2) \\
 = (\epsilon_{1s} + \epsilon_{1s}) \psi_{1s}(\mathbf{r}_1) \psi_{1s}(\mathbf{r}_2) \quad (1)
 \end{aligned}$$

- Onthoud: dit is slechts een benaderde analytische oplossing $\Rightarrow$ hoe dicht is dit bij de werkelijkheid?

- Eigenschappen van benaderende oplossingen

- We gaan terug naar het elektron-in-een-doos
- Als we de integraal nemen van een oplossing die hoort bij een bepaalde n , en die vermenigvuldigen van een oplossing bij een bepaalde m ($n \neq m$), zal het resultaat altijd 0 zijn! (zie cursus p. 49 (H3))
 - m.a.w. de ene toestand heeft niets te maken met de andere toestand

$$\int_0^a \psi_n \psi_m dx = 0$$

- Bij sinussen kan je dit gemakkelijk aantonen, maar dit geldt ook algemeen
- We weten ook dat als we de integraal van ψ^2 nemen, dat het resultaat 1 zal zijn, want dan nemen we alle kansen tezamen

$$\int_0^a \psi_n^* \psi_n dx = 1$$

- Een benaderende oplossing zal je altijd kunnen schrijven als een lineaire combinatie van baseigeentstanden (we zullen dit niet aantonen, neem het gewoon aan):

$$\text{bv. } \psi(x) = c_1 \cdot \psi_1(x) + c_2 \cdot \psi_2(x)$$

- Als je nu de $\hat{H}$ -operator toepast op die lineaire combinatie, krijg je:

$$\hat{H}(c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2) = c_1 \epsilon_1 \psi_1 + c_2 \epsilon_2 \psi_2$$

$$\begin{aligned}
 \Rightarrow \int_0^a \psi(x) \cdot \hat{H} \psi(x) dx &= \int_0^a (c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2) \cdot (c_1 \epsilon_1 \psi_1 + c_2 \epsilon_2 \psi_2) dx \\
 &= c_1^2 \epsilon_1 + c_2^2 \epsilon_2
 \end{aligned}$$

Componenten-gewijs (cf. eenheidsvectoren bij mechanica)

- Aangezien $c_1^2 + c_2^2 = 1$ (normalisatie), geven de c 's (c^2 geeft de kans aan, niet c) een kans dat we de toestand $\psi(x)$ herkennen als toestand ψ_1 of ψ_2
- Die integraal geeft dan de **verwachtingswaarde van energie** voor de toestand $\psi(x)$

- Besluit: we hebben nu een maat voor hoe goed een benaderende oplossing is

* Dit geeft de totale ϵ , want:

$$\int_0^a \psi^*(x) \hat{H} \psi(x) dx \xrightarrow{\text{Schrödinger}} \int_0^a \psi^*(x) \epsilon \psi(x) dx = \epsilon \cdot \int_0^a \psi^2(x) dx \xrightarrow{\text{normalisatie}} \epsilon$$

$$\int_V \psi^2 dV = \int_V (c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2)^2 dV = c_1^2 \int_V \psi_1^2 dV + 2c_1 c_2 \int_V \psi_1 \psi_2 dV + c_2^2 \int_V \psi_2^2 dV$$

$\int_V \psi^2 dV = 1$ (psi's ook genormaliseerd)
 $\Rightarrow c_1^2 + c_2^2 = 1$

Toegepast op het heliumatoom

- Startpunt: onafhankelijke elektronbenadering
 - Uit formule (1) (zie eerder) zien we dat het *product* van de twee H-orbitalen (de psi's) de eigentoestand geeft, en dat de *som* van de orbitaalenergieën de eigenenergie geeft
 - $\Rightarrow$ We leiden nu de totale energie af door alle delen op te tellen

$$\hat{H} \rightarrow \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{V}_{e-e}$$

$\downarrow \quad \quad \downarrow \quad \quad \downarrow$
 $\epsilon_{1s} \quad \epsilon_{1s} \quad ?$
 $-4 \text{ Ry} \quad -4 \text{ Ry}$

energie schaal met Z^2
 en bij H was dit -1 Ry

- De elektron-elektroninteractie zullen we benaderen door 2,5 Ry (zie slides)
 - We houden dus wel rekening met de Coulomb-interactie bij de *energie*, maar we gooien die eigenlijk uit het raam bij het bepalen van de *toestand*
- In totaal hebben we dan $-4 \text{ Ry} - 4 \text{ Ry} + 2,5 \text{ Ry} = -5,5 \text{ Ry} = -74,8 \text{ eV}$
- Om dit te toetsen met de realiteit, ioniseren we helium tweemaal: eerst tot He^+ , dan He^{2+}
 - We komen dus $-79,0 \text{ eV}$ uit, wat niet zo slecht is, gegeven onze grove benadering
 - Deze toestand is nog lager dan onze benadering, want dit is de laagst mogelijke energietoestand
- Oké, we zullen er nu van uit gaan dat de onafhankelijke elektronbenadering goed is (foreshadowing?) $\Rightarrow$ Dit betekent dat we deze benadering kunnen schalen naar arbitrair veel elektronen!

Volgende elementen (poging 1)

- Lithium: product van 3 1s-orbitalen; beryllium: 4 1s-orbitalen; enzovoort
- Echter: als je op die manier verdergaat, zal de ionisatie-energie enkel stijgen (-27 Ry , -64 Ry , -125 Ry , ...)
- $\Rightarrow$ Zo gaan we nooit aan de periodiciteit uit de grafiek komen! $\Rightarrow$ Dit kan dus niet volledig zijn

Wat zien we nu over het hoofd? Enkele zaken:

- **Het Pauli-principe** (kan op vele manieren geformuleerd worden)
 - Het komt erop neer dat elektronen *fundamenteel ononderscheidbaar* zijn
 - $\Rightarrow$ Het planetair beeld van een He-atoom waarbij we de elektronen "inkleuren", is dus zinloos
 - $\Rightarrow$ We kunnen de elektronen geen nummer of kleur geven $\Rightarrow$ Onafhankelijke elektronbenadering is dus helemaal fout
 - Hoe houden we hier rekening mee? We zullen de Schrödingervergelijking niet aanpassen, maar wel rekening houden met oplossingen die "fysisch" en "onfysisch" zijn:

$$\textcircled{1} \psi_{1s}(r_1) \psi_{1s}(r_2) \Rightarrow \text{wissel 1 en 2: zelfde opl.!} \Rightarrow \text{aanvaardbaar}$$

$$\textcircled{2} \psi_{1s}(r_1) \psi_{2s}(r_2) \Rightarrow \text{wissel 1 en 2: andere opl.!} \Rightarrow \text{nope}$$

- Anders verwoord: rugnummers mag je invoeren, maar de specifieke keuze ervan mag geen invloed hebben op de toestanden! (toestand blijft ongewijzigd of verandert van teken)
- Opmerking: het Pauli-principe is eerder een postulaat, maar we weten dat er zoiets moet bestaan, want anders zouden onze benaderingen uit poging 1 totaal niet overeenkomen met de werkelijkheid
- Hoe passen we dit toe op helium? Er is namelijk een 1s en een 2s. We gebruiken een slim trucje:

- Opmerking: het Pauli-principe is eerder een postulaat, maar we weten dat er zo iets moet bestaan, want anders zouden onze benaderingen uit poging 1 totaal niet overeenkomen met de werkelijkheid
- Hoe passen we dit toe op helium? Er is namelijk een 1s en een 2s. We gebruiken een slim trucje:

$$\textcircled{A} \psi_{1s}(r_1) \psi_{2s}(r_2) + \psi_{2s}(r_1) \psi_{1s}(r_2)$$

$\hookrightarrow$ symmetrische combinatie (zelfde teken bij omwisseling)

$$\textcircled{B} \psi_{1s}(r_1) \psi_{2s}(r_2) - \psi_{2s}(r_1) \psi_{1s}(r_2)$$

$\hookrightarrow$ antisymmetrische combinatie (andere teken bij omwisseling)

- We mogen het teken laten veranderen, want ψ^2 blijft dan toch hetzelfde (in die integraal zaten er ook twee ψ 's)
- Concreet voor helium (fig. 1)

Voor Helium

□ $\psi_{1s}(r_1)\psi_{1s}(r_2)$ is OK

$\psi_{1s}(r_1)\psi_{2s}(r_2) - \psi_{2s}(r_1)\psi_{1s}(r_2)$ is OK

- Probleem: dit is wel juist, maar het helpt ons eigenlijk niet veel verder, want bij lithium klopt dit ook:

Voor Lithium

■ $\psi_{1s}(r_1)\psi_{1s}(r_2)\psi_{1s}(r_3)$ is OK

We zien iets over het hoofd

- We zien nog iets over het hoofd:
 - Eigenlijk is Pauli-principe nog strenger: enkel *antisymmetrische* combinaties kloppen bij elektronen
 - => De tekens *moeten* dus veranderen bij omwisseling van de rugnummers!
 - Bij helium is de eerste vergelijking uit fig. 1 dus ook niet oké!
 - => Dit was onze grondtoestand, die zo dicht bij de werkelijkheid lag
 - En de tweede toestand uit fig. 1 komt niet overeen met de werkelijkheid (geen elektronen in 2s)
- We zien nog nog iets over het hoofd: elektronen zijn ingewikkelder dan we dachten (**gepaarde elektronen**)
 - Ruimtelijke uitbreiding (dit zit in de golf functie, dit hebben we al ongeveer juist)
 - (Lading en massa: nemen slechts 1 waarde aan -> moet je niet met kwantumtoestand associëren)
 - Wel belangrijk: **magnetisch moment of spin**
 - Magnetisch moment kan langs een gegeven richting 2 waarden aannemen (omhoog, omlaag)
 - => Dit voegen we dus best toe aan onze kwantumtoestand

$$\psi_{1s}(r) \cdot \frac{\alpha(x)}{\hookrightarrow \text{op}} \quad \text{of} \quad \psi_{1s}(r) \cdot \frac{\beta(x)}{\hookrightarrow \text{neer}}$$

- We kunnen dit toevoegen aan onze modellen uit fig. 1 => nu kunnen er wel 2 1s-elektronen zijn!

Voor Helium

■ $\psi_{1s}(r_1)\psi_{1s}(r_2)\alpha(1)\alpha(2)$ is NIET OK

$\psi_{1s}(r_1)\psi_{1s}(r_2)(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2))$ is OK

- Merk op: we kunnen niet weten welk elektron spin omhoog is of spin omlaag, dus we gebruiken weeral dat slim trucje (sowieso zijn ze wel tegengesteld)
- Opmerking: de Schrödingervergelijking wordt hier *uitgebreid* met de spin, maar bevat die zelf niet => als je dit meteen in de Schrödingervergelijking zou steken, krijg je die fijnwaardestructuur (NK)

* matrixdeterminant: $\begin{vmatrix} \alpha_1 & \beta_1 \\ \alpha_2 & \beta_2 \end{vmatrix}$ (ruilen wisselen = rugnummers, wisselen = teg. teken)

=> bij $3e^-$: $\begin{vmatrix} \alpha_1 & \beta_1 & \alpha_1 \\ \alpha_2 & \beta_2 & \alpha_2 \\ \alpha_3 & \beta_3 & \alpha_3 \end{vmatrix} = 0$

$\rightarrow 0 \cdot 1 \cdot 1 \quad \dots \quad 2 \quad 1 \quad 1$ klopt mee...

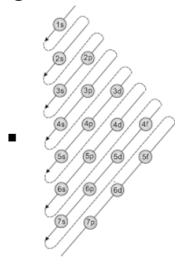
$\uparrow$ gelijke kolommen

1 3 5 7 9 | gelijke kolommen
 => bij Li kunnen er op 3 1s - elektronen zijn!
 (geen antisymmetrische comb. mogelijk)

- Samengevat
 - We zijn begonnen door de Coulomb-interactie tussen de elektronen uit het raam te gooien
 - Wiskundig gezien zijn de oplossingen van de Schrödingervergelijking nog altijd juist
 - Maar dit komt niet overeen met de periodiciteit in de werkelijkheid
 - Pauli-principe: oftewel symmetrische of antisymmetrische toestanden => nog niet juist (lithium)
 - Enkel antisymmetrische toestanden => nu is de grondtoestand van He niet juist
 - => We kunnen deze recupereren door rekening te houden met elektronspin

We kunnen hierdoor een soort stappenplan voor het opbouwen van atomen vinden:

- Onafhankelijke elektronbenadering
- => elektronen toekennen aan H-achtige* orbitalen (* energie schaal met Z^2 en met $1/r$, dus hoe hoger Z , hoe compacter de orbitalen)
- Per orbitaal is er een spingepaard duo (antisymmetrische toestand)
- => Nieuw principe: **Aufbau-principe** (Duits: "opbouw")
 - Rangschik orbitalen naar stijgende energie; het trucje hiervoor ken je misschien al uit het middelbaar:



- Vul progressief de orbitalen met 2 elektronen per orbitaal
 - Geef het aantal elektronen per orbitaal weer met een superscript
 - Dit leidt tot de typische structuur van het PSE (s-orbitalen links, p-orbitalen rechts, d-orbitalen in het midden, f-orbitalen in dat extra stuk onderaan)
- Nu kunnen we de ionisatie-energie verklaren (zie grafieken van het begin van het hoofdstuk)
 - Energie stijgt met Z^2 , maar deze lijn trekt zich niet door, omdat de komst van elk nieuw orbitaal een pak minder energie heeft dan het vorige* => bv. $E(\text{He}) > E(\text{H})$ want $Z(\text{He}) > Z(\text{H})$, maar $E(\text{Li}) < E(\text{He})$ want bij Li krijgen we een eerste elektron in 2s, wat niet zo energiek* is
 - *Lage energie in de zin van: valentie-elektronen splitsen zich gemakkelijk af (zie ook fig. 5.27 (p. 83) uit de oude cursus)
 - Orbitalen worden stabiel met stijgende Z (zie fig. 4.12 op p. 75) (zie ook 4.5.2 (p. 76-77))
 - Dit verklaart ook waarom de ionisatie-energie geleidelijk aan daalt doorheen de grafiek
 - Echter: van beryllium naar boor *daalt* de ionisatie-energie, ondanks $Z(\text{B}) > Z(\text{Be})$!
 - Hier hebben we namelijk 2s opgevuld en moet het volgende elektron in 2p komen => daling
 - Nog twee uitzonderlijke gevallen: na Zn en na Cd is er een redelijk sterke daling (d -> p)
 - Opmerking: de tweede ionisatie-energie is analoog, maar alles is met 1 atoom verschoven (ze hebben namelijk allemaal 1 elektron minder, waardoor het sterk lijkt op de grafiek bij de eerste ionisatie)
 - **Vraag voorbeeldexamen:** verklaar de ionisatie-energie (eigenlijk moet je dan dit hfdstk samenvatten)

Hoe worden de ontaarde orbitalen (= ze hebben (nagenoeg) dezelfde energie) opgevuld? => **Regel van Hund**

- Wat? Maximaliseer ongepaarde elektronen met parallel uitgelijnde spin
 - m.a.w. eerst alle op-spinelektronen opvullen, daarna pas de neer-spinelektronen
 - Zie Atomic Spectral Database
- Waarom? Redelijk simpel: **minimaliseren van elektron-elektronrepulsie**
 - De combinatie van spin en ruimtelijke toestand moet antisymmetrisch zijn
 - Als de spin omgekeerd is, moet de ruimtelijke toestand gelijk zijn
 - => Er is dan een reële kans dat twee elektronen zich in dezelfde positie bevinden => Onfysisch
 - => De spin moet dus gelijk zijn, zodat de ruimtelijke toestand antisymmetrisch kan zijn
- Wanneer we dus alle op-spinelektronen opgevuld hebben, komen de neer-spinelektronen, en krijgen we een kleine dip in de ionisatie-energie (bijvoorbeeld bij de overgang van P naar S)

We doen verder met de Aufbau

- Edelgassen: de energie is hier vooral hoog omdat het volgende atoom een nieuw s-orbitaal nodig heeft, wat voor een zeer grote dip zorgt; alle atomen behalve He hebben een s^2p^6 op het einde
 - De elektronenaffiniteit is ook zeer laag, want ze willen absoluut geen nieuwe elektr. (s-orbitaal)
- Alkalimetalen: ionisatie-energie is laag, want ze gaan gemakkelijk hun overvloedige elektron afgeven
- Halogenen: ionisatie-energie is hoog, want ze willen hun ongepaarde np-elektron echt niet afgeven

- Want ze willen natuurlijk nog een np-elektron opnemen (n is hier het hoofdkwantumgetal)
- De elektronenaffiniteit is ook hoog

X-stralen emissie: hier hebben we enkel de invloed van Z^2 , niet van het Pauli-principe => niet periodisch

- Het 1s-orbitaal daalt namelijk continu in energie, en het is daarmee dat we vergelijken => energie stijgt

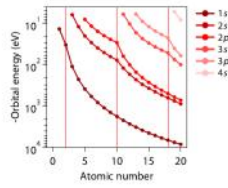


Figure 4.12: Variation of the energy of the different 1-electron orbitals as indicated. Atomic numbers corresponding with He, Ne and Ar have been highlighted.

H5 - vroege theorieën van chemische bindingen

donderdag 10 oktober 2024 16:15

Zie cursus vanaf p. 92 (alles ervoor ken je al of is niet zo belangrijk*)

Dit zijn *kwalitatieve* regels om te bepalen of een stoichiometrie kan bestaan of niet, of die stabiel is of niet, ...

*De "zaken die niet zo belangrijk zijn"

- 5.1-5.3.3: inderdaad niet zo belangrijk
- 5.3.4: **dipoolmoment** = product van ladingsverschil en afstand tussen ladingscentra
 - Wanneer is dit 0? Als er geen ladingsverschil is, of als de ladingen elkaar annuleren (nulvector)
 - Eenheid: Debye of D ($= 3,35 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$)
- 5.3.5: dezelfde bindingen (bv. C-O) hebben niet allemaal dezelfde energie en lengte in verschillende moleculen, maar verschil is klein (zie figuur p. 86) $\leftrightarrow$ 5.3.6: soms wél verschil ($\Rightarrow$ dubbele en driedubbele)
- Op p. 88: toepassing kennis H6 (polaire binding) op elektronegativiteit $\Rightarrow$ lees het eens (NK natuurlijk)
 - In de cursus en in de oefeningen wordt de EN genoteerd met de Griekse letter χ

Octetregel

- Atomen gaan doorgaans streven om 8 elektronen rond zich te verzamelen (U: H streeft naar 2, "doublet")
 - $\Rightarrow$ twee manieren: vrije elektronenparen, binding (twee elektronen)
- Voorbeeld: methaan (CH_4)
 - **Aantal elektronen dat beschikbaar is:** $E = 4 + 4 = 8$
 - **Aantal elektronen dat in totaal nodig is voor octets en doublets:** $N = 2 \cdot 4 + 8 = 16$
 - $\Rightarrow N = E + 2P$ (**P = aantal bindingen waarbij elektronen gedeeld worden tussen twee atomen**)
 - $\Rightarrow P = (N - E)/2 = 4$ bindingen
- Ethaan verloopt analoog
- Etheen: je zal merken dat je nog een binding overhebt, en dat de C's niet kloppen $\Rightarrow$ dubbele binding
- Bij ammoniak (NH_3) heb je geen bindingen meer over maar nog 2 elektronen over $\Rightarrow$ vrij elektronenpaar
 - **Aantal vrije elektronenparen:** $L = (E - 2P)/2$ (denk: aantal vrij = aantal beschikbaar - aantal gedeeld)
- Met de vier vetgedrukte getallen heb je genoeg, "het zal nooit moeilijker worden dan dit" (sike, zie oef.)
- Probleem: bij bv. CO_2 kan je zowel twee dubbele bindingen, als één enkele binding en één driedubbele binding, gebruiken $\Rightarrow$ De octetregel zegt niet welke van deze twee mogelijkheden beter is
 - Ander probleem: werkt niet na periode 2, en werkt ook enkel als de atomen hun hoogste of laagste oxidatiegetal hebben, ... $\Rightarrow$ er zijn dus veel uitzonderingen op de regel

Van octetregel naar Lewisstructuren

- Zal sowieso een vraag zijn op het examen
- Als je de bindingen in CO_2 "splitst" en dan kijkt naar het aantal elektronen rond elk atoom, is de dubbele bindingstructuur beter, want hier hebben de O-atomen 6 elektronen (= aantal valentie-elektronen) en het C-atoom 4 elektronen (idem) $\Rightarrow$ Als dit niet zo is, heb je partiële (formele) ladingen, wat ongewenst is
- Echter:
 - Bij NO_3^- zijn er drie mogelijke structuren, en ze zijn allemaal identiek (met partiële ladingen)
 - O_3 : je kan een driehoek hebben, of één enkele binding en één dubbele binding (twee manieren)
- $\Rightarrow$ Lewisstructuren zijn ook ontoereikend

Resonantiestructuren: een meer kwantummechanische manier om moleculen te beschrijven

- NO_3^- zit in die drie structuren *tegelijkertijd* (bv. de drie bindingen zijn even sterk, de hoeken zijn gelijk, ...)
 - Gewichtsfactoren hangen af van stabiliteit (denk aan H6, zie ook oefeningen) (louter kwalitatief)
- Typisch voorbeeld: benzeen: afwisseling enkelvoudige en dubbele bindingen, maar deze kunnen op twee manieren, en ze gebeuren tegelijkertijd (zie ook H7)
- **Tip:** om zeker te zijn dat je alle mogelijkheden hebt, teken je best eerst de noodzakelijke bindingen (om te zorgen dat alles verbonden is) en pas daarna de dubbele/driedubbele $\Rightarrow$ ev. meerdere mogelijkheden
 - Indien je resultaat niet echt logisch is, probeer dan ook een andere volgorde/ordening van de atomen (indien deze niet gegeven is) $\rightarrow$ dit is dan wel een andere structuur (geen resonantie met de eerste)

Rest van het hoofdstuk: waarom Lewisstructuren ontoereikend zijn

- Valentieschaaluitbreiding: vanaf periode 3 kan ook de 3d-subschil meedoen aan bindingen (bv. PCl_5)
- Radicalen (bv. NO: dubbele binding, maar empirisch ligt bindingssterkte tussen die van N_2 en $\text{O}_2 \Rightarrow \text{H}_8$)

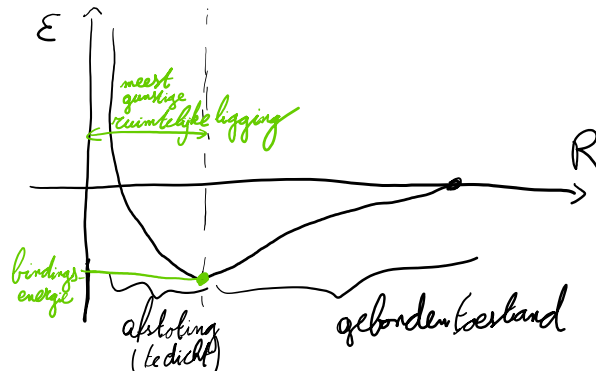
- Incomplete valentieschillen (bv. sextet in BH_3)
- Bindingshoeken kunnen niet verklaard worden (bv. methaan: tetraëder of planair 90° ?)
- Ozon: driehoek is energetisch niet goed (bindingen te dicht op elkaar), maar vanaf welke hoek is een cyclische molecule dan wel mogelijk? $\Rightarrow \text{P}_4$ is bijvoorbeeld wel een tetraëder aan bindingen
- Chemische binding moet niet eens met gedeelde elektronenparen (bv. H_2^+ is stabiel, zie H8)
- Conclusie: er is toch een kwantummechanische kijk op moleculen nodig, die meer zal verklaren (H6-H8)

H6 - de twee-elektronenbinding

donderdag 17 oktober 2024 14:12

Het zou ons te ver leiden om de Schrödingervergelijkingen voor moleculen numeriek op te lossen, dus we gaan vanaf nu altijd benaderen!

- Hiervoor gebruiken we eerst de **Born-Oppenheimerbenadering** (ja, die Oppenheimer)
 - Wat? De massa van de elektronen is veeeeeeel kleiner dan de massa van de protonen
 - Gevolg?
 - Schrödingervergelijking: bij E_{kin} staat massa in de noemer => dit zal basically wegvallen bij protonen
 - => De elektronen hebben dus het grootste deel van de kinetische energie
 - We kiezen een parameter R (= afstand tussen de atoomkernen) die de Schrödingervergelijking bepaalt
 - => Als we de vergelijking oplossen voor de verschillende afstanden, krijgen we dit:

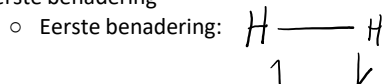


- We halen dus twee dingen hieruit (zie groen)
- Net zoals in de vorige stukken zullen we eerst een (ruimtelijke) toestand voorleggen en *pas daarna* de energie berekenen en zien hoe dicht dit bij de werkelijkheid aanleunt

H6-7 gaan over de **valentie-bindingstheorie**, H8 gaat over **moleculaire orbitalen**

Hoe ziet een H_2 -molecule eruit? (**Heitler-London**) (6.1.4)

- Eerste benadering



- Dit wordt weer een determinant (zie cursus) (QC = quasi classical)

$$\Psi_{QC}(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_{1s,A}(r_1)\alpha_1 & \psi_{1s,B}(r_1)\beta_1 \\ \psi_{1s,A}(r_2)\alpha_2 & \psi_{1s,B}(r_2)\beta_2 \end{vmatrix}$$

Merk op: we houden al rekening met het feit dat de elektronen zowel spin op als spin neer kunnen hebben, maar ...

- Notatie: we zullen het waterstofatoom met spin omhoog noteren als H , en die met spin omlaag als $\bar{H}$

$$[H_{A,1s} \bar{H}_{B,1s}] = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{1s,A}(r_1)\psi_{1s,B}(r_2)\alpha_1\beta_2 - \psi_{1s,B}(r_1)\psi_{1s,A}(r_2)\beta_1\alpha_2) \quad (6.3)$$

Handwritten notes: "elektron 2 op atoom B", "elektron 1 op atoom A", "omgekeerd", "A inv. spin op", "B inv. spin op"

- Dit is een ruimtelijk profiel => voor de energie rekenen we een integraal uit (zie cursus; we gaan hier niet te veel op in, maar kijk zeker naar hoe ze eruit zien en probeer alle termen te begrijpen)

▪ Ter info: $V_{A,B}$ is exact (R is een constante), maar de andere Coulombtermen worden genoteerd met $\langle V_{\text{subscript}} \rangle$, wat wijst op een uitmiddeling (dit is niet exact, want r varieert)

- Dit wordt redelijk ingewikkeld

$$H = \left(-\frac{\hbar}{2m_e} \nabla_1^2 + V_{1,A} + V_{1,B} \right) + \left(-\frac{\hbar}{2m_e} \nabla_2^2 + V_{2,A} + V_{2,B} \right) + V_{1,2} + V_{A,B} \quad (6.5)$$

- Wat voor energie bekomen we dan? (belangrijke figuur!) $\hookrightarrow 2e^-$ $\hookrightarrow$ twee kernen

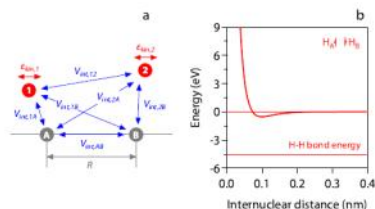
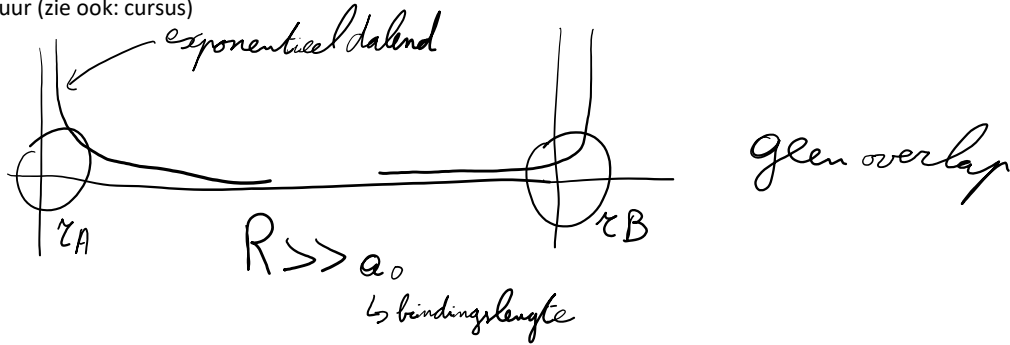


Figure 6.4: (a) Representation of the different contributions to the energy of the H_2 molecule, including the kinetic energy of the two electrons, and Coulomb interactions between all pairs of charged particles. (b) Energy of the classical state as a function of the internuclear $H-H$ distance. The horizontal line indicated the bond dissociation energy of the $H-H$ bond.

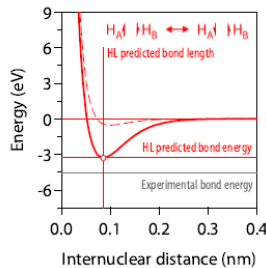
- => We vinden ongeveer 10% van de werkelijke bindingsenergie => niet voldoende!
- De Coulombinteracties optellen is dus niet voldoende
- Tweede poging
 - De waterstofatomen zitten niet in één toestand of de andere, maar beide tegelijk (cp. resonantiestructuren) => Wat voor verschil maakt dit?
 - Het Pauli-principe zegt dat we geen labels mogen invoeren, maar door de spin te associëren met één van de twee H's, hebben we dat toch gedaan!
 - We moeten dus een antisymmetrische structuur hebben (gelijke kans op beide toestanden)

$$\Psi_{HL} = \frac{1}{\sqrt{2(1+S^2)}} (|H_{A,1s}H_{B,1s}| + |H_{B,1s}H_{A,1s}|) \quad (6.7)$$

- o Een typische integraal: **de overlapintegraal (genoteerd met S)** (zie vorige vergelijking)
 - Het product van de toestand A van het elektron, maal de toestand B, opgeteld over alle mogelijke posities
 - Naarmate de atomen dichter bij elkaar komen, zal de overlap groter worden
 - Als $R \gg$ bindingslengte: waar het ene orbitaal verschilt van 0, is het andere gelijk aan 0, en omgekeerd $\Rightarrow$ overlap $S = 0$
 - Figuur (zie ook: cursus)



- o Wat is de energie van deze toestand?
 - $E_{HL} = 2\varepsilon_{1s} + \frac{Q+K}{1+S^2}$ (6.9) *(bij poging 1: $\varepsilon_{QD} = 2\varepsilon_{1s} + Q$)*
Handwritten notes: 'exponentiële Coulomb-interactie', 'Q+K → uitwisselingsterm (nieuw!)', '(overlapintegraal)^2'
- o Uitwisselingsterm ontstaat door de twee mogelijke opties voor spin (nl. H_A met het spin-op elektron, of H_A met spin-neer) (vgl. 6.7)
 - $\Rightarrow$ Dit heeft een veel grotere bijdrage tot de bindingsenergie (spin is dus essentieel voor de chemische binding!)



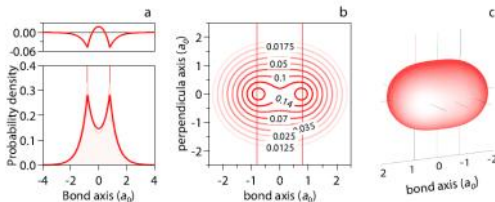
$\approx 75\%$ vd. werkelijke E!
 (andere 25%: orbitalen veranderen bij vorming molecuul $\Rightarrow$ zie verder)

- o De toestand kan je als volgt voorstellen:

$$\Psi_{HL}(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2(1+S^2)}} (\Psi_{1s,A}(r_1)\Psi_{1s,B}(r_2) + \Psi_{1s,B}(r_1)\Psi_{1s,A}(r_2)) (\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2) \quad (6.10)$$

Handwritten notes: 'wel degelijk 2 en niet $\sqrt{2}$ ', 'want $|H_{A,1s}H_{B,1s}|$ hadden al een $\frac{1}{\sqrt{2}}$ ', 'symmetrisch ruimtelijk deel', 'antisymmetrisch spindeel'

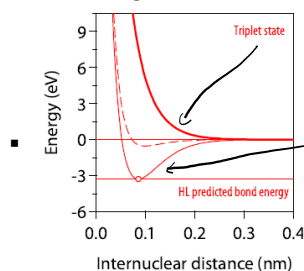
- Lijkt sterk op He!
- Hangt af van zes variabelen (x-y-z-coördinaten voor beide atomen) $\Rightarrow$ moeilijk in een figuur te steken



Merk op:

- Kan je draaien rond de bindingsas
- Sigaarvormige verdeling
- Je ziet in a en b duidelijk waar de H-atomen zijn
- Bij a (bovenaan): verschil tss. H_2 en twee aparte H-atomen

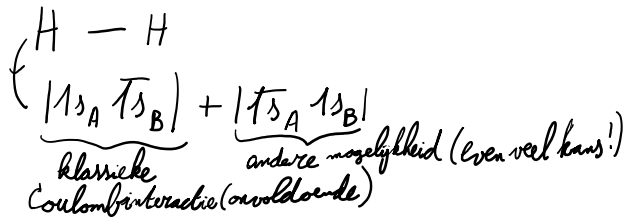
- Opmerking: eigenlijk is dit gewoon kansrekenen
 - o Wanneer er één toestand of een andere toestand is, gebruiken we een som ("of")
 - o Bij een combinatie van twee toestanden gebruiken we een product ("en")
- Wat als we alle plussen vervangen door minnen? Dan *verhoogt* de energie van de toestand (antisymmetrische toestand)
 - o $\Rightarrow$ in totaal dus 4 mogelijkheden: spin omhoog of spin omlaag, elk met + of -
 - o Welja ... Bij een antisymmetrische toestand kunnen de spins dan wel gelijk zijn! (2x omhoog of 2x omlaag)
 - o $\Rightarrow$ 3 mogelijkheden voor -: 2x omhoog, 2x omlaag, of beide verschillend (met beide mogelijkheden tegelijk) $\Rightarrow$ **triplettoestand**
 - o Verschil met singlettoestand: de triplettoestand is aangeslagen:



Handwritten note: 'we groeperen hier 3 toestanden die ruimtelijk hetzelfde zijn (zie cursus)'

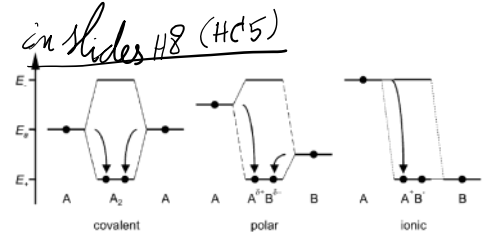
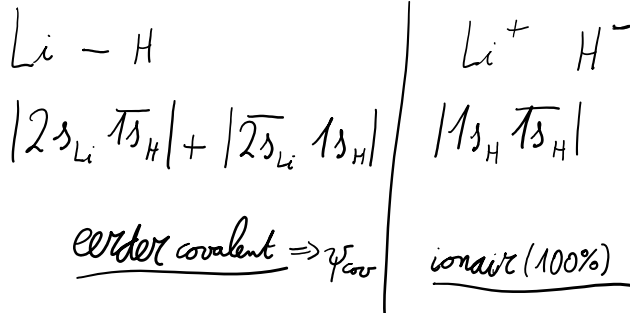
- o Hoe ga je van de ene naar de andere toestand? Licht toevoegen
 - De laagste energie bevindt zich bij $R = +oneindig \Rightarrow$ Molecule valt uit elkaar (antibindende toestand) (= **fotodissociëren**)
- Samengevat: dit is een **covalente binding**:

- Hoe ga je van de ene naar de andere toestand? Licht toevoegen
 - De laagste energie bevindt zich bij $R = +\infty \Rightarrow$ Molecule valt uit elkaar (antibindende toestand) (= **fotodissociëren**)
- Samengevat: dit is een **covalente binding**:



Een iets complexer systeem: de **polaire binding**

- Voorbeeld: LiH (lithiumhydride): $EN(\text{H}) > EN(\text{Li}) \Rightarrow$ ionaire binding $\Rightarrow \text{Li}^+ + \text{H}^-$
 - We bekijken weeral de mogelijkheden:

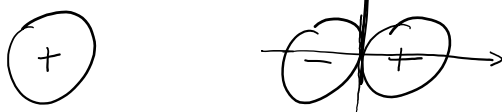


- We kunnen ook een deels ionaire binding hebben, door te zeggen dat er een gecombineerde toestand is
 - Merk op: hier zijn de energieën van de toestanden *niet* gelijk, en dus ook de wegingsfactoren (kansen) niet!
 - $\Rightarrow \psi = c_{\text{cov}} \cdot \psi_{\text{cov}} + c_{\text{ion}} \cdot \psi_{\text{ion}}$
 - ↳ hier 1 we eig ook 2 mogelijkheden*
 - De wegingscoëfficiënten kan je bepalen door de energie te minimaliseren
- Wat als we Li aanslaan? Dan zou een elektron in het $2p_z$ -orbitaal kunnen terecht komen $\Rightarrow$ Veel mogelijkheden!
 - Maar: hoe meer de energie van de verschillende mogelijke combinaties uit elkaar loopt, hoe minder belangrijk de hoogst energetische toestanden worden (deze zullen namelijk niet voor een minimale energie zorgen)
 - De covalente en ionaire opties die hierboven beschreven staan, hebben echter gelijkaardige energie $\Rightarrow$ beide belangrijk
- Als we nu terug naar H_2 gaan, kunnen we ook zeggen dat er mogelijke ionaire toestanden zijn: 2 elektronen voor H_1 of voor H_2
 - $\Rightarrow$ Als je deze meerekent in je toestand (nl. met gewichtsfactoren, en t.o.v. de Heitler-Londontoestand), krijg je een beter resultaat

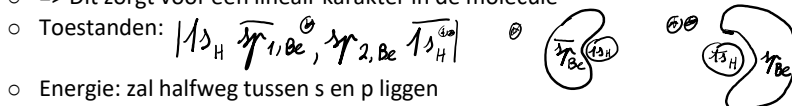
maandag 21 oktober 2024 14:39

- Voorbeeld cursus (7.1.1, figuur onderaan) eens bekijken (H_2He is onstabiel want 3 elektronen in een binding is totaal niet stabiel)
- Vrije elektronenparen: twee elektronen bij ene atoom, geen bij het andere => dragen niet bij tot de bindingen ("niet-bindend")
- We bouwen op: LiH, BeH₂, BH₃, CH₄, NH₃, H₂O, HF
 - Regels VBT zijn gelijkaardig aan die voor lewisstructuren, maar die laatste zeggen niets over spin
 - De gemakkelijke (op basis van stoichiometrische regels)
 - NH₃: N heeft structuur $1s^2 2s^2 2p^3$ => 3 H-atomen binden aan ongepaarde 2p-elektronen
 - H₂O: O heeft structuur $1s^2 2s^2 2p^4$ => analoog
 - HF: analoog
 - LiH: Li heeft $1s^2 2s^1$ => H-atoom bindt met ongepaard 2s-elektron
 - Problematische gevallen
 - BeH₂: Be heeft structuur $1s^2 2s^2$ => Gedraagt zich soort van als edelgas => Zal niet binden aan H
 - BH₃: $1s^2 2s^2 2p^1$ => we verwachten eerder BH in plaats van BH₃
 - CH₄: we verwachten CH₂
 - Trouwens, de bindingshoeken van de "gemakkelijke" gevallen kloppen ook niet

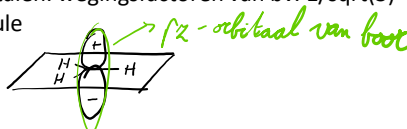
- Wat? Zowel het 2s als het 2p kan binden! => De wegingsfactoren komen erna
- Bij BeH_2 : sp-hybridisatie (zie cursus voor figuren) (trouwens, in fig. 7.2 moet het sp-hybride vgm. $2s + 2p_x$ zijn, niet $2p_z$)



- $$\begin{aligned}\psi_{sp,1} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_s \oplus \psi_{p_x}) \\ \psi_{sp,2} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_s \ominus \psi_{p_x})\end{aligned}$$

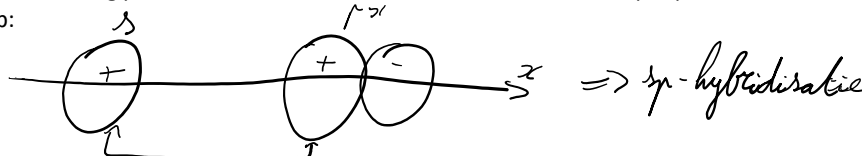


- Bij BH₃: sp²-hybridisatie (zie weeral cursus)
 - Weeral zal er directionaliiteit zijn (versterkend-verzwakkend)
 - Lineaire combinaties van orbitalen: weegfactoren van bv. $1/\sqrt{3} \Rightarrow$ kwadraat geeft nl. 1/3 (33% s, 66% p: p_x en p_y)
 - Hoeken van 120° in de molecule
 - Ruimtelijke toestand: 



- Waarom mogen we de p_z van boor buiten beschouwing laten?
 - Bij een binding is de uitwisselingsterm het belangrijkste $\Rightarrow$ hangt af van overlapintegraal $\Rightarrow$ maar er is geen overlap!
 - Visueel: orbitalen H-atomen worden even veel tot pos. lobe als neg. lobe aangetrokken $\Rightarrow$ effect = 0
- Bij CH_4 : sp^3 -hybridisatie
 - 25% s, 75% p (p_x , p_y , p_z) $\Rightarrow$ 4 lineaire onafhankelijke combinaties $\Rightarrow$ 4 mogelijkheden/richtingen
 - Ruimtelijke toestand: tetraëder zal het best werken (hoek = $109,47^\circ$, zie cursus)
 - Beredeneer waarom het bv. geen 90° planaire structuur kan zijn
 - Voorbeelden die tonen dat dit slechts een benadering is (wiskundig is dit te ingewikkeld)
 - Bij NH_3 : piramidale structuur; één vrij elektronenpaar $\Rightarrow$ afstoting $\Rightarrow$ kleinere hoek (zo'n 106°)
 - Bij H_2O : geknikte structuur; twee vrije elektronenparen $\Rightarrow$ nog kleinere hoek

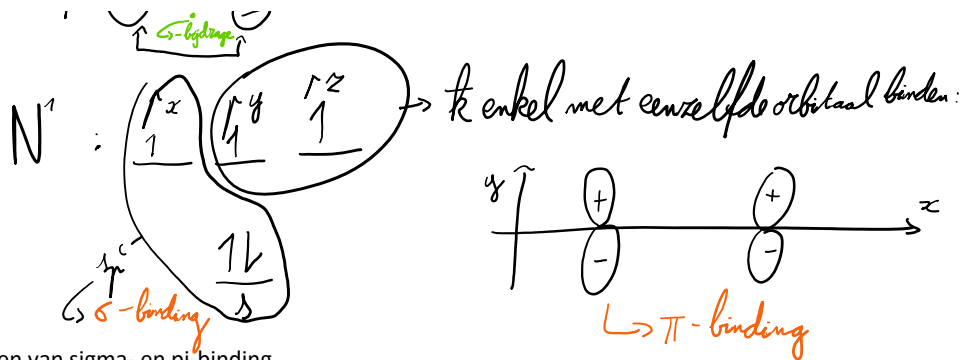
- Voorbeeld: N_2 (driedubbele binding)
 - 5 elektronen nodig per atoom $\Rightarrow$ 2 elektronen in s-orbitaal, 1 elektron per p-orbitaal
 - Overlap: 



bij pg (analogie voor pz):

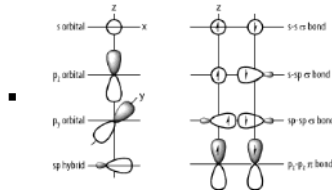


$(1, 2, 3, 4) \rightarrow$ to a ball with 4 walls (all 4 sides are bounded)



Eigenschappen van sigma- en pi-binding

- o Sigma: rotatiesymmetrie (kan wel ingewikkeld worden), er is een rotatiemogelijkheid (dit verandert niets*), coaxiale binding
- o Pi: geen rotatiesymmetrie (zie figuren in cursus) $\Rightarrow$ er is geen rotatiemogelijkheid (dit zou voor verandering van energie en van vorm zorgen, dus een breking van de pi-binding), parallelle binding
- o Nog een figuur (ter info):



*Opmerking (niet belangrijk): bindingsenergie verandert eigenlijk een beetje tijdens rotatie

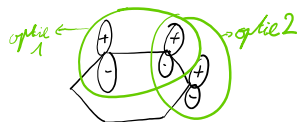
- Bv. p. 132 fig. 7.10: C_2H_6 is het stabielst als het "geschrinkt" is opgesteld

Moleculen met meerdere centrale atomen

- Stoffen met 3D-structuur en sigmabindingen
 - o Drie voorbeelden in cursus: bijna dezelfde hoek als bij sp^3 -hybriden (variatie door aantal vrije elektronenparen)
 - o Trouwens, stoffen met eenzelfde aantal elektronen noemen we **iso-elektronisch**
- Planaire moleculen met dubbele bindingen: lijkt op sp^2 -hybridisatie, en de overige bindingen zijn pi-bindingen (de orbitalen komen "uit het bord")
- Lineaire moleculen met driedubbele bindingen: sp -hybridisatie, analoog
- Merk op:
 - o Bij enkele binding $\Rightarrow$ sigma $\Rightarrow$ rotatiemogelijkheid (zie opmerking hierboven weeral)
 - o Bij dubbele binding $\Rightarrow$ sigma en pi $\Rightarrow$ geen rotatiemogelijkheid
 - o Bij driedubbele binding $\Rightarrow$ sigma en $2 \cdot \pi \Rightarrow$ wel rotatiesymmetrische ladingsverdeling $\Rightarrow$ wel rotatiemogelijkheid (!)
 - Echter, dit is een lineaire molecule, dus rotatie rond de bindingsas is niet zo relevant (geen kinetische energie erbij)

Moleculen met resonantiestructuren (zie H5)

- Ozon (O_3)
 - o Trigonaal planair (hoeken van $116^\circ \Rightarrow$ daarom dus ook geen kringstructuur) $\Rightarrow sp^2$ is best (zie cursus p. 135)
 - o Twee gelijke toestanden (dezelfde energie en iso-elektronisch) $\Rightarrow$ toestand zal een superpositie zijn (denk aan H_2 , zie H6)
 - $\Psi_{O_3} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{O_3,L} + \Psi_{O_3,R})$
- Formamide
 - o Analoog, maar de twee mogelijke structuren hebben niet meer dezelfde energie!
 - o $\Rightarrow$ Andere gewichtsfactoren (om E te minimaliseren)
- Conjugatie (bv. bij benzeen)
 - o Benzeen is veel stabielere dan we zouden denken (i.v.m. lineaire moleculen) (reageert nl. moeilijk)
 - o 6 sigmabindingen gegeven door sp^2 -hybriden
 - o Twee opties om de drie dubbele bindingen te plaatsen in de p_z -orbitalen $\Rightarrow$ komen eigenlijk tegelijk voor $\Rightarrow$ superpositie $\Rightarrow$ weeral een lagere energie $\Rightarrow$ stabiel



$\Rightarrow$ resonantie!
 $\Rightarrow$ anders dan $2e^-$ -binding ("6e $^-$ -binding")

- P-orbitalen zullen nog vaker zo reageren $\Rightarrow$ **gedelokaliseerde bindingen** (we kunnen niet zeggen "het zit daar" $\rightarrow$ stabiel)
- Een **geconjugerd (pi-)systeem** is een systeem waar er delocalisatie is door p_z -orbitalen
 - Dit is quasi altijd zo als er minstens 3 p_z -orbitalen in een lewisstructuur zijn!
 - Dergelijke moleculen zijn "dozen" voor de elektronen $\Rightarrow$ hoe langer de molecule, hoe lager de opsluitingsenergie ("meer vrijheid") $\Rightarrow$ dit bepaalt ook de optische eigenschappen van de moleculen (ter info)
 - Ozon is ook een voorbeeld hiervan (beredeneer dit)
- Nog een voorbeeld: butadien (twee mogelijkheden met andere energie)
- Zorg dat je de elektronische structuur van moleculen kan bespreken! (zeker als er pi-bindingen/p-orbitalen zijn)
- Meer over formamide
 - o Je zou misschien zeggen dat de N links sp^2 -hybriden heeft en rechts sp^3
 - Maar: in alle mogelijke structuren moeten de orbitalen gelijk zijn (!!)
 - o Je ziet ook dat alles planair is $\Rightarrow$ Overall is het dan sp^2

7.6: mag je skippen, maar kijk wel eens naar het schema bovenaan p. 139 (valentieschiluitbreiding, komt wel kort in oefeningen aan bod)

- Geheugensteun; denk aan sterisch getal: aantal bindingspartners + aantal vrije elektronenparen

7.7: mag je ook skippen (vrije elektronenparen zorgen voor repulsie => kleinere bindingshoek)

Beperkingen van de valentiebindingstheorie

- Dit is slechts een kwalitatieve theorie, geen kwantitatieve
- Bepaalde moleculen kunnen niet verklaard worden
 - O_2
 - VBT zegt dat er een sigma-binding en een pi-binding zouden zijn, maar O_2 heeft rotatiesymmetrie rond de bindingsas!
 - Zuurstofgas is ook een soort magneet (twee valentie-elektronen met dezelfde spin), maar dit kunnen we niet verklaren
 - CH_4 : er zijn geen 4 gelijke (ontaarde) toestanden, maar 3 gelijke toestanden ($\sim p$) + 1 andere toestand ($\sim s$)
 - Aromaticiteit: bij zesring heb je "6-elektronbinding" => bij achtring en tienring analoog? => wat blijkt: enkel bij tienring! ($4k + 2$)
- Atomen met meer elektronen: grootte determinanten stijgt met $n!$ => computationele explosie
 - Dit is vergelijkbaar met de elektron-elektroninteracties bij atomen, die te ingewikkeld waren

H8 - moleculaire orbitalen van diatomaire systemen

maandag 21 oktober 2024 15:13

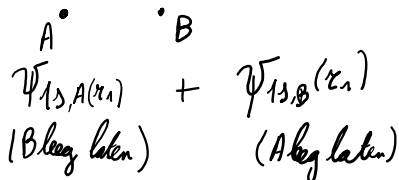
Zie ook oude (Nederlandstalige) cursus (sectie 6.1)

Verbetering van de valentiebindingstheorie:

- We zullen pas *in tweede instantie* met moleculaire orbitalen werken (nu gooien we die even uit het raam)
- Eerst beginnen we met H_2^+ (redelijk stabiele molecule); waarom? dit heeft maar één elektron in de binding
- Orbitalen zijn gedelokaliseerd, over de ganze molecule aanwezig (vandaar "moleculaire" orbitalen)

H_2^+ :

- Twee mogelijkheden

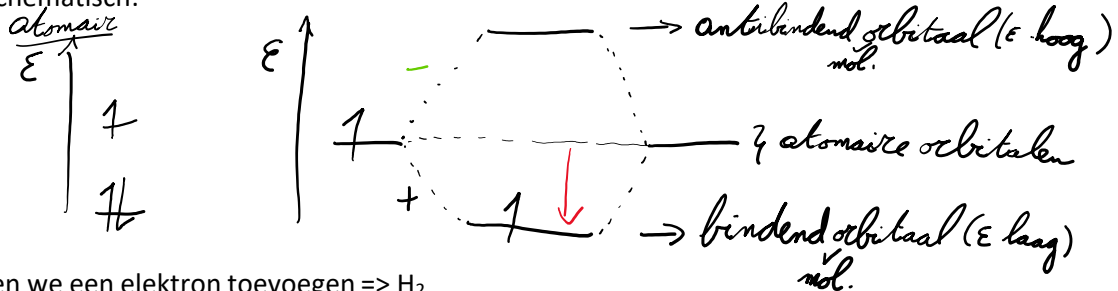


- Dit is anders dan bij de Heitler-Londontoestand, want daar hadden we een ingewikkeldere combinatie
 - Hier kunnen we echt gewoon de toestand van het ene atoom optellen met die van het andere!
- De energie wordt dan die integraal (kan met + of -):

$$E = \int_V (\psi_{1s,A}(r_1) \pm \psi_{1s,B}(r_1)) \hat{H} (\psi_{1s,A}(r_1) \pm \psi_{1s,B}(r_1)) dV$$

- De + zal het bindend orbitaal zijn (uitwisselingsterm => zorgt dat de molecule stabiel is dan apart)
- De - zal het antibindend orbitaal zijn (doet energie stijgen, niet echt stabiel)

- Schematisch:



Nu zullen we een elektron toevoegen => H_2

- Twee elektronen kunnen als een spingepaard (= antisymmetrisch) systeem in een s-orbitaal terecht komen

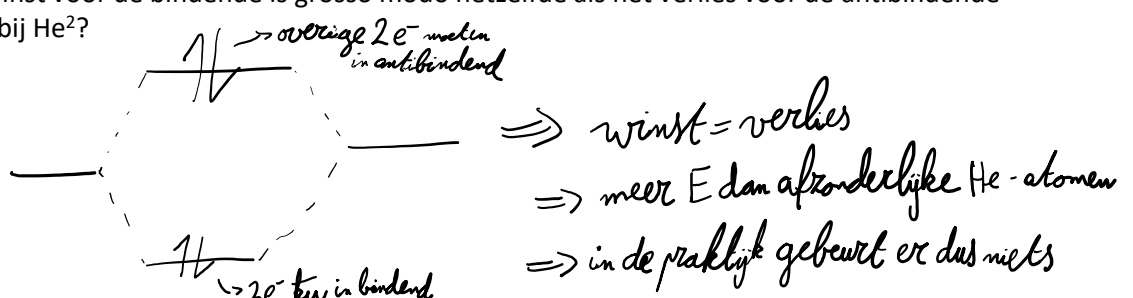
$$\underbrace{\sigma(1)\sigma(2)}_{\text{symmetrisch}} \underbrace{(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2))}_{\text{antisymmetrische spin}}$$

- Bindingsenergie: zal ongeveer het dubbele zijn als de dip (rode pijl op vorige figuur)
 - Remember: we verwaarlozen de elektron-elektronrepulsie
- En bij H_2^- ? Dan komt het derde elektron in het 2s-orbitaal (antibindend orbitaal) => verlies > winst => niets
- Enkele regels

- Als we moleculaire orbitalen maken uit atomaire orbitalen, kunnen we er zo veel maken als er atomaire orbitalen zijn (meer proberen zou voor lineair afhankelijke toestanden zorgen)
 - MO's zijn lineaire combinaties van de atoomorbitalen (= LCAO): $\psi = c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2 + \dots$

- Twee orbitalen die koppelen met elkaar, creëren een bindende en antibindende toestand°, en de winst voor de bindende is grosso modo hetzelfde als het verlies voor de antibindende°

- En wat bij He_2^+ ?



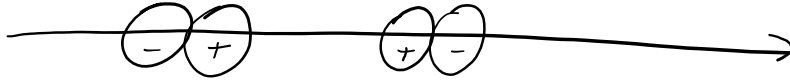
- Zie ook: slides (waar?) en molcalc.org (goede oefening: maak een molecule en verklaar de mol. orbitalen)
- Bij het antibindend orbitaal heb je nodale vlakken (zie fig. 6.1 op p. 94 uit oude cursus)



+ en - => creëert nodale vlakken

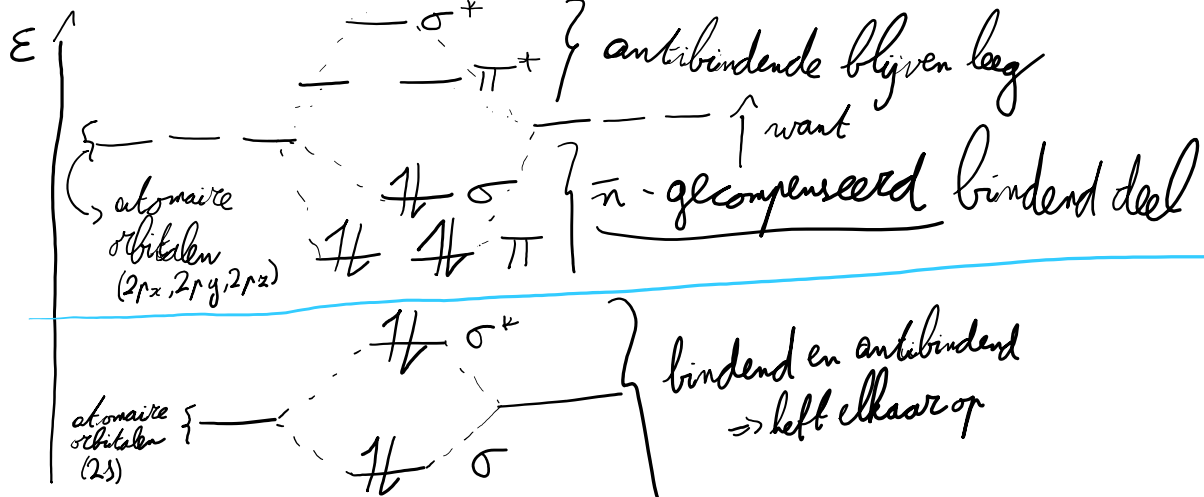
- Waarom geen nodale punten? Nulpunt hangt namelijk af van hoek => angulair => nodaal vlak

- Bij een p-orbitaal zal het tegengesteld teken een bindend orbitaal geven (en dus geen nodaal vlak)



↳ zie ook fig. 96-97

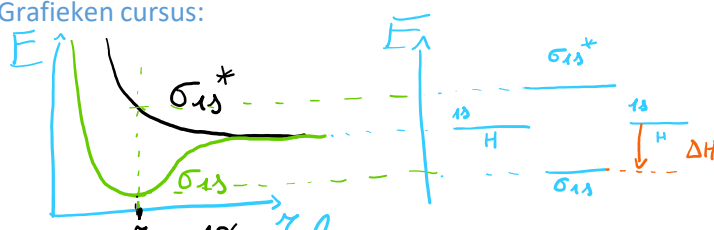
- Opmerking: bindende orbitalen worden zonder ster aangeduid, antibindende met, bv. σ en σ^*
- Voorbeeld: N_2 (kan je op molcalc nakijken)



- Zorg dat je 2s en 2p echt los van elkaar houdt, want het zijn echt andere energieën en MO's
- Hiermee kan je ook verklaren waarom C_2 geen vierdubbele binding heeft, maar wel een dubbele
- Opm. (NK): t.e.m. N is de structuur zoals getoond, maar erna (O, F) zijn sigma en pi omgedraaid
 - $\pi_{2p_{x,y}}$ ligt dan hoger dan σ_{2p_z} (Zeden: zie oude cursus p. 99)
- Voorbeeld: O_2 : hier heb je twee ongepaarde elektronen in π^* (regel van Hund)
 - => Nu kunnen de magnetische eigenschappen van O_2 wel verklaard worden!
 - Qua bindingssterkte: $N_2 > NO > O_2$ (kan je gemakkelijk verklaren met het diagram hierboven)
- Nog eentje om het af te leren: CO_2
 - Met de kennis uit H7 zal je concluderen dat dit een lineaire molecule is
 - Relevante atomaire orbitalen: eerste en tweede periode => 5 per atoom => 15 => ook 15 mol. Orb.
 - Sigma en pi
 - Sigma: 1s, 2s, $2p_x$ => 9 orbitalen
 - Pi: $2p_y$, $2p_z$ => 6 orbitalen
 - 22 elektronen nodig => 11 bindingen => 4 orbitalen leeg
 - Weer op molcalc => de laatste 4 zijn antibindend, maar zullen niet voorkomen => stabiel!
 - Merk op: er zijn wel in die eerste 11 enkele niet-bindende combinaties (dit zijn vrije elektronenparen), wat niet hetzelfde is als antibindend
- Op het examen zal je oftewel een simpele molecule moeten bespreken, of je zal meer info moeten krijgen

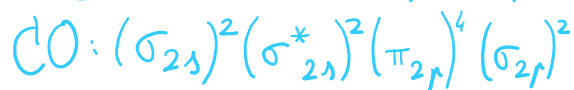
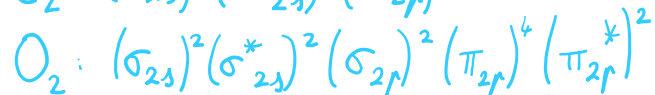
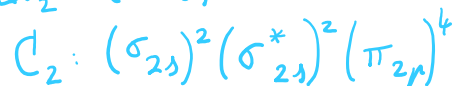
°Nog enkele opmerkingen en voorbeelden uit de oude cursus:

- Bij H_2^+ : $\sigma_{1s} = c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2$ en $\sigma_{1s}^* = c_1 \phi_1 - c_2 \phi_2$ => kwadraten geven kans op e^-
 - Doorgaans ligt de antibindende σ_{1s}^* iets hoger boven de atomaire energieniveaus dan dat de bindende σ_{1s} eronder ligt
 - Grafieken cursus:





- Notatie en voorbeelden van MO's (maak zelf de schema's):



opm. bij HF: 1s (H) heeft te hoge energie

$\Rightarrow$ zal niet binden met 2s(F), wel 2p_x(F)

- In de oefeningen wordt soms ook iets gevraagd over paramagnetisme (= aanwezigheid van ongepaarde spins) of diamagnetisme (= afwezigheid ervan, dus volledig gevulde schillen)
- Nog iets voor in de oefeningen: **bindingsorde** (= B.O.):
$$\frac{\# \text{bindende } e^- - \# \text{antibindende } e^-}{2}$$
 - (Met # bedoel ik "aantal")