

# Chemie samenvatting

Made by Milan Christiaens

M.b.v. de notities van Kobe Van den Brande

---

*Dit is een samenvatting van alle te kennen leerstof in het jaar 2022-2023, dus het kan zijn dat er bepaalde zaken zijn die hier niet instaan, maar die je ondertussen wel moet kennen.*

---

## De samenstelling van materie

### Elementen, een concept met een lange geschiedenis

Aristoteles dacht dat er vier elementen bestonden:

- 1) Vuur
- 2) Water
- 3) Aarde
- 4) Lucht

Elk object bestond uit een mengeling van deze vier elementen.

Paracelsus dacht dat medicijnen bestonden uit drie elementen:

- 1) Kwik
- 2) Zwavel
- 3) Zout

Je had vroeger ook nog atomisten waaronder Leucippus en Democritus.

De theorie van Democritus hield in dat alles bestond uit ondeelbare bouwstenen, atomen, die onverwoestbaar en permanent in beweging zijn en die steeds herschikt kunnen worden.

Atomen hebben verschillende groottes en vormen en kunnen worden gelinkt met elkaar om grotere objecten te vormen.

Maar er waren problemen met deze twee theorieën:

- 1) Aristoteles: het was niemand gelukt om deze vier elementen puur te verkrijgen en ze dan te mengen om nieuwe stoffen te maken.

### De atoomtheorie en de eerste chemische revolutie

#### 1.1.1 Zuivere elementaire stoffen en behoud van massa

In 1787 publiceerde **Lavoisier** het 'Méthode de nomenclature chimique'. In dit werk stond een, deels foutieve, lijst van **zuivere elementaire stoffen**.

Het belangrijke aan dit werk was het idee dat de meeste stoffen zuivere stoffen zijn of mengsels zijn van zuivere stoffen.

Iets wat dit steunde was het principe van **behoud van massa**, ontdekt door Lavoisier en Lomonosov onafhankelijk.

Ze mengden verschillende stoffen en wogen het gewicht voor en na de reactie en dit bleek precies hetzelfde te zijn.

#### 1.1.2 De wet van de meervoudige verhoudingen

Deze **wet** was ontdekt door John **Dalton** in 1804.

Er was al ontdekt dat reacties tussen twee elementaire stoffen verschillende verbindingen kunnen vormen.

Maar Dalton ontdekte dat de wisselende gewichten van de ene stof die samengaat met een vast gewicht van de andere in een eenvoudige numerieke verhouding tot elkaar moeten staan.

### 1.1.3 De atomaire theorie van Dalton

In 1804 postuleerde **Dalton** zes principes die een eerste, op experimenten gebaseerde **atoomtheorie** vormen:

- 1) Alle materie bestaat uit ondeelbare deeltjes, genaamd atomen.
- 2) Atomen van hetzelfde element zijn gelijk in vorm en massa, maar verschillen van de atomen van andere elementen.
- 3) Atomen kunnen niet gecreëerd of vernietigd worden.
- 4) Atomen van verschillende elementen kunnen zich met elkaar verbinden in een vaste, eenvoudige, geheel getal verhoudingen om samengestelde atomen te vormen.
- 5) Atomen van hetzelfde element kunnen in meer dan één verhouding samengaan om twee of meer verbindingen te vormen.
- 6) Het atoom is de kleinste eenheid van materie die kan deelnemen aan een chemische reactie.

### Organisatie van de elementen

#### 1.1.4 Avogadro's Hypothese, Moleculaire Formules en Relatieve Atoomgewichten

Er waren twee problemen met de atomaire theorie van Dalton:

- 1) De massa van de atomen
- 2) De stoichiometrie van moleculen

Met het ene kun je het andere bepalen en vice-versa, maar daar ben je niks mee als je geen van beide weet. Soms kon dit doorbroken worden met de wet van de veelvuldige bindingen.

In 1811 hypotiseerde **Avogadro** dat **gelijke volumes van gassen**, hetzij enkelvoudige of samengestelde, een **gelijk aantal moleculen** bevatten.

In 1858 gebruikte **Cannizzaro** deze hypothese om **moleculaire stoichiometrieën** en **relatieve atoomgewichten** voor te stellen.

Toegepast op water gaat Cannizzaro's redenering als volgt:

Er reageert dubbel zo veel volume waterstof weg als volume zuurstof.  $H + \frac{1}{2}O \rightarrow HO$

Maar de hoeveelheid zuurstof blijft niet behouden doorheen deze reactie:  $2H + O \rightarrow H_2O$

Maar hieruit zou blijken dat het volume  $H_2O$  de helft is van het volume  $H$ :  $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$

Cannizzaro stelde een reeks moleculaire stoichiometrieën en relatieve atoom- en molecuulgewichten voor gasvormige verbindingen voor. Waarbij hij het waterstofatoom als referentiemassa gebruikte.

Cannizzaro deed dit ook voor metalen, gebruik makend van de wet van Dulong en Petit, die dat alle metalen dezelfde specifieke warmtecapaciteit hebben wanneer ze per atoom worden geteld.

Wat nog ontbrak was een link tussen deze fysische eigenschap van elementen en de chemie van deze elementen.

#### 1.1.5 Getal van Avogadro

Het principe van Avogadro roept de vraag hoeveel atomen of moleculen in een bepaald volume gas zitten. Het tellen hiervan lukt niet, daarom hebben chemici gekozen voor de mol als eenheid.

De mol is op verschillende manieren gedefinieerd, maar in 2017 kreeg het een vaste waarde namelijk:

$$N_A = 6.02214076 * 10^{23}$$

**Perrin** was de eerste persoon die dit **getal berekende**, in 1909, als het aantal moleculen in zuurstof-16. Hij deed dit aan de hand van een door Einstein ontwikkelde beschrijving van Browns bewegingen.

Dit zijn de onregelmatige bewegingen die deeltjes in een vloeistof maken door de voortdurende botsingen tussen vloeistofmoleculen en het deeltje.

Aan de hand hiervan berekende Perrin het getal van Avogadro als:

$$N_A = 7.05 * 10^{23}$$

### 1.1.6 Het periodiek systeem der elementen

Een eerste consistent **systeem om de elementen te ordenen** voor het eerst aangeleverd door **Mendeleev** in 1869 en Meyer in 1870.

Het inzicht van Mendeleev was om elementen te organiseren volgens chemische eigenschappen i.p.v. massa. Hij zette elementen met dezelfde chemische eigenschappen onder elkaar in een kolom of groep. De rijen van de verkregen tabel werden periodes genoemd en de elementen in elke periode waren gerangschikt van lage massa naar hoge massa.

Er waren nog een paar problemen met deze tabel:

- 1) Mendeleev dacht dat elke periode 8 elementen bevatte, hierdoor kon hij de overgangsmetalen geen deftige plaats geven.
- 2) De edelgassen waren toen nog niet ontdekt, dus deze ontbraken ook.
- 3) Er waren gaten in de tabel, waar elementen thuis hoorden die toen nog niet ontdekt waren.
- 4) Mendeleev kon geen uitleg geven waarom elementen in dezelfde groep dezelfde chemische eigenschappen hadden.

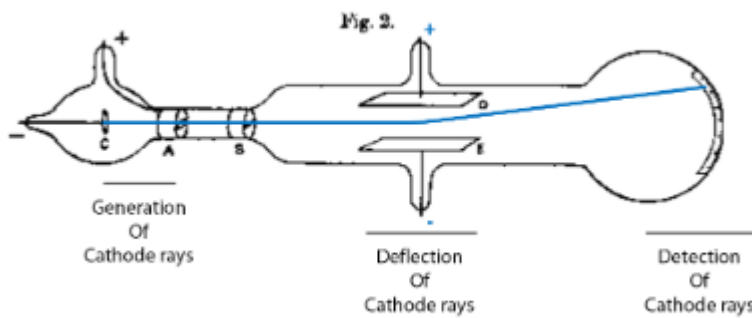
## De interne structuur van atomen

### 1.1.7 De eerste stap - de ontdekking van het elektron

Volgens Dalton was de massa het enigste eigenschap waarin atomen verschillen.

Maar om de chemie van atomen te begrijpen was de atoommassa niet zo interessant, dus zocht men naar een andere manier om de interne structuur van atomen te begrijpen.

In 1897, experimenteerde Thomson met een opstelling bestaande uit een set vacuümbuizen.



De experimenten van **Thomson** toonden aan dat alle atomen minuscule negatief geladen subatomaire deeltjes of **elektronen** bevatten.

Wetende dat atomen geen netto elektrische lading hebben, probeerde Thomson atomen te beschrijven via het **plumpudding** model.

Het plumpuddingmodel stelt de elektronen voor als negatief geladen deeltjes in een zee van positieve lading.

Dit model kon echter weinig atomaire eigenschappen voorspellen.

### 1.1.8 De atoomstructuur volgens Rutherford

Aan het begin van de 20e eeuw waren verschillende materialen ontdekt die verschillende soorten straling uitstraalden, namelijk  $\alpha$ -,  $\beta$ - en  $\gamma$ -stralen.

$\alpha$ -stralen bleken te bestaan uit positief geladen deeltjes,  $\beta$ -stralen bleken te bestaan uit een stroom elektronen, terwijl  $\gamma$ -stralen immaterieel bleken, zonder massa of lading.

Deze radioactieve straling gaf onderzoekers een nieuwe manier om de structuur van het atoom te onderzoeken.

Zo bestudeerde Rutherford de afbuiging van  $\alpha$ -stralen bij het passeren van dunne metaalfolies.

Hij ontdekte op deze manier dat atomen grotendeels lege ruimte zijn met een zeer kleine positieve kern (het proton).

**Rutherford's model** stelde voor dat de **negatief geladen elektronen de atoomkern omringen**. De afbuiging van een inkomend, positief geladen  $\alpha$ -deeltje werd namelijk voornamelijk veroorzaakt door de afstotende Coulomb-interactie tussen het  $\alpha$ -deeltje en de atoomkern.

Door de Coulomb-afstoting te beschouwen tussen een inkomend deeltje met massa  $m$  en lading  $Z_{\alpha}e$  en een oneindig zware kern met lading  $Z_{nuc}e$ , met  $e$  de elementaire lading, berekende Rutherford het aantal deeltjes  $N(\theta)$  dat onder een hoek  $\theta$  wordt afgebogen, met een formule.

Deze formule bevat een paar interessante punten:

- 1) Hoekafhankelijkheid: hoe kleiner de hoek hoe groter de kans.
- 2) Ladingafhankelijkheid: Hoe positiever de kern hoe meer afwijking, de kernlading kan dus, alhoewel niet nauwkeurig, worden afgeleid uit het aantal afgebogen deeltjes.
- 3) Terugverstrooiing: De kans dat een  $\alpha$ -deeltje terugkaatst is niet nul.

### 1.4.3 De volgorde van de elementen

Mendeleev ordende de elementen in zijn periodiek systeem door een combinatie van chemische eigenschappen en toenemend atoomgewicht. Maar er waren uitzonderingen op dit toenemend atoomgewicht en het gewicht nam niet systematisch toe in het gehele periodiek systeem.

Dus massa niet betrouwbaar als fysische eigenschap.

Moseley ontdekte dat elk element dat door röntgenstraling werd bestraald, terug een röntgenstraling uitzendt met vaste golflengtes. Dit fenomeen noemt röntgenfluorescentie.

Het relevante hieraan was dat **golflengte** van de uitgezonden **röntgenstraling verandert in functie** van het **atoomnummer**. Dit staat bekend als de **wet van Moseley**.

Aan de hand van Bohr's nieuwe theorie (zie verder) werd dit atoomnummer geïnterpreteerd als de lading van de atoomkern.

Dus het periodiek systeem der elementen van Mendeleev stelde een periodiciteit van chemische eigenschappen voor als functie van de kernlading (=aantal elektronen).

### 1.4.4 Het probleem van de isotopen en de ontdekking van het neutron

Het gevonden verband tussen het atoomnummer en de nucleaire lading leek niet te kloppen met de massa's van de atomen.

In 1920 ontdekte men dat de nucleaire lading voortgebracht werd door één atomair bestandsdeel, de proton. Het waterstofatoom bestaat uit een proton.

Maar de atoommassa van elementen is niet identiek aan het atoomnummer. Erger nog soms daalt de atoommassa als je een atoom opschuift (zie Co en Ni) en vaak is de atoommassa geen veelvoud van de massa van waterstof. Gemiddeld gezien stijgt de atoommassa sneller dan het atoomnummer.

Tegen 1912 was **Thomson** begonnen bundels van positief geladen atomen te analyseren op hun massa/lading verhouding. Door de afbuiging te onderzoeken in magnetische velden.

Bij de analyse van het neon-kation nam hij een dubbele afdruk waar, het verschil in massa/lading verhouding was te klein om dit toe te kunnen wijzen op een dubbel geladen neon-kation. De conclusie was dat er twee verschillende soorten neon-kationen waren, een met relatieve massa 20 en een met relatieve massa 22.

**Aston** bevestigde dit resultaat vond nog veel andere voorbeelden hiervan.

Note: Al deze verschillende '**isotopen**' hadden allemaal een massa die een veelvoud was van de massa van een waterstofatoom.

Atomen moeten dus gezien worden als mengsels van verschillende isotopen.

De atoommassa komt overeen met de gewogen gemiddelde massa van de isotopen.

Maar nu bleef nog steeds het probleem van het verschil tussen atoomnummer (17 voor Cl) en atoommassa (35 en 37 voor Cl).

Rutherford veronderstelde daarom dat de kern van een chlooratoom 35 of 37 protonen en ook 18 of 20 kernelektronen bevat.

Maar dit stuitte op problemen in 1930, toen meer eigenschappen van protonen en elektronen werden ontdekt zoals spin.

In 1932 toonde **Chadwick** aan dat berylliumatomen een nog niet ontdekt deeltje zouden vrijgeven bij blootstelling aan  $\alpha$ -stralen. Dit deeltje is elektrisch neutraal en de massa van dit deeltje was bijna identiek aan die van een proton, genaamd het **neutron**.

Dit deeltje loste alle problemen op.

Tegenwoordig praten over atomen

Allemaal zever

## De raadselachtige eigenschappen van atomen

Deeltjes en golven – macroscopische begrippen om atomen te begrijpen

### 2.1.1 deeltjes

Elektronen discrete deeltjes: niet deelbaar, een positie, een snelheid, een gewicht, hoogstens 1 deeltje op een specifieke plek op hetzelfde tijdstip.

### 2.1.2 velden

Wiskundigen dachten in velden omdat dit wiskundige bewerkingen van krachten op ladingen makkelijker maakte

### 2.1.3 golven

Golf is tegengesteld aan deeltje: geen massa, geen echte plaats, 2 golven kunnen beide door dezelfde plek gaan (interfereren)

### 2.1.4 staande golven

Een staande golf is een golf die niet voortbeweegt, met knopen en buiken. Bijvoorbeeld gitaarsnaar. De frequentie of golflengte kan in tegenstelling tot lopende golven alleen maar discrete groottes aannemen.  $\lambda = 2L/n$  met  $n = 1, 2, 3, \dots$

### 2.1.5 licht als elektromagnetische golf

2 ladingen boven elkaar (1 pos, 1 neg) . lijn ertussen elk punt op die lijn heeft een elektrisch veld dat wijst naar negatieve lading. Als de 2 ladingen wisselen (1 neg, 1 pos) dan zal het elektrische veld ook draaien maar dit gebeurt niet instant maar met de snelheid van het licht.

<https://home.kpn.nl/H.Bruning/applets/emgolf/emgolf.htm>

Atomen en licht hebben onverwachte eigenschappen

### 2.2.1 deeltjes (aka Rutherfords model) kan niet

Want mochten elektronen echt rond de nucleus draaien net als planeten, dan zou dit niet stabiel zijn, want elektronen verliezen constant energie door elektromagnetische straling .

### 2.2.2 Planck en kwanta

Planck vond dat het emissie spectra van de zon volgens Maxwells beschrijving van elektromagnetische golven en thermodynamica principes een steeds toenemende energiedichtheid zou moeten vertonen met afnemende golflengte. Dit kan natuurlijk niet, emissie moet een eindige hoeveelheid zijn... Er moest iets mis zijn.

**Planck** nam aan dat de energieoverdracht van een elektromagnetische golf niet continue is maar in kwanta gebeurde. Ook wel **fotonen** genoemd.

$$\varepsilon = h\nu$$

Met  $\varepsilon$  als de kwantum van energie,  $h$  de Plancks constante en  $\nu$  de frequentie van de radiatie

### 2.2.3 lijnspectrum van atomen

**Balmer** ontdekte dat een gas van waterstofatomen licht van slechts een **paar verschillende golflengten** uitzendt.

**Rydberg** heeft **formule** gevonden om de golflengte of fotonenergie te vinden van het **waterstof emissiespectrum**.

Als wit licht door een gas van waterstofatomen gaat dan worden de fotonen met energie of golflengte van de formule van Rydberg opgenomen. De rest van het licht kan er ongehinderd door gaan.

Dus atomen kunnen alleen reageren met licht of straling met een specifieke fotonenergie of golflengte.

### 2.2.4 Franck-Hertz experiment

Een elektronen straal wordt door een gas van kwik gebracht. En **Franck en Hertz** konden ook het emissiespectrum meten van het kwikgas.

Op grafiek 2.12c kun je zien dat als de spanning werd verhoogd dan steeg de stroomsterkte van de elektronenstroom, maar die stroomsterkte kreeg een dip wanneer de spanning veelvoud van 4.9V bereikte.

Bovendien toonden ze aan dat de stroomsterkte daling samenviel met het vrijkomen van ultraviolette straling (golflengte = 254 nm) vanuit het kwikgas. Die specifieke golflengte domineert het emissiespectrum van kwik. En met behulp van de formule van Planck voor de fotonenergie werd aangetoond dat deze straling overeenkomt met fotonenergie van 4.9eV

Franck en Hertz dachten dat dit kwam doordat kwik geïoniseerd werd door het elektron.

Maar **Bohr** dacht dat dat botsingen bij 4,9 V geen ionisatie veroorzaken, maar kwikatomen in een hogere energietoestand brengen, Bij 4,9 V hebben de elektronen net de kinetische energie gewonnen die nodig is om één enkel kwikatoom op te wekken. Door al hun energie bij zo'n botsing te verliezen, kunnen de elektronen niet langer de collectorspanning overwinnen, waardoor de stroom tot nul daalt.

Verklaring: vanaf 4.9V werden kwikatomen in een hogere energietoestand gebracht (**aangeslagen**), kwik keert terug naar **grondtoestand** door het uitzenden van een **foton van 4.9eV**.

## Het Bohr-model van het atoom

### 2.3.1 Deeltjes-golf dualiteit volgens de Broglie

Elektronen in atomen hebben een bepaalde hoeveelheid toestanden waarin ze kunnen voorkomen elk gekarakteriseerd door een specifieke energie.

Elektron kan deeltje zijn: hebben een massa en lading



Elektron kan geen deeltje zijn: De mechanica van Newton en het elektromagnetisme van Maxwell, toegepast op dergelijke deeltjes, leveren geen discrete reeks stabiele elektronenbanen op.

Elektron kan staande golf zijn: discrete staten kan verband hebben met discrete golflengtes van staande golven.

Elektron kan geen staande golf zijn: dat is het tegenovergestelde van Plancks toekenning van deeltjesachtige eigenschappen aan elektromagnetische golven.

**De Broglie** stelde **formule** voor dat een golflengte  $\lambda$  kon worden gekoppeld aan een deeltje dat beweegt met momentum  $p = m \cdot v$  en met  $h$  de Plancks constante.

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$$

Dus hoe groter de impuls van eender welk voorwerp hoe kleiner de golflengte, bij macroscopische voorwerpen zal de golflengte verwaarloosbaar klein zijn dus in het echte leven heeft het niet zo een impact.

Note: de golfachtige eigenschap die de Broglie associeert met deeltjes  $\neq$  een echte fysieke verstoring in verband met een bewegend elektron, zoals een op-en-neergaande beweging langs zijn pad. Verwijst naar een onderliggende eigenschap van elektronenbeweging, die helpt bij het beschrijven van het golfgedrag van elektronen.

### 2.3.2 energie van elektron staten in waterstof atoom

**Bohr** nam aan dat er alleen **stabiele elektronen** banen bestaan onder **specifieke omstandigheden**: coulombkracht even groot als centrifugale kracht van cirkelbeweging, elektron vormt staande golf rond kern waarvan lengte een veelvoud van is van de golflengte van die staande golf.

Als die 2 voorwaarden worden gecombineerd dan krijg je **formule** voor de **energie** van een specifieke **elektronstaat** in functie van een **kwantum getal**  $n$ .

### 2.3.3 Bohr straal

Uit de formule voor de energie van een specifieke elektronstaat in functie van een kwantum getal  $n$  kun je de formule voor de straal van een specifieke elektronstaat in functie van een kwantum getal  $n$  bekomen.

$a_0 =$  **Bohr straal** = straal van een elektronenbaan voor een elektron van waterstof met laagst mogelijke energietoestand.

### 2.3.4 lijnspectrum uitgelegd

Volgens **Bohr** gaat de excitatie of relaxatie van atomen altijd gepaard met **overgangen** tussen **twee stabiele atoomtoestanden**.

Komt overeen met bepaalde energie

Energie komt overeen met bepaald **licht**

### 2.3.5 Inconsistenties en beperkingen van het Bohr-model

Bohr-model van waterstofatoom = eerste beschrijving van atoomsysteem waarmee correcte voorspellingen van atomeigenschappen kon worden gedaan.

Maar er waren paar problemen:

Intern inconsistent: Bohr model introduceerde elektron als golf, toch worden de elektronen gelimiteerd door vaste banen. Tegenstrijdig met gedelokaliseerde aard van golven.

Gelimiteerd tot 1 elektron systemen: het lijnspectrum van atomen met meerdere elektronen kon niet worden verklaard.

Overgangssnelheid tussen toestanden: met het Bohr model kan je geen overgangssnelheden berekenen, je kan de sterke en de zwakke transitie niet van elkaar onderscheiden.

Fijne structuur van emissielijnen: emissielijnen bestaan niet uit één enkele lijn, maar een structuur van lijnen, die werden beïnvloedt door een eventueel magnetisch veld.

Model Bohr  $\neq$  definitieve antwoord hoe atomaire eigenschappen begrepen moeten worden, en wat de chemische eigenschappen van de elementen zijn.

15 jaar later werd dit model vervangen door kwantummechanische beschrijving van atomen, geformuleerd door Schrödinger en Heisenberg.

## Golfmechanica en het waterstofatoom

### Golfmechanica - de Schrödinger vergelijking

#### 3.2.1 wiskunde achter staande golven

Cursus gaat over atomen en moleculen en niet kwantum mechanica .

Cursus zal zich dus richten op de centrale relatie van de golfmechanica (de Schrödinger vergelijking) af te leiden aan de hand van de analogie tussen elektronen en staande golven.

Staan golf wordt beschreven door een amplitude die verandert in functie van plaats en ook in functie van de tijd. De vergelijking van staande golven bevat 2 delen het ruimtelijk profiel  $A_x(x)$  en het oscillerend deel  $A_t(t)$ .

Hetgeen dat staande golven in verschillende instrumenten verschillend maakt is  $A_x(x)$ .

Om een meer algemeen voorschrift te verkrijgen om dergelijke ruimtelijke profielen te verkrijgen, beschouwt men de tweede afgeleide van het ruimtelijk profiel  $A_x(x)$  naar  $x$ . Dit geeft een differentiaalvergelijking.

1D win je weinig bij het overstappen naar differentiaalvergelijking.

In 2D of 3D win je wel veel omdat staande golven niet de eenvoudige sinus vorm hebben.

#### 3.2.2 golfvergelijking

De differentiaalvergelijking kan elektronen beschrijven als we het verband tussen de golflengte en het impuls van een elektron (formule van de Broglie) toevoegen. ( $A_x(x)$  verandert naar  $\psi(x)$ ).

En men introduceert  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$  om de uitdrukking te versimpelen.

We voegen vergelijking voor de kinetische energie van elektron toe,  $\epsilon_{kin}$

Maar enkel de totale energie  $\varepsilon$  is een constante en daarom wordt  $\varepsilon_{kin}$  vervangen door  $\varepsilon - V(x)$ , met  $V(x)$  de potentiële energie van elektron

We eindigen met bekende Schrödinger vergelijking:

$$-\frac{\hbar}{2m_e} \frac{d^2\psi_x}{dx^2} + V(x)\psi_x = \varepsilon\psi_x$$

$$E_{kin} + E_{pot} = E_{tot}$$

### 3.2.3 de golfvergelijking gebruiken

$\psi(x)$  wordt de golffunctie genoemd.

- 1) Voeg de kinetische energie toe aan de vergelijking. In kwantum fysica wordt de tweede afgeleide van de kinetische energie gebruikt:  $-\frac{\hbar}{2m_e} \left(\frac{d^2}{dx^2}\right)$
- 2) Voeg de  $V(x)$  toe: dit hangt af van situatie op situatie (vb. bij waterstof is het alleen de Coulomb interactie tussen elektron en kern).
- 3) Vindt een golffunctie  $\psi(x)$  die voldoet aan de vergelijking.
- 4) Interpreteer de coëfficiënt  $\varepsilon$  als de energie van een elektron in die bepaalde staat.

Elke  $\psi(x)$  (= eigenstaat) heeft een bijbehorende  $\varepsilon$  (= eigenenergie).

### 3.2.4 van 1D naar 3D

Staande elektrongolven moe je 3D zien.

De kinetische energie wordt opgesplitst in 3 vectoren:  $\varepsilon_{kin} = \varepsilon_{kin,x} + \varepsilon_{kin,y} + \varepsilon_{kin,z}$

In de vergelijking neem je de som van de tweede partieel afgeleide voor elke dimensie.

Als je die som invoegt in de Schrödinger vergelijking bekom je het volgende:

$$-\frac{\hbar}{2m_e} \nabla^2 \psi(r) + V(r)\psi(r) = \varepsilon\psi(r)$$

Met  $\nabla^2$  de korte notatie voor de som van de drie partiele afgeleiden en  $r$  als de plaatsvector  $(x, y, z)$ .

### 3.2.5 Het operatorformalisme

Soms wordt vergelijking korter geschreven door de gecombineerde actie van de tweede afgeleide en de vermenigvuldiging met de potentiële energie samen te voegen tot een term (ook wel **H** genoemd) die invloed heeft op de golffunctie.

$$\mathbf{H}\psi(r) = \varepsilon\psi(r)$$

## Elektron in een doos

### 3.3.1 De Schrödinger vergelijking levert discrete elektronenenergieën op

Om dit vast te stellen beelden we ons een elektron in een gesloten lege doos met breedte  $a$  in.

De potentiële energie van het elektron bedraagt 0:  $V(x) = 0$ .

Elektron kan niet voorbij randen doos ( $x = 0, a$ ), dus golffunctie  $\psi(x)$  wordt 0 aan randen box (lijkt op vereiste staande golf van bv gitaar)

$\psi(x)$  die hieraan voldoen kunnen worden geschreven als sinusfuncties waarbij de sinus nul moet worden bij  $x=a$ .

Nu kun je de totale energie van het elektron  $\varepsilon$  uitrekenen voor verschillende  $n$  (kwantum getal).

Experimenteel was er al aangetoond dat elektronen zich alleen in discrete energietoestanden kunnen bevinden, nu is dit bevestigd bij een elektron in een doos.

### 3.3.2 Energieniveauspectra

Alle mogelijke energietoestanden  $\varepsilon$  voor een bepaald kwantum systeem noemt men het energieniveauspectra. Vaak voorgesteld door een serie van horizontale lijnen langs een  $y$ -as geplaatst.

Een elektron bevindt zich altijd op een specifieke lijn (bv.  $n=2$ ) en kan verplaatsen naar een hogere of lagere energieniveau als een foton met een specifieke energie in aanraking komt met het elektron.

Als je het energieniveauspectra combineert met de elektronenbezetting kun je de absorptie en emissie spectrum van een bepaald elektronen systeem voorspellen.

### 3.3.3 De insluitingsenergie

Als  $n=1$  kunnen we de laagste energieniveau  $\varepsilon_1$  bepalen van een elektron in een doos. Dit is nooit 0 dus een elektron is nooit in rust als het opgesloten is.

Als de doos kleiner wordt dan zal het energieniveau van de elektron stijgen. Het kost namelijk energie om de doos te verkleinen.

De energie om een voorwerp in een gesloten ruimte te bewaren wordt de insluitingsenergie genoemd en zal stijgen als deze ruimte kleiner wordt.

### 3.3.4 De elektron in een doos golffuncties

Golffuncties met hogere energieniveaus  $\varepsilon$  hebben meer knopen in hun functie.

## Betekenis achter de golffunctie

### 3.4.1 De waarschijnlijkheid interpretatie van de golffunctie

Als een elektron inderdaad te zien is als een staande golf, wat vertelt het profiel van de staande golf  $\psi(x)$  ons dan?

Het elektron in een doos probleem gaf ons al een vermoede waar de golffunctie voor staat: we zetten  $\psi(x) = 0$  overal waar de elektron zich niet kan bevinden.

Optie 1:  $\psi(x)$  geeft de kans om een elektron op een bepaalde positie  $x$  te vinden.

Probleem: negatieve kans?

Oplossing: kwadrateer  $\psi(x)$

Probleem: kans op elektron op bepaalde positie  $x = 0$

Oplossing: kans op elektron in bepaald interval

$$P(x) = \psi(x)^2$$

### 3.4.2 Genormaliseerde golffuncties

Als golffunctie  $\psi(x)$  voldoet aan Schrödingervergelijking, dan zal ook  $2\psi(x)$  voldoen. Geen probleem bij golffunctie.

Maar wel een probleem bij  $P(x)$ . integraal van  $P(x)$  over volledig bereik van elektron moet 1 zijn. Dit zal maar bij één  $\psi(x)$  gelden. Deze  $\psi(x)$  noemt men een genormaliseerde golffunctie.

### 3.4.3 De energie van een golffunctie bekomen

Vaak wordt er gerekend met benaderingen en wordt niet altijd de volledige Schrödingervergelijking opgelost.

## Waterstofatoom

### 3.5.1 Schrödingervergelijking

Waterstofatoom bestaat uit 1 proton en 1 elektron. Omdat de proton veel zwaarder is dan de elektron zullen we  $\epsilon_{kin}$  van proton gelijk stellen aan nul.

We moeten alleen rekening houden met  $\epsilon_{kin}$  van elektron en de potentiële energie tussen elektron en proton:  $V(r) = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0|r|}$  volgens wet van Coulomb

Hiermee rekening houdend kun je de Schrödingervergelijking herschrijven:

$$-\left(\frac{\hbar}{2m_e}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0|r|}\right)\psi(r) = \epsilon\psi(r)$$

### 3.5.2 waterstofatomen golffuncties

Golffuncties zijn niet in functie van  $(x, y, z)$  maar in functie van  $(r, \theta, \varphi)$ .

$r$  = afstand tussen kern en elektron

$\theta$  = polaire hoek (bepaald hoogte)

$\varphi$  = azimutale hoek (bepaald breedte)

Enkel golffuncties  $\psi(r)$  die voldoen aan bepaalde voorwaarden zijn aanvaardbare staande-golf oplossingen:

- 1) Golffunctie en zijn afgeleide zijn continue functies van positie. Dit garandeert dat  $\epsilon_{kin}$  soepel varieert. 1 uitzondering: als  $r = 0$  dan  $V(r) = \infty$
- 2) Golffunctie heeft HA in nul in als  $r = \infty$ .
- 3) Golffunctie is periodisch in  $\theta$ , met andere woorden  $\theta + 2\pi$  moet zelfde waarde geven als  $\theta$ .
- 4) Golffunctie is periodisch in  $\varphi$ , met andere woorden  $\varphi + 2\pi$  moet zelfde waarde geven als  $\varphi$ .

De grenscondities van  $r, \theta, \varphi$  leveren drie kwantumgetallen op:  $n, l, m_l$ . Deze kwantumgetallen kunnen niet zo maar elke waarde aannemen:

Kwantum getal	Naam	Toegelaten waardes
$n$	Hoofdkwantumgetal	1, 2, 3, ...
$l$	Nevenkwantumgetal	0, 1, ..., $n - 1$
$m_l$	Magnetisch kwantumgetal	$-l, -l + 1, \dots, l - 1, l$

Elke golffunctie kan worden geschreven als een product van een deel dat afhangt van  $r$  en een deel dat afhangt van  $\theta$  en  $\varphi$ :  $\psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) * Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)$ .

$R_{n,l}(r)$  = **radiale golf functie** (hangt af van 2 kwantumgetallen)

$Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)$  = **hoekgolf functie** (hangt af van 2 kwantumgetallen)

Orbitaal = golf functie die afhangt van een bepaalde reeks kwantumgetallen.

Staan-de-golf profielen van een deeltje-golf interactie met een centraal, puntig object = Orbitaal  $\neq$  baan = deeltjesachtige beweging rond een aantrekkend centrum

Alle toestanden die zelfde kwantumgetal  $n$  hebben vormen een schil.

### 3.5.3 Energie level spectrum

Alhoewel complexiteit van 3D golf functies die afhangen van drie kwantumgetallen, is het energie level spectrum van waterstof simpel;

De Schrödingervergelijking levert namelijk precies dezelfde relatie op tussen energie en het kwantumnummer  $n$  als bij Bohrs naïeve implementatie van het staan-de-golf concept.

In tegenstelling tot Bohr's analyse staat  $n$  voor het hoofdkwantumgetal, dat verwant is met de radiale golf functie en niet met een enkele rondreis van elektron in een baan.

Elke toestanden met zelfde kwantumgetal  $n$  hebben dezelfde energie.

Ontaarde toestand = verschillende golf functies, eigenstates,  $\psi(x)$  met dezelfde energie, eigenenergy (bv. 2s en 2p)

Degeneracy of a given energy level = het totaal aantal verschillende golf functies, eigenstates,  $\psi(x)$  en met dezelfde energie, eigenenergy.

### 3.5.4 De radiale golf functie $R_{n,l}(r)$

De radiale golf functie  $R_{n,l}(r)$  hangt af van het hoofdkwantumgetal  $n$  en het nevenkwantumgetal  $l$ .

Verassend is dat alle radiale golf functies  $R_{n,l}(r)$  verspreid zijn in de ruimte, zoals verwacht van staan-de-golf maar niet van een elektron op een vaste afstand  $r$  van kern.

$R_{n,l}(r)$  staat voor de kans dat elektron zich op bepaalde afstand  $r$  van kern bevindt.

Verschillende observaties kunnen worden gemaakt:

- 1) Lengte-eenheid om radiale golf functie uit te drukken is  $\frac{a_0}{Z}$ , met  $a_0$  de Bohr straal en met  $Z$  het atoomnummer. In de plaats van 1 straal van een stabiele elektronenbaan is  $a_0$  de "grootte" van de plek waar een elektron zich kan bevinden in waterstofatoom en wordt dit geschaald door  $\frac{1}{Z}$ . Als kern zwaarder wordt dan zal  $Z$  stijgen en zal de uitsmering van de golf functie verkleinen.
- 2) Hoger hoofdkwantumgetal  $n$  = golf functie bevindt zich verder van kern.  $\frac{a_0 n}{Z}$  zou moeten gezien worden als een maat voor de orbitale uitbreiding.
- 3) Voor een gegeven nevenkwantumgetal  $l$ : voor elke extra schil (als  $n$  stijgt), extra knoop in radiale golf functie  $R_{n,l}(r)$ .
- 4) p- en d-toestanden hebben een nul kans in  $r=0$ , s-toestanden hebben een niet nul kans. (een elektron in s-toestand kan zich dus in kern bevinden)

Je kunt de kans  $P_{n,l}(r)$  dat een elektron zich in een bepaalde bolschil bevindt berekenen met:

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

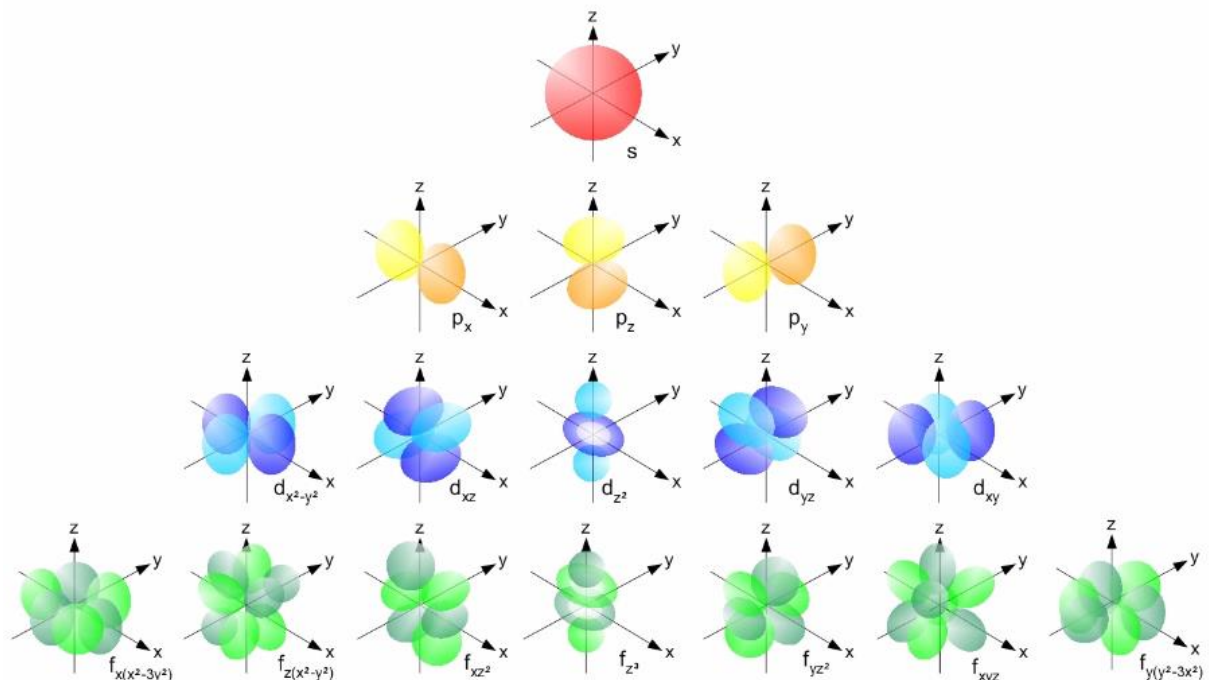
### 3.5.5 De hoek golf functie $Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)$

De hoek golf functie  $Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)$  hangt af van het nevenkwantumgetal  $l$  en het magnetisch kwantumgetal  $m_l$ .

Geeft weer in welke richting elektronen zich kunnen bevinden.

Verschillende observaties kunnen worden gemaakt:

- 1) Als nevenkwantumgetal  $l$  stijgt, krijgt hoek golf functie  $Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)$  meer knoopvlakken. In combinatie met aantal knopen in radiale golf functie  $R_{n,l}(r)$  kan worden besloten dat alle orbitalen in bepaalde schil evenveel knooppunt vlakken hebben, ofwel alleen bepaald door radiale golf functie (3s), ofwel door radiale golf functie  $Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)$  (3d), of beide (3p).
- 2) De hoek golf functie  $Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)$  is alleen afhankelijk van hoeken en niet van atoomkenmerken zoals  $Z$  of  $a_0$ . Deze golf functie is dus onafhankelijk van bestudeerde element of huidige schil. Daarom worden deze hoek golf functies ook wel sferische harmonischen genoemd. Daarom kunnen we spreken van een s-orbitaal en een p-orbitaal en 5 d-orbitalen die zien er altijd hetzelfde uit ongeacht atoomnummer.
- 3) De 1 s-orbitaal is een bol.
- 4) De 3 p-orbitalen bestaan uit 2 lobben georiënteerd volgens x-as ( $p_x$ ), y-as ( $p_y$ ) of z-as ( $p_z$ ) naargelang het angulair functiegedeelte, 2 lobben gescheiden door nodaal vlak door de kern en loodrecht op as.
- 5) De 5 d-orbitalen zijn iets complexer, ze bezitten vier lobben, de lobben van  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  en  $d_{xz}$  orbitalen zijn tussen de assen van hun orbitaalnotatie, de lobben van het  $d_{x^2-y^2}$ -orbitaal zijn richting de x-as en de y-as, het  $d_{z^2}$ -orbitaal heeft twee lobben langs de z-as en een ringvormige lob in het xy-vlak



## Voorstelling van een echt waterstofatoom

De echte orbitaal is de vermenigvuldiging van de hoek golffunctie  $Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)$  en de radiale golffunctie  $R_{n,l}(r)$ .

De sferische harmonische  $Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)$  levert de schalingsfactoren op voor de radiale golffunctie  $R_{n,l}(r)$  in verschillende richtingen.

### Oude cursustekst

#### 5.5.4 Visuele voorstelling van orbitalen.

- 1) grensoppervlakken: vb. 90% van de totale elektronenwaarschijnlijkheid is ingesloten.
- 2) Elektrondensiteitsplot: de zwarting of stippendichtheid is rechtevenredig met de waarde van  $\psi^2$  in het volumesegment.
- 3) Waarschijnlijkheidscontouren: vb. 99% en 50% van de totale elektronenwaarschijnlijkheid wordt ingesloten.

#### 5.5.5 Vorm en oriëntatie van de orbitalen

s-orbitalen: bolsymmetrisch, volume neemt toe  $\Leftrightarrow$  n stijgt, 2s- en 3s- orbitaal bevatten nodale oppervlakken.

p-orbitalen: 2 lobben georiënteerd volgens x-as, y-as of z-as naargelang het angulair functiegedeelte, 2 lobben gescheiden door nodaal vlak door de kern en loodrecht op as, 3p-orbitalen zijn groter en hebben ook een inwendig nodaal vlak in elke lob.

d-orbitalen: er zijn er 5, bezitten vier lobben, de lobben van dxy- dxz- en dyz-orbitalen zijn tussen de assen van hun orbitaalnotatie, de lobben van het  $dx^2y^2$ -orbitaal zijn richting de x- en y-as, het  $dz^2$ -orbitaal heeft twee lobben langs de z-as en een ringvormige lob in het xy-vlak.

#### 5.5.6 Het H-atoom

Grondtoestand:  $n=1$

Aangeslagen toestand:  $n>1$

Elektron vrij van kern:  $n=\infty$

Als h-atoom zich bevindt buiten extern magneetveld: alle orbitalen met zelfde  $n$  hebben zelfde energie, deze orbitalen vormen een ontaarde toestand.

Als h-atoom zich bevindt in extern magneetveld: ontaarding opgehoften volgens magnetisch kwantumgetal  $m_l$ .

## Atomen met meerdere elektronen

### Periodieke eigenschappen van de elementen

#### 4.1.1 Ionisatie energie $I_A$

Ionisatie is het proces waarbij een elektron wordt gescheiden van een atoom, die dan een kation wordt.

De ionisatie energie  $I_A$  van een atoom is de energie die nodig is om dit atoom te ioniseren.



In het periodiek systeem stijgt de ionisatie energie in dezelfde periode van links naar rechts, en daalt de ionisatie energie terug als je een periode zakt.

Bij de eerste ionisatie hebben edelgassen de grootste ionisatie energie.

De tweede ionisatie heeft meer energie nodig dan de eerste, de alkalimetalen hebben de grootste tweede ionisatie energie.

Dus ionisatie energie heeft niet echt te maken met het atoomnummer  $Z$ , maar eerder met het aantal elektronen.

#### 4.1.2 Elektronen affiniteit

De elektronen affiniteit is de energie die je wint  $E_{ea,A}$  als je een extra elektron toevoegt aan een atoom, die dan een anion wordt.

$E_{ea,A}$  kan in tegenstelling tot  $I_A$  ook negatief zijn.

De halogenen hebben de grootste elektronen affiniteit en edelgassen hebben de meest negatieve

#### 4.1.3 Röntgenfluorescentie

Atomen hebben een specifiek emissiespectrum.

Wanneer het atoomnummer  $Z$  stijgt, verplaatst het emissiespectrum zich van Uv-licht naar Röntgen straling. Dit had Moseley ook al ontdekt.

Volgens **Moseley** was de limiet voor energie die een foton kon bezitten de **K-grens** =  $(\epsilon_{vac} \rightarrow \epsilon_{1s})$ .

De K-grens stijgt evenredig met het atoomnummer in het kwadraat, in tegenstelling tot de ionisatie energie of de elektronen affiniteit.

Dus een **theorie** voor **elektronenstructuur** van elementen moet rekening houden met de terugkerende eigenschappen van de elementen, zoals de **ionisatie energie** of de **elektronen affiniteit**, maar ook met niet-terugkerende eigenschappen, zoals de **K-grens** energie

### Kwantum systemen met meerdere elektronen

#### 4.2.1 Twee elektronen in een box

Om te kunnen begrijpen hoe staande-golven werken met twee elektronen keren we terug naar de box. Deze keer met twee elektronen.

Dit doen we door kinetische energie term van beide elektronen en de potentiële energie tussen de twee elektronen toe te voegen aan de vergelijking.

We merken op dat golffuncties  $\Psi(x_1, x_2)$  die voldoen aan deze golfvergelijking afhangen van de coördinaten van beide elektronen en de eigenenergie zal de totale energie bedragen van de twee elektronen. Om dit te benadrukken is het teken van de golffunctie veranderd in de hoofdletter  $\Psi$  met twee coördinaten  $(x_1, x_2)$ .

De potentiële energie tussen de twee elektronen levert problemen op, daarom worden er benaderingen gebruikt voor oplossingen van  $\Psi(x_1, x_2)$  en voor oplossingen van de energie  $E$ .

Deze benaderingen houden in dat de Schrödinger vergelijking zo wordt opgebouwd dat de interactie term tussen de twee elektronen wordt weggelaten, dit noemt men de **onafhankelijke elektronenbenadering**.

#### 4.2.2 De twee elektronen in een box eigenstates en eigenenergieën

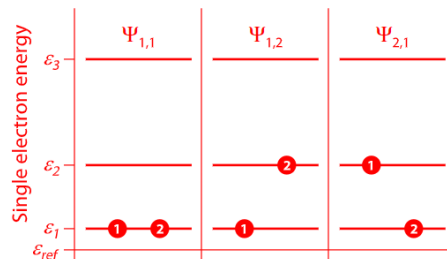
Als we kijken naar de eigenstates en eigenenergieën van één elektron in een box, kunnen we de genormaliseerde golffuncties herschrijven als:

$$\Psi_{n,m}(x_1, x_2) = \frac{2}{a} \sin\left(\frac{n\pi}{a} x_1\right) \sin\left(\frac{m\pi}{a} x_2\right)$$

Met  $n$  en  $m$  kwantumgetallen.

En de eigenenergie  $E_{n,m}$  kan worden geschreven in functie van dezelfde twee kwantumgetallen:

$$E_{n,m} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} (n^2 + m^2)$$



**Figure 4.6:** Representation of many-electron states by distributing electrons over single-electron energy levels, as exemplified for the ground state  $\Psi_{1,1}$  and the two degenerate first excited states  $\Psi_{1,2}$  and  $\Psi_{2,1}$  of the two-electron-in-a-box system. Note that the electron have been explicitly labeled.

$\Psi_{1,1}$  representeert de grondstaat, terwijl  $\Psi_{2,1}$  en  $\Psi_{1,2}$  twee ontaarde geëxciteerde toestanden levert.

Met merkt op dat  $\Psi_{1,1}$  geen nodale vlakken heeft, terwijl  $\Psi_{2,1}$  en  $\Psi_{1,2}$  elk een nodaal vlak hebben.

#### Het helium atoom

##### 4.3.1 Het helium atoom in de onafhankelijke elektronen benadering

Helium bezit een kern met lading +2 en twee elektronen, in het totaal zijn er vijf verschillende interacties tussen de twee elektronen en de kern waarmee rekening moet worden gehouden.

Maar opnieuw maakt de elektron-elektron interactie het onmogelijk om analytische oplossingen te vinden voor de Schrödinger vergelijking, daarom negeren we opnieuw deze interactie.

Hierdoor kunnen we de Schrödinger vergelijking in functie van de golffunctie  $\Psi(r_1, r_2)$  opsplitsen in twee vergelijkingen, een vergelijking per elektron in functie van de golffuncties  $\psi(r_1)$  en  $\varphi(r_2)$ . De twee bekomen vergelijkingen zijn precies hetzelfde als de vergelijking bekomen bij waterstof, maar dan voor  $Z = 2$ .

Dus beide eigenstates  $\psi(r_1)$  en  $\varphi(r_2)$  zullen waterstofachtige golffuncties met respectievelijk de kwantumgetallen  $n_1, l_1, m_{l,1}$  en  $n_2, l_2, m_{l,2}$  voortbrengen.

Waarbij het hoofdkwantumgetal  $n_1, n_2$  de corresponderende elektronische energie  $\varepsilon_1, \varepsilon_2$  bepaald.

De grondstaat van Helium wordt bekomen door het product van twee 1s orbitalen:

$$\Psi_{1s,1s}(r_1, r_2) = \psi_{1s}(r_1) * \psi_{1s}(r_2)$$

##### 4.3.2 Weergave van elektronenconcentraties

Vaak wordt een beknopte notatie gebruikt waarbij het aantal elektronen dat een bepaalde één-elektron-toestand bezet, wordt aangegeven als superscript.

Dit toegepast op Helium geeft:

$$\Psi_{1s,1s} \sim 1s^2$$

$$\Psi_{1s,2s} \sim 1s2s$$

## Eigenschappen van elektronen

### 4.4.1 Beperkingen van de onafhankelijke elektronbenadering

Binnen de onafhankelijke elektronbenadering worden veel-elektronentoestanden verkregen door elk elektron in een atoom toe te wijzen aan een enkele elektronentoestand.

Als we deze toestandsvullende benadering toepassen bij Lithium, Beryllium of Boor dan zou de grondtoestand  $\Psi_0$  van deze atomen bekomen worden door 3, 4 of 5 elektronen toe te voegen aan 1s:

$$\Psi_{0,Li} \sim 1s^3$$

$$\Psi_{0,Be} \sim 1s^4$$

$$\Psi_{0,B} \sim 1s^5$$

Aangezien de energie van het niveau 1s evenredig is met  $-Z^2$ , zou dit ervoor zorgen hoe groter het atoomnummer  $Z$  hoe stabiel de elektronen. Dit komt in **overeenstemming** met de **K-grens** die evenredig steeg met  $Z^2$ .

Maar dit komt **niet overeen** met de **ionisatie energie** of de **affiniteit energie**.

Dus dit kan niet correct zijn, onze kennis over meer-elektronen staten is incompleet.

Vooraleer we de elektronische structuur voorbij Helium kunnen begrijpen, moeten we eerst elektronen beter begrijpen.

### 4.4.2 Elektronen zijn niet te onderscheiden - het principe van Pauli

We gingen er tot nu toe altijd van uit dat elektronen te onderscheiden zijn van elkaar, dit is niet zo.

Wat een bepaalde elektronenstaat karakteriseert is het aantal elektronen op elk niveau.

Bijvoorbeeld de 1s2s staat wordt gekarakteriseerd door één atoom in 1s niveau en één atoom in 2s niveau.

Maar de Schrödinger vergelijking van het Helium atoom maakte gebruik van de coördinaten  $r_1$  en  $r_2$  van elektron 1 en elektron 2, net zoals de eigenstaat  $\Psi(r_1, r_2)$ .

Hoe kan dit nu?

Wel, elektronenlabels zijn nodig om een Schrödinger vergelijking op te schrijven en om golffuncties weer te geven. Maar enkel **golffuncties** die **onafhankelijk** zijn van de **labeling** van de **elektronen** zijn fysisch en chemisch **relevant**.

Dus het verwisselen van het label van de elektronen mag geen invloed hebben op de probabiliteitsfunctie  $P$  van de elektronen. Wat gelijk is aan de golffunctie in het kwadraat.

Dus acceptabele golffuncties behouden oftewel hetzelfde teken als twee labels van elektronen worden verwisseld (symmetrisch) of veranderen van teken (antisymmetrisch):

$$\Psi(r_1, r_2) = \Psi(r_2, r_1)$$

$$\Psi(r_1, r_2) = -\Psi(r_2, r_1)$$

De grondtoestand van Li, Be en B bestond enkel uit symmetrische eigenstaten, dus deze toestanden kunnen niet als chemisch irrelevant worden beschouwd.

Dit probleem werd opgelost toen **Pauli** hypotiseerde dat ononderscheidbaarheid strengere voorwaarden heeft dan symmetrisch of antisymmetrisch. Hij dacht dat alleen elektron eigenstaten kunnen bestaan die **antisymmetrisch** zijn in werkelijkheid kunnen voorkomen. Dit is het Pauli principe.

Maar dit riep de vraag op hoe de grondtoestand elektronenconfiguratie van He  $1s^2$  kan zijn. Dit is namelijk symmetrisch in de elektronen labeling.

#### 4.4.3 Spin als extra elektroneneigenschap

We weten al dat elektronen worden gekarakteriseerd door een massa, een lading en een ruimtelijk profiel.

Maar **Stern** en **Gerlach** ontdekten in 1922 dat elektronen zich gedragen als staafmagneten. Maar in tegenstelling tot macroscopische staafmagneten kunnen elektronen hun noordpool slechts op twee manieren op een magnetisch veld richten, **parallel** of **anti-parallel**.

Later werd ontdekt dat ook protonen en neutronen deze magnetische eigenschap hebben, dit werd de **spin** genoemd.

Omdat de elektronen spin maar twee waarden kan aannemen, moeten we deze expliciet vermelden.

Neem bijvoorbeeld de grondtoestand van waterstof, deze toestand kan beschreven worden met een unieke golffunctie, maar het elektron kan zich op twee manieren in dit orbitaal bevinden (één met spin up aangeduid met  $\uparrow$  of  $\alpha$  en één met spin down aangeduid met  $\downarrow$  of  $\beta$ ):

$$\Psi_{1s,\uparrow} = \Psi_{1s}(x)\alpha$$

$$\Psi_{1s,\downarrow} = \Psi_{1s}(x)\beta$$

$\alpha$  en  $\beta$  moet je zien als symbolen die de spin van het elektron aanduiden en de Schrödinger vergelijking is onafhankelijk van de spin van de elektronen.

#### 4.4.4 Spin paring

Terwijl **golffuncties** en **eigenenergieën niet afhangen** van de **spin** van de elektronen, is de spin wel belangrijk wanneer de labels worden verwisseld van elektronen.

**Table 4.1:** Listing of possible ground state configurations for the He atom, by combining the assignation of the two electrons to one-electron orbitals and spin states.

	State electron 1	State electron 2	two-electron state
1	$\Psi_{1s,\uparrow}$	$\Psi_{1s,\uparrow}$	$\Psi_{1s}(x_1)\Psi_{1s}(x_2)\alpha_1\alpha_2$
2	$\Psi_{1s,\uparrow}$	$\Psi_{1s,\downarrow}$	$\Psi_{1s}(x_1)\Psi_{1s}(x_2)\alpha_1\beta_2$
3	$\Psi_{1s,\downarrow}$	$\Psi_{1s,\uparrow}$	$\Psi_{1s}(x_1)\Psi_{1s}(x_2)\beta_1\alpha_2$
4	$\Psi_{1s,\downarrow}$	$\Psi_{1s,\downarrow}$	$\Psi_{1s}(x_1)\Psi_{1s}(x_2)\beta_1\beta_2$

In die tabel kun je zien dat situatie 1 en 4 symmetrisch zijn en dus geen chemische relevantie hebben volgens Pauli.

Situatie 2 en 3 zijn niet symmetrisch en ook niet antisymmetrisch.

Maar als situatie 2 en 3 worden afgetrokken van elkaar bekomen we een antisymmetrische combinatie:

$$\Psi_{1s,1s} = \Psi_{1s}(x_1)\Psi_{1s}(x_2)(\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2)$$

Dit is een super belangrijke resultaat. De relatie laat zien hoe twee niet te onderscheiden elektronen toch dezelfde baan kunnen bezetten door de anti-parallelle afstemming van hun spins.

Omdat spins maar twee mogelijke waarden hebben kan dit niet verwezenlijkt worden door 3 elektronen.

Dus deze spin paring verklaart waarom er twee elektronen in het 1s orbitaal kunnen zijn en niet 3.

## Elektronische configuraties van atomen

### 4.5.1 Orbitaal energieën

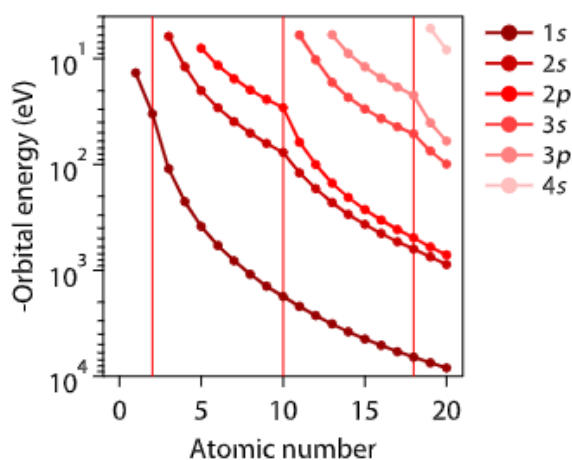
Nu we spin paring hebben vastgesteld, kunnen we makkelijk de elektronenconfiguratie voor elementen noteren.

We weten dat er hoogstens twee elektronen zich in dezelfde orbitaal kunnen bevinden.

Hetgeen we nog niet weten is de volgorde van de orbitalen, waarin ze gevuld worden.

**Het feit dat elektronen in dezelfde schil evenveel energie hebben, klopt niet** in atomen met meerdere elektronen in tegenstelling tot bij waterstof. Dit komt door het **verschil in elektron-elektron interactie in verschillende orbitalen**. Hierdoor komt de volgorde van de energieniveaus van de verschillende sub-schillen niet altijd mooi overeen met het hoofdkwantumgetal  $n$ .

Als de Schrödinger vergelijking nauwkeurig wordt opgelost voor de eerste 20 elementen. Dan kunnen we de referentiewaarden voor de verschillende orbitale energieën bekomen, zie volgende grafiek.



**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.

Er vallen een paar zaken op in bovenstaande grafiek:

- 1) De bindingenergie van de orbitalen neemt toe als het atoomnummer toeneemt
- 2) Na helium, neon en argon worden respectievelijk de K-, L- en M- schil veel stabiel, dit komt doordat het nieuwe elektron in de volgende schil terecht komt en daardoor voor een verminderde Coulomb afstoting zorgt. Dit gebeurt ook (maar dan minder extreem) wanneer de s-subschil wordt voltooid.
- 3) Vanaf  $n = 3$  is de volgorde van de orbitalen anders dan verwacht (eerst wordt hoofdkwantumgetal verhoogt en vervolgens wordt de nevenkwantumgetal verhoogd tot en met  $n-1$ ) en heeft het  $4s$  orbitaal een lagere energie dan het  $3d$  orbitaal

Voor de meeste elementen kunnen de orbitalen worden geordend volgens de  $n + l$  regel: je rangschikt de orbitalen van laagste  $n + l$  waarde naar hoogste  $n + l$  waarde en als deze waarde gelijk is voor twee verschillende orbitalen dan heeft de subschil met de laagste  $n$  waarde de laagste energie. Deze volgorde noemt men de Aufbau reeks.

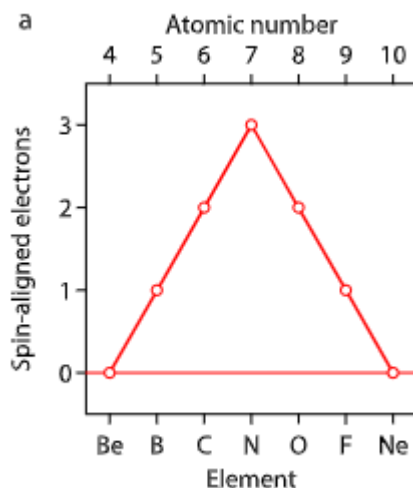
#### 4.5.2 Het Aufbau principe

Met behulp van de ordening van de orbitalen zoals gegeven door de **Aufbau**-reeks, kan de **elektronenconfiguratie** van de elementen worden bepaald aan de hand van de volgende principes:

- 1) Elektronen worden toegewezen aan subschillen in volgorde van toenemende energie. Zo verkrijgen we de elektronische configuratie van de grondtoestand van een bepaald element.
- 2) Het maximale aantal elektronen in elke subschil is  $2(2l + 1)$ , dit is afgeleid uit de ontaardheid van een subschil en de mogelijkheid om twee spin-paar elektronen per niveau te hebben

#### 4.5.3 Hund's regel

Iets wat het Aufbau principe niet duidt is de volgorde waarin de verschillende orbitalen in een specifieke subschil worden gevuld.



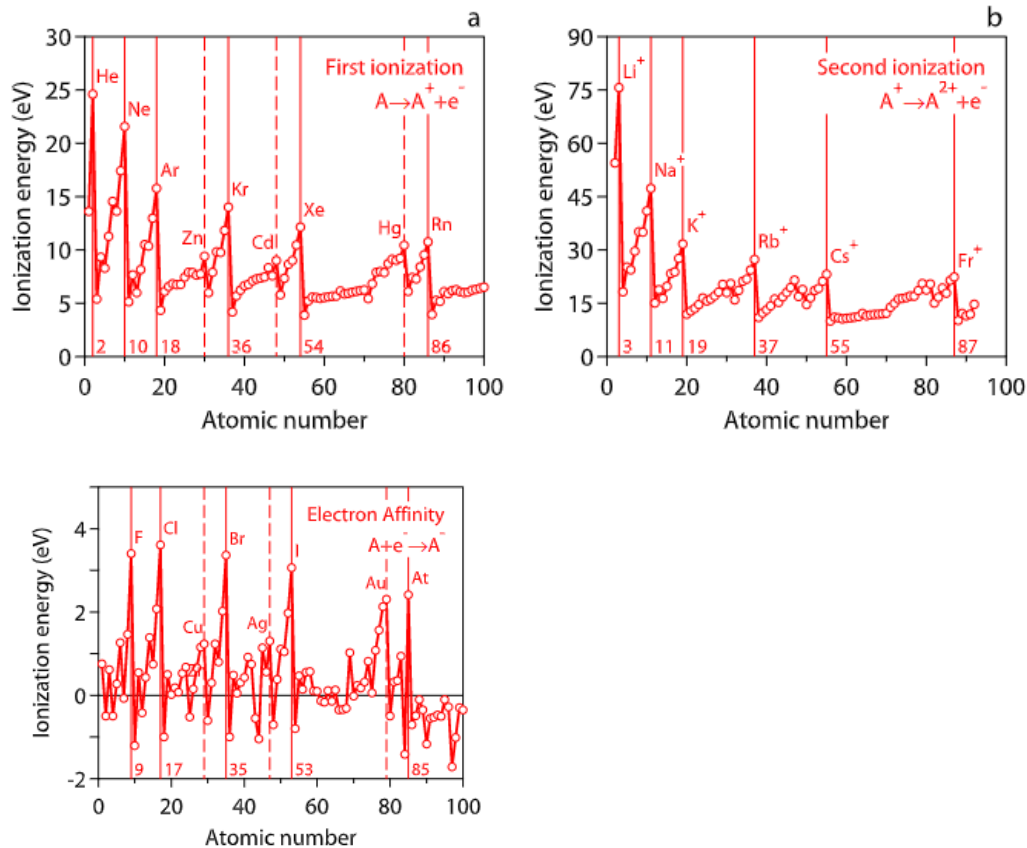
In bovenstaande grafiek kun je zien dat het aantal elektronen met dezelfde spin stijgt tot het zijn maximum bereikt in N en vervolgens weer daalt. Wanneer elektronen spin-gepaard worden tellen deze twee elektronen niet mee en dus daalt het weer na N.

Dit principe vormt de basis van de **regel van Hund**, die stelt dat **ontaarde orbitalen** worden **gevuld** om de **elektronspin** zo goed mogelijk **af te stemmen**.

## Periodieke eigenschappen van de elementen herbekeken

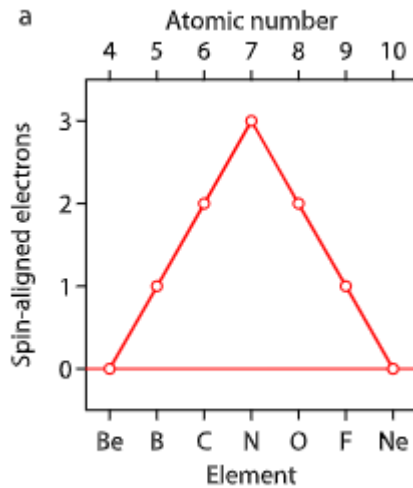
### 4.6.1 Ionisatie energie en elektronen affiniteit

Nu we de elektronische structuur van meer-elektronen atomen beter begrijpen, kunnen we de periodieke eigenschappen van de ionisatie energie en de elektronen affiniteit herbekeken:



- 1) De systematische toename van de eerste en de tweede ionisatie-energie binnen een bepaalde periode weerspiegelt de stabilisatie van orbitalen bij een toenemende kernlading
- 2) Elke periode eindigt met een edelgas, edelgasen bezitten de hoogste ionisatie-energie, omdat het extra elektron van het volgend element (de alkali metalen) zich op een volgende s-schil orbitaal en die hebben een aanzienlijke lagere energie en zijn dus makkelijk te ioniseren.
- 3) De elektronen affiniteit bereikt een maximum bij de halogenen, bij deze elementen kan er nog een elektron worden toegevoegd aan het p-orbitaal. Terwijl de edelgasen hebben een stabiele volle p-orbitaal en een extra elektron moet dus in het volgend s-orbitaal worden gezet.
- 4) Elementen als Be, Mg, en Ca hebben een gevulde s-orbitaal en hebben daarom (maar in mindere mate) ook een lagere elektronenaffiniteit en een hogere ionisatie-energie.
- 5) De elementen rond Zn, Cd en Hg tonen dezelfde trends (maar in mindere mate) als de elementen rond de edelgasen. Dit komt omdat Zn, Cd en Hg een volle d-orbitaal hebben.

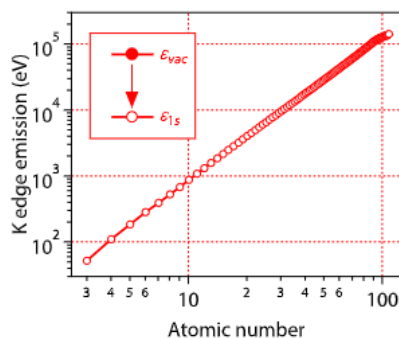
### 4.6.2 Meer vingerafdrukken van het principe van Pauli



De ionisatie energie stijgt van boor tot stikstof en daalt vervolgens een beetje voor zuurstof en stijgt vervolgens verder tot het zijn max bereikt in neon.

Dit weerspiegelt de verminderde stabiliteit van elektronenparen. En subschillen willen niet alleen volledig gevuld zijn maar ook halfgevuuld.

#### 4.6.3 Röntgen-emissielijnen



De K-grens stijgt evenredig met het atoomnummer in het kwadraat, dit valt uit te leggen met de continue daling van de 1s-orbitaal energie.

### Grotere atomen

#### 5.6.2 H-achtige atomen ( $Z > 1$ )

$He^+$  en  $Li^{2+}$  hebben beide maar 1 elektron zoals H, maar hoe hoger  $Z$  hoe dichter de elektronen zich bij de kern van het atoom zullen bevinden.

#### 5.7 Het meer-elektronenatoom

Schrödingergolfvergelijking niet nauwkeurig oplosbaar voor meer-elektronenatoom, benaderingsmethode nodig.

Dit wegens volgende complicaties:

- 1) Elk elektron heeft wisselwerking met elk ander elektron in het atoom. Oplossing: theoretische kernlading  $Z$  verlagen tot effectieve kernlading  $Z_{eff}$ . Door  $Z - \sigma$  te doen,  $\sigma$  is de



afschermingsconstante, positieve lading van kern bereikt niet volledig valentie-elektron want lading wordt afgepakt door elektronen dicht bij kern.

- 2) Elke elektron heeft een spin, bepaald door spinkwantumgetal  $m_s$ .
- 3) Energietoestanden van een meer-elektronenatoom hangen af van  $n$  en  $l$ :  $ns < np < nd < nf$ , dit is zo omdat s-elektron dicht bij de kern aangetroffen kan worden en dus grotere kernlading aanvoelt en lagere energie.

De energie van 1s, 2s en 2p-subniveau's daalt naarmate  $Z$  en  $Z_{eff}$  toeneemt. 2s daalt sneller dan 2p want 2s minder afgeschermd.

## 5.8 Het Aufbau principe

**Aufbau principe** bepaalt hoe elektronen orbitalen zullen opvullen als  $Z$  stijgt.

### 1) Opvullen van een orbitaal

Pauli-verbod bepaalt: in een atoom kunnen 2 elektronen niet dezelfde 4 kwantumgetallen hebben.

### 2) Opvullen van een subniveau

Regel van Hund: in een subniveau met een stel energetisch gedegenererde orbitalen wordt laagste energie bekomen als elektronen zoveel mogelijk zelfde spin hebben en verspreid zijn over verschillende orbitalen.

Dit combineren met Pauli-verbod: als 2 elektronen toch in zelfde orbitaal zitten dan zal de spin tegengesteld zijn.

### 3) Aufbau-orde van de subniveaus

De opvullingsvolgorde van de subniveaus volgens het Aufbau-principe:

- 1) Opvullingsvolgorde volgt waarde van  $n$
- 2) Voor zelfde  $n$ : eerst s, p, d en dan f, door verschillend penetratievermogen: hoe sterker atoom kan doordringen tot kern, hoe sterker verlaging van zijn  $E_{pot}$ .
- 3) Hoe hoger  $n$  hoe kleiner energieverval tussen  $n$ 's, daarom 4s eerst en dan pas 3d opvullen. Door verschil in penetratievermogen.

### 4) Elektronenconfiguraties

Elektronenconfiguraties: worden opgeschreven door de subniveaus in volgorde van opvullen op te schrijven en telkens het aantal aanwezige elektronen als superscript aan te duiden.

Orbitaaldiaagram: alternatieve methode, vooral handig voor valentieschaal.

Een elektronenconfiguratie conform

1. grondtoestand: laagste energiebezetting, Pauli-verbod en regel van Hund.
2. aangeslagen toestand: Pauli-verbod, niet laagste energiebezetting of niet de regel van Hund
3. verboden toestand: niet Pauli-verbod.
4. niet bestaande orbitaal: vb. 1p of 2d

De energievolvergde is niet noodzakelijk dezelfde als de Aufbau-orde van de orbitalen:

1 of 2 elektronen in 3d4s =>  $E_{4s} < E_{3d}$  wegens grotere penetratievermogen 4s

3 of meer elektronen in 3d4s => E4s > E3d want 4s wordt afgeschermd door 3d

Verskil tussen Aufbau en experimenteel correct:

Extra verlaging E<sub>pot</sub> als d of f volledig of voor de helft gevuld is. Vb:

Element	Z	Experimenteel	Aufbau
Cu	29	3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>	3d <sup>9</sup> 4s <sup>2</sup>
Ag	47	4d <sup>10</sup> 5s <sup>1</sup>	4d <sup>9</sup> 5s <sup>2</sup>

Bij ionisatie atoom (elektronen wegnemen) worden elektronen afgenomen van orbitaal met hoogste n, dit is niet perse de laatste orbitaal van Aufbau-orde.

## 5.9 Atoomstraal

Atoom niet scherp begrensd => afmeting afzonderlijk atoom niet te bepalen

Afstand tussen 2 opeenvolgende atoomkernen wel te bepalen:

Metalen: metaalradius = helft afstand tussen 2 metaalatoomkernen in zuiver metaal.

Niet-metalen: covalente radius = helft afstand tussen atoomkernen in diatomische moleculen.

Andere niet-metalen: vb. C in CCl<sub>4</sub>, radius C = verschil C-Cl bindingsafstand en covalente radius Cl.

Als beide metaalradius en covalente radius bepaald kunnen worden dan is covalente radius iets kleiner dan metaalradius. Vb. Be atoom in zuiver metaal > Be in BeF<sub>2</sub>

Periodiek systeem:

- 1) Binnen zelfde periode neemt de radius af van links naar rechts
- 2) Binnen zelfde groep neemt de radius toe van boven naar onder

Want volgens atoommodel Bohr is  $r = \frac{n^2}{Z_{eff}}$ :

- 1) Binnen zelfde periode blijft n gelijk en stijgt  $Z_{eff}$  van links naar rechts
- 2) Binnen zelfde groep neemt n toe en blijft  $Z_{eff}$  ongeveer gelijk van boven naar onder

## 5.10 Nieuwe begrippen

Ionisatie-energie  $E_i$  = energie nodig om in gasfase 1 elektron te verwijderen uit een atoom in grondtoestand.

Ionisatie-enthalpie  $\Delta E_i H$  = enthalpieverandering bij dit proces, hier gaat het om een endotherm proces.

Elektronaffiniteit  $E_{ea1}$  = energie, opgenomen of afgegeven, als een atoom in grondtoestand in gasfase een elektron opneemt.

Elektronenaffiniteitsenthalpie  $\Delta E_{ea1} H$  = enthalpieverandering bij dit proces.

## Chemische binding

### Model 1: Moleculaire orbitaaltheorie

MO-Theorie: molecule = verzameling atoomkernen op bepaalde posities ten opzichte van elkaar.

Binding = elektronen in gelokaliseerde orbitalen (MO's).

MO-theorie = kwantummechanisch

LCAO-methode = benaderingsmethode van de MO-theorie, elke MO is een lineaire combinatie van atoomorbitalen.

$$\Psi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2$$

( $\Psi$  = de golffunctie van de MO, met  $\varphi_1, \varphi_2, \dots$  de golffuncties van de individuele oorspronkelijke AO's en met  $c_1, c_2, \dots$  de respectievelijke gewichtscoefficienten.

### MO-theorie voor $H_2^+$

$H_2^+$  is eenvoudigste molecuul: 2H-kernen en 1 elektron.

LCAO-methode: MO = lineaire combinatie van de 2 H-atoomorbitalen.

$$\sigma_{1s} = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2$$

$$\sigma^*_{1s} = c_1\varphi_1 - c_2\varphi_2$$

Waarschijnlijkheid = golffunctie<sup>2</sup>:

$$(\sigma_{1s})^2 = (c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2)^2 = c_1^2\varphi_1^2 + c_2^2\varphi_2^2 + 2c_1c_2\varphi_1\varphi_2$$

$$(\sigma^*_{1s})^2 = (c_1\varphi_1 - c_2\varphi_2)^2 = c_1^2\varphi_1^2 + c_2^2\varphi_2^2 - 2c_1c_2\varphi_1\varphi_2$$

Deze waarschijnlijkheidsfuncties in een grafiek geeft voor  $(\sigma_{1s})^2$  een verhoogde elektronendichtheid tussen beide H-kernen vergeleken met de situatie voor twee individuele H-kernen afzonderlijk en 1 elektron. Dit wordt een bindend orbitaal genoemd.

Bij  $(\sigma^*_{1s})^2$  is de elektronendichtheid nul in een vlak tussen de twee kernen (nodaal vlak). Dit wordt een anti-bindend orbitaal genoemd.

### MO-theorie voor $H_2$

LCAO-methode opnieuw toepassen.

In de grondtoestand bevinden beide elektronen zich in het bindende  $\sigma_{1s}$ -MO met anti-parallelle spin.

### Algemene combinatiemogelijkheden van AO's

Om te weten of een bepaalde combinatie van AO's mogelijk is, moet je kijken naar het teken van de golffuncties in het interferentie gebied.

Zelfde teken:

Optelling golven => golven in fase, sterke globale moleculaire golf: bindend MO.

Aftrekking golven => golven uit fase, nodaal vlak tussen twee kernen: anti-bindend MO.

Tegengesteld teken:

Aftrekking golven => golven in fase, sterke globale moleculaire golf: bindend MO.

Optelling golven => golven uit fase, nodaal vlak tussen twee kernen: anti-bindend MO.

### MO-theorie voor homonucleaire diatomige moleculen

Op basis van  $H_2$  en  $H_2^+$  zijn er specifieke regels voor constructie MO-diagram voor A<sub>2</sub>-type moleculen:

- 1) AO's moeten vergelijkbare energie bezitten, core gaat niet binden
- 2) Aantal MO's = aantal combinerende AO's
- 3) Combinatie van 2 AO's geeft een bindende MO en een antibindende MO
- 4) In grondtoestand wordt eerst de MO met laagste energie bezet
- 5) Elk MO heeft max 2 elektronen met anti-parallelle spin
- 6) Voor MO's met gelijke energie geldt regel van Hund: zoveel mogelijk ongepaarde elektronen
- 7) Meer elektronen in bindende MO's dan in anti-bindende MO's. bindingsorde = BO

$$BO = \frac{(\text{aantal } e - \text{in bindende MO's}) - (\text{aantal } e - \text{in antibindende MO's})}{2}$$

Hoe groter BO, hoe sterker binding, hoe korter bindingafstand. He<sub>2</sub> bestaat dus niet.

### Magnetisme

Bijkomende moleculaire eigenschap = magnetisme.

Meeste verbindingen geen magnetisme

### Paramagnetisme

De verbinding wordt aangetrokken door een uitwendig magneetveld. Als verbinding 1 of meer ongepaarde elektronen bezit (vb. O<sub>2</sub> en B<sub>2</sub>).

Ferromagnetisme is sterke vorm van paramagnetisme.

### Diamagnetisme

De verbinding wordt afgestoten door een uitwendig magneet veld. Als verbinding geen ongepaarde elektronen bezit (vb. C<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> en F<sub>2</sub>).

### MO-theorie voor heteronucleaire diatomige species

Voor bvb Co, HF, NO, ... kan op analoge manier de gevormde MO's bepaald worden.

Maar hoe groter het energieverval tussen AO's, hoe minder efficiënt de combinatie.

Zie de voorbeelden.

### Model 2: De Lewis theorie

Volgens Lewistheorie ontstaat een enkelvoudige covalente binding tussen twee niet-metaal-atomen door gemeenschappelijk plaatsen van één elektronpaar.

De **drijvende kracht** achter covalente bindingen is het streven naar een **stabiele edelgasconfiguratie**.

Vb. Cl heeft een elektron te weinig voor stabiele edelgasconfiguratie. Dus zal Cl een Cl<sub>2</sub> binding willen maken waarbij de twee Cl atomen een elektronpaar delen. O heeft 2 te weinig => O<sub>2</sub> binding met 2 elektronenparen. N heeft 3 te weinig => N<sub>2</sub> met 3 elektronenparen.

Werkwijze Lewisstructuur opstellen:

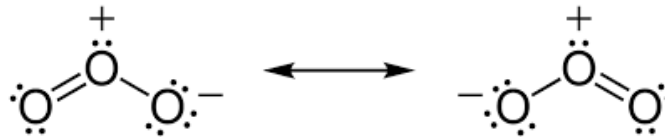
- 1) Bepaal sequentie atomen: molecule van type AB<sub>n</sub> hebben gewoonlijk A centraal, minst elektronegatieve elektron centraal (H en F nooit centraal).
- 2) Bepaal totaal aantal valentie-elektronen (als lading van molecule ±1 is doe ∓1 bij valentie elektron).
- 3) Verbind centraal atoom met enkelvoudige bindingen met omringende atomen.

- 4) Verdeel resterende elektronparen over omringende atomen tot ze allemaal voldoen aan octetregel. Als er nog elektronen overschieten plaats deze dan op centraal atoom.
- 5) Indien na stap 4 centraal atoom nog geen octet heeft, verplaats dan een vrij elektronpaar van een omringend atoom als een extra elektronenpaar tussen dit atoom en centraal atoom (zo ontstaat dubbele binding).
- 6) Bepaal formele lading (FL) van elk atoom. Bij covalente binding 1 elektron per atoom toegekend. Elektron per atoom in bindende toestand vergeleken met normaal aantal valentie elektronen voor dit element.

### Resonantie

Voor moleculen met zowel dubbele bindingen als enkele bindingen naar centraal atoom, kunnen meerdere Lewisstructuren getekend worden met zelfde atoomsequentie.

Bv. O<sub>3</sub> beide structuren geven de werkelijke ozonmolecule niet correct weer. De molecule moet daarom best weergegeven worden met beide structuren samen met resonantiepijl  $\leftrightarrow$  tussen.



Alle O<sub>3</sub>-moleculen zijn identiek en zijn een hybridevorm van beide structuren: een resonantiehybride. In deze resonantiehybride hebben beide resonantievormen gelijk aandeel van 50%.

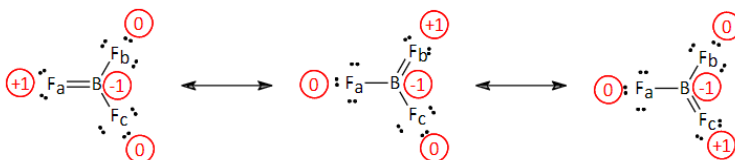
Resonantievormen hebben niet altijd gelijk aandeel (lagere E<sub>pot</sub> = groter aandeel).

Bepalen aandeel verloopt volgens bepaalde criteria:

- 1) Atoomsequentie moet zelfde zijn in alle resonantievormen
- 2) Resonantievormen met FL met hetzelfde teken op 2 naburige atomen verbonden met dubbele of driedubbele binding zijn te verwerpen.
- 3) Resonantievormen met kleinste aantal FL hebben grootste aandeel.
- 4) De verdeling van FL moet conform zijn met elektronennegativiteit van het atoom.

### pπ- pπ- bindingen

In BF<sub>3</sub> is er sprake van een resonantie:



Dit dubbelbindingskarakter van de B-F bindingen kan worden verklaard door het overlappen van de gevulde p-orbitalen van F met de lege p-orbitaal van B, in het vlak loodrecht op het BF<sub>3</sub> vlak.

### Model 3: Valentiebindingstheorie

De VB-theorie: kwantummechanische benadering van de covalente binding

Voor verklaringen van magnetische en spectroscopische eigenschappen schiet VB-theorie tekort en moet er beroep worden gedaan op de MO-theorie.

Basisprincipe VB-theorie = covalente binding wordt gevormd wanneer orbitalen van 2 atomen overlappen en een elektronenpaar het gemeenschappelijk gebied innemen.

Combinatie van niet-equivalente atoomorbitalen van zelfde atoom geeft een hybride atoomorbitaal (HAO).

Aantal HAO's = aantal oorspronkelijke AO

### **Kwalitatieve benadering van de hybridisatie**

Combinatie van een s- en een p-orbitaal (sp-hybridisatie) (BeCl<sub>2</sub>)

- 1) Zie cursus voor golf functie van hybride atoomorbitaal
- 2) De HAO heeft 2 lobben van verschillende grote, overlap met een orbitaal van een ander atoom gebeurt via grootste lob.
- 3) De twee HAO's hebben hun grootste lob in elkaars verlengde. Overlap met 2 andere atoomorbitalen geeft dus hoek van 180°.

De **drijvende kracht** voor hybridisatie = meer **efficiënte overlap** via de grotere lobben

Bij elke hybridisatie is telkens het s-orbitaal betrokken.

Combinatie van een s- en twee p-orbitalen (sp<sup>2</sup>-hybridisatie) (BF<sub>3</sub>)

B heeft na hybridisatie 3 HAO's en elk van deze 3 verbindt met een halfgevolde 2p-orbitaal van F in een vlak onder 120°. Het resterende lege 2p orbitaal van B staat loodrecht op dit vlak.

Combinatie van een s-, drie p- en een d-orbitalen (sp<sup>3</sup>d-hybridisatie) (PF<sub>5</sub>)

P heeft na hybridisatie 5 HAO's en elk van deze 5 verbindt met een halfgevolde 2p-orbitaal van F.

### **Hybridisatie op meerdere atomen**

Elk centraal atoom in molecule kan hybridisatie ondergaan.

### **Valentiebindingstheorie voor meervoudige bindingen**

Enkelvoudige covalente bindingen hebben de hoogste elektronendichtheid op de bindingsas die de atoomkernen verbindt. Rond deze as is er vrije draaibaarheid. Zo een binding wordt een  $\sigma$ -binding genoemd.

In lewisstructuren komen ook dubbele of drievoudige bindingen voor, deze ontstaan door  $\pi$ -bindingen.

### **$\pi$ -bindingen**

De pi-binding wordt gevormd door de orbitaaloverlap van twee atomaire orbitalen tot een moleculair orbitaal, waarbij de bindingsas in een nodaal vlak ligt en de elektronendichtheid langs de bindingsas tussen beide atoomkernen aldus een discontinuïteit vertoont

Een pi-binding komt namelijk tot stand door de zijdelingse overlap van p- of d-atoomorbitalen, in de ruimte boven en onder de sigma-binding.

Pi-bindingen komen voor wanneer er sprake is van dubbele of drievoudige bindingen.

## Valentieschaal-elektronpaarrepulsie theorie (VSEPR)

Het bepalen van de vorm van een molecuule met de VSEPR-theorie steunt op de volgende principes:

- 1) De molecuule wordt verkort weergegeven als  $AB_mE_n$ , met A het centraal atoom, met  $B_m$  de m atomen die rechtstreeks verbonden zijn met A en met  $E_n$  de n vrije elektronenparen die op A aanwezig zijn.
- 2) Alle elektronen paren rond A (dus m + n) stoten elkaar af.
- 3) Uit de posities van de bindende elektronenparen rond A wordt de geometrie afgeleid.

$m + n =$ sferisch getal	oriëntatie
2	lineair
3	driehoekig vlak
4	tetraëdrisch
5	trigonaal bipiramidaal
6	octaëdrisch

- 4) Een bindend elektronen paar neemt minder volume in dan een vrij elektronenpaar.
- 5) Een dubbele binding of een drievoudige binding wordt als 1 bindend elektronenpaar geteld, maar het volume dat wordt ingenomen door deze binding neemt wel toe: enkel < dubbel < drievoudig < vrij elektronenpaar

De vorm van moleculen is belangrijk voor de geur, moleculen met zelfde vorm reuken hetzelfde.

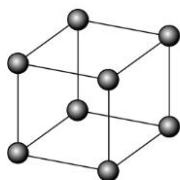
## De metaalbinding

Veel vaste stoffen hebben een kristalstructuur of kristalrooster. Dergelijke stoffen bestaan uit een regelmatig patroon (eenheidscellen) van deeltjes: moleculen, atomen of ionen.

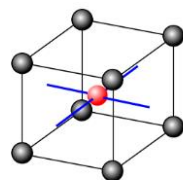
Deze eenheidscellen worden in 6 klassen onderverdeeld.

Klasse	Kenmerken	Voorbeeld
Kubisch	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Fe, NaCl
Tetragonaal	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Sn
Orthorhombisch	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	keramische supergeleiders
Hexagonaal	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	grafiet, MoS <sub>2</sub>
Monoklien	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	S
Triklien	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>

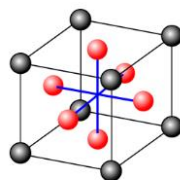
Elk van deze klassen heeft ook onderverdelingen naargelang de atomen zich op de hoekpunten en/of in het midden en/of in het midden van de vlakken bevinden.



Kubische cel



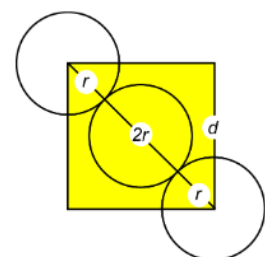
Geocentreerd kubische cel



Vlakkengecentreerd kubische cel

## Dichtste bolstapeling

In de vlakkengecentreerde kubische dichtste bolstapeling wordt de



eenheidscel gevormd door een kubus waarin zich bollen (atomen) bevinden die gecentreerd zijn op de hoekpunten en op de middelpunten van de vlakken.

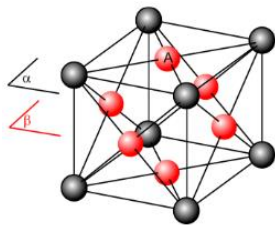
De beschikbare ruimte wordt voor 74% benut.

### **Kubische dichtste bolstapeling: vlak gecentreerd rooster (fcc)**

De atomen bevinden zich op elk hoekpunt van een kubus en in het snijpunt van de diagonalen der zijvlakken.

Het atoom in het centrum van een zijvlak raakt 4 naburen die op de hoekpunten van de omschreven kubus gelegen zijn.

De hoekatomen raken elkaar niet onderling maar zijn via de atomen op de diagonalen rakend aan elkaar verbonden.



De beschikbare ruimte wordt voor 74% benut.

Elk atoom raakt in het totaal 12 buren aan. (neem bijvoorbeeld A: raakt 4 in  $\alpha$  vlak, raakt 4 in  $\beta$  vlak en raakt 4 in vlak van daarboven gelegen kubus.

Deze structuur kunt ge u ook inbeelden door de opbouw ervan in lagen van aaneengesloten rakende sferen te zien. De eerste 2 lagen (A en B) hebben een specifieke manier om op elkaar te worden geplaatst, maar de derde laag (C) kan op twee manieren op de vorige laag worden geplaatst.

Indien de C laag verschoven is ten opzichte van de A laag dan heb je de fcc-structuur. Deze kan worden beschreven door de sequentie (ABCABC...)

### **Kubische dichtste bolstapeling: hexagonal closest packing (hcp)**

De tweede manier om C te leggen is niet verschoven ten opzichte van de A laag. (ABAB...)

Dit resulteert in een hexagonaal rooster.

### **Kubisch ruimte-gecentreerd rooster (bcc)**

De atomen bevinden zich op elk hoekpunt van een kubus en in het snijpunt van de overhoekse diagonalen.

Het centrale atoom raakt alle 8 naburen die op de hoekpunten van de omschreven kubus gelegen zijn.

De hoekatomen raken elkaar niet onderling.

68.1 % van de plaats wordt ingenomen op deze manier.

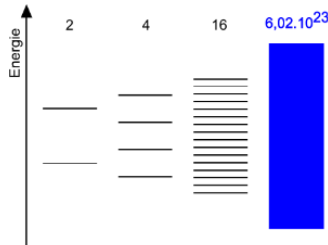
### **De bandentheorie**



De binding in metalen gebeurt eveneens met behulp van MO's gedelokaliseerd over het ganse metaalkristal.

Neem bijvoorbeeld  $Li_2$  deze twee atomen worden verbonden één  $\sigma$ -MO en één  $\sigma^*$ -MO. De  $\sigma$ -MO is gevuld met 2 elektronen en de  $\sigma^*$ -MO is leeg.

Maar als we nu  $Li_{N_A}$  nemen dan zijn er  $N_A$ -gedelokaliseerde MO's en ontstaat er een band van energetisch dicht bijeenliggende MO's gedelokaliseerd over het ganse stuk metaal.



Figuur 6.15 – De vorming van gedelokaliseerde MO's in  $Li_2, Li_4, \dots, Li_n$  ( $n = N_A$ )

De  $N_A$  MO's uit deze band kunnen maximaal 2  $N_A$  elektronen bevatten en zijn in het geval van Li(v) voor de helft gevuld.

Dezelfde redenering kun je ook volgen voor de 2p-orbitalen van Li, die zich dus verenigen tot een band met 3  $N_A$  MO's die maximaal 6  $N_A$  elektronen kan bevatten.

De band gevormd met de 2s-AO's wordt de valentieband genoemd; de band gevormd met de 2p-AO's de conductieband.

Gevolg van deze banden is:

- 1) Elektrische geleidbaarheid (elektronen kunnen vrij rondbewegen doordat de orbitalen gedelokaliseerd zijn)
- 2) Goed warmtegeleidingsvermogen (vrijbewegende elektronen kunnen de thermische energie makkelijker doorgeven)
- 3) Rek- en pletbaarheid van metalen en de mogelijkheid tot het trekken van draad

## De C-C binding

### Enkelvoudige binding (C-C)

Binding bestaat uit een sigma-binding.

Vrije draaibaarheid rond de verbindingsas.

### Dubbele binding (C=C)

Binding bestaat uit één sigma-binding en uit één pi-binding.

Door de pi-binding is er geen vrij draaibaarheid rond de verbindingsas.

### Drievoudige binding (C≡C)

Binding bestaat uit één sigma-binding en uit twee pi-bindingen.

Door de pi-bindingen is er geen vrij draaibaarheid rond de verbindingsas.

# Gassen

## De fysische toestanden van materie

Vaste stoffen:

- Vast volume
- Vaste vorm

Vloeistof

- Vast volume
- Geen vaste vorm

Gas:

- Geen vast volume, want sterk samendrukbaar
- Geen vaste vorm
- Zet thermisch sterk uit
- Lage viscositeit
- Kleine dichtheid
- Onderling mengbaar, vormen homogene mengsels

## De ideale gaswet

### 7.2.1 Wet van Boyle $V \sim \frac{1}{P}$

Bij constante T is het volume van een welbepaalde hoeveelheid gas omgekeerd evenredig met de (uitwendig) uitgeoefende druk.

### 7.2.2 Wet van Charles $V \sim T$

Bij een constante omgevingsdruk is het volume van een welbepaalde hoeveelheid gas recht evenredig met de temperatuur.

Men kan bewijzen dat:

$$V = V_0 * \left( 1 + \frac{t(^{\circ}C)}{273.15} \right)$$

### 7.2.3 Wet van Amonton $P \sim T$

Bij constant volume is de druk van een welbepaalde hoeveelheid gas recht evenredig met de absolute temperatuur.

### 7.2.4 Wet van Avogadro $V \sim n$

Bij constante temperatuur en omgevingsdruk is het volume ingenomen door een gas recht evenredig met het aanwezige aantal mol gas.

Dus:

Gelijke volumina van verschillende gassen bevatten bij dezelfde P en T hetzelfde aantal mol gas.

### 7.2.5 De ideale gaswet

Combinatie van de voorgaande gaswetten levert de ideale gaswet:

$$P * V = n * R * T$$

met R de universele gasconstante. Bij een druk P van 1 bar en een temperatuur T van 273.15K geldt:

$$R = 8.314 \frac{J}{mol * K}$$

### 7.2.6 Gasdichtheid

De dichtheid  $\rho$  van een stof is gelijk aan de massa per volume-eenheid:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{n * M}{V}$$

Dit gecombineerd met de ideale gaswet geeft:

$$\rho = \frac{P * M}{R * T}$$

De dichtheid van een gas is dus omgekeerd evenredig met de temperatuur.

### 7.2.7 Molaire massa van een gas

De omvorming van de vorige formule levert:

$$M = \frac{\rho * R * T}{P}$$

## De kinetische gastheorie

Deze theorie werd ontwikkelt aan de hand van 4 postulaten:

- 1) Gas = verzameling van enorm aantal moleculen, bewegend in alle richtingen op relatief grote afstand van elkaar. Aantrekkingskracht is verwaarloosbaar.
- 2) Het eigenvolume van het gas is verwaarloosbaar.
- 3) Gasmoleculen vertonen Newtoniaans bewegingsgedrag. Elastische botsingen tegen wand (zorgt voor druk) en elkaar
- 4) De gemiddelde  $E_{kin}$  van de moleculen is constant en in functie van T.

Beschouw 1 atoom of molecule met massa m en snelheid v in een kubus met ribbe a, die loodrecht botst met de rechterzijde.

$$F = ma = m * \frac{dv}{dt} = \frac{dmv}{dt} = \frac{\Delta p}{dt} = \Delta p * f_{botsingen}$$

De impuls voor de botsing:  $p = mv$ .

De impuls na de botsing:  $p = -mv$ .

Dus bij iedere botsing:  $\Delta p = 2mv$ .

$$F_{rw,1molecule} = (2mv) * T_{botsingen}^{-1} = (2mv) * \left(\frac{2a}{v}\right)^{-1} = \frac{mv^2}{a}$$

Als we N moleculen hebben gaan er N/3 botsen met de rechterwand.

$$F_{rw} = \frac{N}{3} * \frac{mv^2}{a}$$

De druk op de rechterwand is dan:

$$P_{rw} = \frac{F_{rw}}{a^2} = \frac{Nmv^2}{3V}$$

$E_{kin}$  is evenredig met T:

$$E_{kin} = \frac{1}{2}mv^2 = cte * T \Rightarrow mv^2 = 2 * cte * T$$

$$P_{rw} = \frac{2cte * NT}{3V}$$

Druk is overal gelijk en als we N in mol zetten dan bekommen we:

$$PV = \frac{2}{3}cte * nT$$

$$R = \frac{2}{3}cte$$

## Gasmengsels

De **Wet van Dalton**: De totaal druk P van een gasmengsel is de som van de partiële drukkens van de componenten.

De verhouding tussen de stofhoeveelheid van een component in een gasmengsel en de totale stofhoeveelheid gas wordt de molfractie  $\chi$  van die component genoemd:

$$\chi_A = \frac{P_A}{P_{tot}} = \frac{n_A}{n_{tot}}$$

## Intermoleculaire krachten

### Dipool-dipool interacties

#### 8.2.1 Het dipool moment

Dipool = twee gelijke maar tegengestelde ladingen  $q$ , verwijderd van elkaar door een vector  $l$ .

De vector  $l$  wijst van negatief naar positief.

De vector  $\mu$  wordt het dipoolmoment genoemd:

$$\mu = q_d * l$$

Deze cursus zal zich bezig houden met de grootte van  $\mu$ :  $|\mu|$

$r_p$  = lading-gewogen gemiddelde positie van de atoomkernen.

$r_e$  = lading-gewogen gemiddelde positie van de valentie-elektronen.

Als  $r_p$  en  $r_e$  niet samenvallen dan heeft een molecuule een dipoolmoment  $\mu$ :

$$\mu = q_d * |r_n - r_p|$$

#### 8.2.2 De dipool-dipool interactie

Als een lading  $q$  wordt geplaatst op as van een dipoolmoment, dan kan de potentiële energie  $V(r)$  in functie van de afstand  $r$  tussen  $q$  en het dipoolmoment worden berekend met volgende formule:

$$V(r) = -\frac{q\mu}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

Als twee dipolen in elkaars verlengde worden geplaatst, dan kan de potentiële energie  $V(r)$  in functie van de afstand  $r$  tussen de twee dipoolmomenten worden berekend met volgende formule:

$$V_{d-d} = -\frac{2\mu_1\mu_2}{4\pi\epsilon_0 r^3}$$

Dipoolinteractie wordt kleiner met factor  $r^3$

Voorgaande formule geldt voor twee starre dipolen, maar dipolen in gassen en vloeistoffen hebben ook een rotationele vrijheid.

In dit geval wordt de netto energie bepaald aan de hand van het gewogen gemiddelde van alle mogelijke oriëntaties. Het wegeen gebeurt met behulp van de Boltzmannconstante  $k_B$ , die rekening houdt met het feit dat aantrekkelijke oriëntaties waarschijnlijker zijn dan afstotende.

De interactie energie tussen twee roterende dipolen bedraagt:

$$V_{d-d}^{rot} = -\frac{2\mu_1^2\mu_2^2}{3(4\pi\epsilon_0)^2 k_B r^6}$$

Dipoolinteractie wordt kleiner met factor  $r^6$

## Geïnduceerde dipool interacties

### 8.3.1 Polariseerbaarheid

Er zijn moleculen met een permanent dipoolmoment en er zijn polariseerbare moleculen.

De permanente dipolen hebben rond hun een elektrisch veld  $E$ . Dit elektrische veld trekt de ene lading aan en stoot de andere lading af. In de polariseerbare moleculen wordt dan een positieve kant en een negatieve kant gevormd (ze worden gepolariseerd).

polariseerbaarheid  $\alpha$  = de mogelijkheid van een dipool om een deeltje te polariseren

$$\mu_i = \alpha * E$$

Deze formule berekent het dipoolmoment van de geïnduceerde dipool  $\mu_i$  door het elektrisch veld  $E$  van de permanente dipool te vermenigvuldigen met de polariseerbaarheid  $\alpha$  van deze dipool.

### 8.3.2 De dipool-geïnduceerde dipool interactie

De interactie energie  $V_{d-id}$  tussen een geïnduceerde dipool en een permanente dipool kan berekend worden met:

$$V_{d-d} = -\frac{1}{2} p_2 E_1 = \frac{2\alpha_2 p_1^2}{(4\pi\epsilon_0 r^3)^2}$$

Met  $E_1$  = elektrisch veld van permanente dipool,  $p_1 = \mu$  van de permanente dipool en  $p_2 = \alpha E = \mu$  van de geïnduceerde dipool

Dipoolinteractie wordt kleiner met factor  $r^6$

Geen sprake van rotatie, want de geïnduceerde dipool zal de permanente dipool volgen als die draait.

## Londen interacties

### 8.4.1 Verdampen

Het verdampen van een vloeistof houdt in dat alle intermoleculaire interacties die de vloeistof bij elkaar houden, verbroken worden.

Aangezien intermoleculaire interacties bijna afwezig zijn in de resulterende gasfase, meet de verdampingswarmte de energie die nodig is om de intermoleculaire interacties te verbreken.

Maar in praktijk kost het meer warmte om stoffen te verdampen dan de dipool-dipool interactie en de dipool-geïnduceerde dipool interactie kunnen verklaren, dus er miste nog iets.

Namelijk de London interactie.

### 8.4.2 London interacties

Zijn er altijd, of de moleculen nu polair zijn of niet.

Volgens de **theorie van Londen** leidt het steeds dichterbij elkaar brengen van twee moleculen A en B tot **correlaties** in de **elektronendistributie** in beide moleculen.

London toonde aan dat de elektron-elektron correlaties resulteren in een aantrekkelijke intermoleculaire interactie die schaalt als  $\frac{1}{r^6}$ :

$$V_{Lond} = -\frac{3}{4} \frac{\alpha^2 \Delta}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6}$$

Hierbij staat  $\Delta$  voor de energie die nodig is om de naderende moleculen te ioniseren.

$V_{Lond}$  is groter bij meer polariseerbare moleculen, dit verklaart waarom alkanen een hoger kookpunt hebben als de koolstofketen groter is

## Waterstofbrug

Een waterstofbrug is een niet-covalente binding tussen een waterstof atoom dat covalent gebonden is aan een elektronegatief element (F, O, N) en een ander elektronegatief element. Doordat het waterstofatoom zo klein is en zo positief is.

Zo een waterstof brug heeft een kort bereik en is dus alleen van belang bij vloeistoffen en vaste stoffen.

## Moleculaire interacties

Moleculen worden niet enkel aangetrokken door elkaar, dan zouden namelijk alle moleculen samensmelten tot grotere, chemisch gebonden structuren.

Dit is niet het geval want moleculen worden ook afgestoten door elkaar, door het uitsluitingsprincipe van Pauli. Wat voorkomt dat elektronen dezelfde (laag-energetische) orbitalen innemen.

De totale interactiepotentiaal  $V(r)$  wordt voorgesteld als de som van attractieve en repulsieve interacties:

$$V(r) = 4\epsilon \left\{ \left( \frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 \right\}$$

De som van de aantrekkelijke interacties schalen als  $\frac{1}{r^6}$  en de som van de afstotende interacties schalen als  $\frac{1}{r^{12}}$ , zodat op de plek met de laagste  $V$  (en dus de hoogste bindingsenergie) een evenwichtsafstand ontstaat.

Volgorde intermoleculaire krachten van sterk naar zwak\*

- 1) Waterstof binding
- 2) London interactie\* (hangt af van grootte molecule)
- 3) Dipool-Dipool interactie (met rotatie)
- 4) Dipool-geïnduceerde dipool interactie

### Nonbonding (Intermolecular)

Ion-dipole		Ion charge– dipole charge	40–600	$\text{Na}^+ \cdots \text{O} \begin{matrix} \text{H} \\   \\ \text{H} \end{matrix}$
H bond	$\delta^- \quad \delta^+ \quad \delta^-$ –A–H·····:B–	Polar bond to H– dipole charge (high EN of N, O, F)	10–40	$\begin{matrix} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{--H}\cdots\text{:}\ddot{\text{O}}\text{--H} \\   \qquad \qquad   \\ \text{H} \qquad \qquad \text{H} \end{matrix}$
Dipole-dipole		Dipole charges	5–25	$\text{I--Cl}\cdots\text{I--Cl}$
Ion–induced dipole		Ion charge– polarizable $e^-$ cloud	3–15	$\text{Fe}^{2+} \cdots \text{O}_2$
Dipole–induced dipole		Dipole charge– polarizable $e^-$ cloud	2–10	$\text{H--Cl}\cdots\text{Cl--Cl}$
Dispersion (London)		Polarizable $e^-$ clouds	0.05–40	$\text{F--F}\cdots\text{F--F}$

## Thermodynamica

### Eerste hoofdwet

#### Gebruik van toestandsfuncties:

- Afhankelijk van toestand, niet van proces
- Druk, volume, enthalpie, ...

#### Eerste hoofdwet

$$dU = \delta q + \delta w$$

- $U$  = inwendige energie
- $\delta q$  = netto hoeveelheid toegevoegde warmte
- $\delta w$  = netto hoeveelheid arbeid verricht op het systeem
- $\delta$  wordt gebruikt als de totale hoeveelheid niet meetbaar is, geen toestandsfunctie
- $d$  wordt gebruikt als het wel een toestandsfunctie is en als het dus kan gemeten worden
- $\Delta$  wordt gebruikt als de verandering niet infinitesimaal klein is

#### P-V arbeid

$$\delta w = \delta w_{PV} + \delta w_{nuttig}$$

$$\delta w_{PV} = -F * dx = -P_{omg} * dV$$

→ Hoeveelheid arbeid verricht op systeem, door volume te veranderen onder vaste druk

$$dU = \delta q - P_{omg} * dV + \delta w_{nuttig}$$

### Reversibel proces

Reversibel = omkeerbaar door infinitesimale wijziging van drijvende kracht

- omgeving krijgt maximale bedrag aan arbeid, net genoeg om systeem in oorspronkelijke toestand terug te brengen
- gebeurt bijna nooit in het echt: theoretisch en ideaal

### Irreversibel proces

- Entropie stijgt
- kan niet zomaar terugkeren naar originele staat
- Gebeurt in het echt meer

### Enthalpie

In een gesloten systeem geldt:

$$\delta w_{nuttig} = 0$$

1) Als  $V = cte$

$$dU = \delta q = C_V * dT$$

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

2) Als  $P = cte$

$$dU + P_{omg} * dV = \delta q = C_P * dT$$

$\delta q$  is geen toestandfunctie, daarom introduceren we de toestandfunctie enthalpie H:

$$H = U + P_{omg} * V$$

Dit afleiden geeft:

$$dH = dU + dP_{omg} * V + P_{omg} * dV$$

En de druk is een constante:

$$dH = dU + P_{omg} * dV$$

$$C_P = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

### Wet van Hess

De enthalpieverandering voor een gegeven reactie is constant en onafhankelijk van de hoeveelheid stappen.

- Enthalpie is toestandfunctie
- Wet van Hess geldt voor elke toestandfunctie

### Thermodynamische tabellen



Nood aan standaardtoestanden:

- Standaarddruk = 1 bar (= 100 000 Pa = 1 000 hPa)
- Standaardtemperatuur = 298.15K (25°)
- Standaardhoeveelheid = 1 mol
- Standaardconcentratie = 1 mol/l
- ...

Nood aan standaard omzettingenthalpie:

Absolute enthalpie bestaat niet

reactie-enthalpie = verschil tussen vormingsenthalpieën reagens en reactieproducten.

Vormingsenthalpie = reactie-enthalpie van de meest stabiele enkelvoudige stoffen naar die stof

$$\Delta_r H^\circ = \sum_P \nu_P H_{m,P}^\circ - \sum_R \nu_R H_{m,R}^\circ$$

### Specifieke reactie-enthalpieën

- Dissociatie-enthalpie = reactie-enthalpie bij breken 1 mol diatomaire moleculen of bindingen in gasfase.
- Atomisatie-enthalpie = reactie-enthalpie bij het opbreken van reagens naar 1 mol gasatomen.
- Verbrandingsenthalpie = reactie-enthalpie bij verbranding.

## Entropie

### Tweede hoofdwet

Voor elke reversibele toestandsverandering geldt:

$$dS = \frac{\delta_r q}{T}$$

Voor elke irreversibele toestandsverandering geldt:

$$dS > \frac{\delta q}{T}$$

Entropie  $S$  is een toestandsfunctie.

Bij constante druk, constante temperatuur en bij  $\delta w_{nuttig} = 0$  geldt:

$$dS = \frac{dH}{T}$$

Als we een willekeurig systeem met omgeving bekijken met transfer van warmte  $q$  zien we:

$$dS_{sys} + dS_{omg} = 0 \quad (\text{Bij reversibel proces})$$

$$dS_{sys} + dS_{omg} > 0 \quad (\text{Bij irreversibel proces})$$

### Statistische interpretatie entropie

$$S = k_b * \ln(W)$$

$$k_b = \frac{R}{N} = \text{de Boltzmann-constante}$$

W = aantal mogelijke microschikkingen voor een bepaalde macroschikking van het systeem

### Entropieverandering bij een isotherme expansie van een ideaal gas

Additiviteit:

→ 2 gassen bij elkaar brengen bij constante V verandert entropie niet (want ideaal gas).

Maar wat als V wel verandert:

Er kan geen energie ontsnappen dus  $U = \text{cte}$  en  $\delta w_{\text{nuttig}} = 0$ :

$$dU = \delta_r q - P * dV = 0$$

$$\delta_r q = P * dV$$

Sprake van een reversibel proces, dus tweede hoofdwet geldt:

$$dS = \frac{\delta_r q}{T}$$

Deze twee vergelijkingen gecombineerd geeft:

$$dS = \frac{P * dV}{T}$$

Wegens ideale gaswet:

$$dS = \frac{n * R}{V} dV$$

Dit integreren geeft:

$$\int_{S^\circ}^S dS = \int_{V^\circ}^V \frac{n * R}{V} dV$$

Wegens ideale gaswet:

$$S = S^\circ + n * R * \ln\left(\frac{V}{V^\circ}\right)$$

### Entropie en fysicochemische processen

Fysische toestandsverandering:

→ Reversibel bij P-T controle

$$\Delta S = \frac{\delta q_r}{T} = \frac{\Delta H}{T}$$

Chemische toestandsverandering:

→ Irreversibel bij P-T controle

$$\Delta S^\circ = \sum_P v_P S_P^\circ - \sum_R v_R S_R^\circ$$

### Derde hoofdwet

Bij het absolute nulpunt komen alle processen tot stilstand en wordt de entropie gelijk aan 0.

## Gibbs vrije energie

Volgens hoofdwet 2 geldt voor elke spontane reactie dat:

$$dS_{univ} = dS_{sys} + dS_{omg} \geq 0$$

En we willen meer te weten komen over de entropie verandering van het universum.  $dS_{omg}$  is de term die we willen wegwerken, want dat is moeilijk meetbaar.

Volgens hoofdwet 2 geldt ook:

$$dS_{omg} = \frac{\delta q_{omg}}{T} = -\frac{\delta q_{sys}}{T}$$

Bij constante P en T geldt:

$$\delta q_{sys} = dH_{sys} - \delta w_{nuttig}$$

Dit allemaal gecombineerd geeft ons:

$$dS_{sys} - \frac{dH_{sys} - \delta w_{nuttig}}{T} \geq 0$$

$$dH_{sys} - T * dS_{sys} \leq \delta w_{nuttig}$$

We introduceren de Gibbs vrije energie  $G$  als:

$$G = H - T * S$$

Dit afleiden (bij constante temperatuur) geeft ons:

$$dG = dH - T * dS$$

Dus bij een spontane reactie geldt:

$$dG \leq \delta w_{nuttig}$$

### Voorwaarde gebeuren reactie

Bij constante P en T geldt:

$$dG \leq \delta w_{nuttig}$$

Bij constante P en T en enkel PV-arbeid geldt:

$$dG \leq 0$$

G geeft info over spontaniteit van reactie:

- $dG > 0 \Leftrightarrow$  anti-spontaan
- $dG = 0 \Leftrightarrow$  balans
- $dG < 0 \Leftrightarrow$  spontaan

	$dS > 0$	$dS < 0$
$dH < 0$	spontaan	balans
$dH > 0$	balans	spontaan in andere richting

### Gibbsenergie voor chemische reacties

We kunnen analoog als bij H en bij S uitdrukkingen voor G maken

$$\Delta G^\circ = \sum_P v_P G_P^\circ - \sum_R v_R G_R^\circ$$

$$\Delta_P G^\circ = \Delta_f G^\circ$$

## Differentiaaluitdrukkingen van G

Wat gebeurt er met G als we de temperatuur veranderen?

We weten dat:

$$G = H - TS$$

$$G = U + PV - TS$$

Dit afleiden geeft:

$$dG = dU + P * dV + V * dP - T * dS - S * dT$$

Maar wat is dU?:

$$dU = \delta q - P * dV$$

We weten dat als er alleen PV-arbeid is:

$$dS = \frac{\delta_r q}{T}$$

Hieruit kunnen we afleiden dat

$$dU = T * dS - P * dV$$

Als we dit invullen in de oorspronkelijke formule krijgen we:

$$dG = V * dP - S * dT$$

Bij constante P geldt de partiële afgeleide:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$$

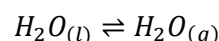
**Dus G daalt evenredig met de entropie van u stof als T stijgt**

Deze uitdrukking kunnen we nog wat aanpassen:

$$\frac{G}{T} = \frac{U + P * V - T * S}{T} = \frac{U}{T} + \frac{P * V}{T} - S$$

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right)_P = -\frac{U}{T^2} - \frac{P * V}{T^2} = -\frac{H}{T^2}$$

**Voorbeeld:**



Bij lage temperatuur is  $G_{H_2O_{(g)}} - G_{H_2O_{(l)}} = \Delta G > 0$  en zal deze reactie dus niet spontaan doorgaan.

Maar als de temperatuur stijgt, dan zal  $G_{H_2O_{(g)}}$  sneller dalen dan  $G_{H_2O_{(l)}}$  omdat de entropie van  $H_2O_{(g)}$  groter is dan de entropie van  $H_2O_{(l)}$  en uiteindelijk zal  $G_{H_2O_{(g)}} - G_{H_2O_{(l)}} = \Delta G < 0$  en zal deze reactie spontaan doorgaan.

## Hoe Gibbs vrije energie berekenen met verandering temperatuur?

$$\Delta G = \Delta H - T * \Delta S$$

Wat gebeurt er met G als we de druk veranderen?

We weten dat:

$$G = H - TS$$

$$G = U + PV - TS$$

Bij constante T geldt de partiële afgeleide:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

**Dus de G van een stof stijgt evenredig met het volume van die stof als P stijgt.**

Maar  $\Delta G^0$  zal niet veel veranderen als je de druk verandert want  $\Delta V$  is niet zo groot (behalve bij gassen of overgangen naar gassen). Dus in principe is G drukonafhankelijk

Voor de verandering van G in functie van P bij ideale gassen, kunnen we m.b.v. de ideale gaswet een formule opstellen:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = \frac{n * R * T}{P}$$

$$dG = \frac{n * R * T}{P} * dP$$

$$\int_{P^0}^P dG = n * R * T \int_{P^0}^P \frac{dP}{P}$$

$$G(P) = G(P^0) + n * R * T * \ln\left(\frac{P}{P^0}\right)$$

Dit is een handige formule.

Voor gecondenseerde gassen geldt:

$$G(P) = G(P^0) + v * (P - P^0) + \frac{V_{KT}}{2} (P - P^0)^2$$

De Gibson energie is in essentie drukonafhankelijk

Helmholtz-energie

Deze toestandsfunctie wordt vooral gebruikt bij constante T.

$$A = U - T * S$$

Dit afleiden geeft:

$$dA = dU - dT * S - T * dS$$

Als we dit combineren met 1 krijgen we:

$$dA = -S * dT - P * dV$$

Bij constante V geldt de partiële afgeleide:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S$$

Bij constante T geldt de partiële afgeleide:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -P$$

### Chemische potentiaal

Op welke manier is G afhankelijk van de hoeveelheid stof?

G is een extensieve grootheid in functie van P, T,  $n_A$  en  $n_B$ :

$$G(P, T, n_A, n_B) = \left(\frac{\partial G}{\partial n_A}\right) * n_A + \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right) * n_B = \mu_A n_A + \mu_B n_B$$

We introduceren de chemische potentiaal  $\mu$ :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P, T, n_{j \neq i}}$$

De chemische potentiaal  $\mu$  kunnen we interpreteren als de verandering in vrije energie als we de hoeveelheid van een stof veranderen.

De vrije energie van een stof is gelijk aan:

$$G = \sum_i n_i \mu_i$$

Het verschil in vrije energie als je één mol aan moleculen die reactie laat uitvoeren is gelijk aan:

$$\Delta_r G = \sum_P \nu_P \mu_P - \sum_R \nu_R \mu_R$$

### Gibbs-Duhem formule

G is een extensieve grootheid in functie van P, T,  $n_A$  en  $n_B$ . Als we de som nemen van de partiële differentiaal van al de grootheden waar G van afhangt bekomen we:

$$dG(P, T, n_A, n_B) = \left[\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_i, n_j} * dT\right] + \left[\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_i, n_j} * dP\right] + \left[\sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P, T, n_{j \neq i}} * dn_i\right]$$

En we weten toevallig ook de uitkomsten van deze partiële afgeleide:

$$dG = [-S * dT] + [V * dP] + \left[\sum_i \mu_i * dn_i\right]$$

En we weten dat:

$$G = \sum_i n_i \mu_i$$

Dit afleiden geeft:

$$dG = \sum_i \mu_i * dn_i + \sum_i n_i * d\mu_i$$

Deze vergelijkingen tezamen geeft de **Gibbs-Duhem formule**:

$$S * dT - V * dP + \sum_i n_i * d\mu_i = 0$$

Formules voor chemische potentiaal

Geval 1 zuivere stoffen:

$$\mu_A = \left( \frac{\partial G_A}{\partial n_A} \right)_{P,T}$$

$$G_A = n_A * G_{m,A}$$

$$\mu_A = \left( \frac{\partial (n_A * G_{m,A})}{\partial n_A} \right) = G_{m,A}$$

$$\mu_A = \mu_A^\circ = G_{m,A}$$

Geval 2 ideale gassen:

$$\mu_A = \left( \frac{\partial G(P)}{\partial n_A} \right)_{P,T}$$

$$G(P) = G(P^\circ) + n_A * R * T * \ln \left( \frac{P_A}{P^\circ} \right)$$

$$\frac{\partial G(P)}{\partial n_A} = \frac{\partial G(P^\circ)}{\partial n_A} + R * T * \ln \left( \frac{P_A}{P^\circ} \right)$$

$$\mu_A = \mu_A^\circ + R * T * \ln \left( \frac{P_A}{P^\circ} \right)$$

Geval 3 algemeen:

$$\mu_A = \mu_A^\circ + R * T * \ln (a_A)$$

a = chemische/thermodynamische activiteit:

→ Drukt uit hoeveel moleculen beschikbaar zijn van een proces.

Fasenevenwicht bij zuivere stoffen

Fasediagrammen

Kritisch punt:

→ Na dit punt is een stof superkritisch, heeft eigenschappen van zowel gas als vloeistof

Tripelpunt:

→ Op dit punt is een stof tegelijkertijd gas, vloeistof en vast

Wanneer is een stof in evenwicht tussen twee fasen ?

Wanneer is een stof A in evenwicht tussen verschillende fasen  $\alpha$  en  $\beta$ .

$$dG = 0$$

$$dG_\alpha + dG_\beta = 0$$

$$\mu_{A,\alpha} * dn_{A,\alpha} + \mu_{A,\beta} * dn_{A,\beta} = 0$$

Het is vanzelfsprekend dat:

$$dn_{A,\alpha} = -dn_{A,\beta}$$

$$dn_{A,\alpha} * (\mu_{A,\alpha} - \mu_{A,\beta}) = 0$$

Dus als  $\mu_{A,\alpha} = \mu_{A,\beta}$  dan is er een fysisch evenwicht.

### Eerste Clapeyron vergelijking

Bij fysisch evenwicht geldt:

$$\mu_{\alpha} = \mu_{\beta}$$

$$d\mu_{\alpha} = d\mu_{\beta}$$

Als we de formule van Gibbs-Duhem een beetje herwerken krijgen we:

$$S_{\alpha} * dT - V_{\alpha} * dP + n_{\alpha} * d\mu_{\alpha} = S_{\beta} * dT - V_{\beta} * dP + n_{\beta} * d\mu_{\beta}$$

$$\frac{S_{\alpha} * dT - V_{\alpha} * dP + n_{\alpha} * d\mu_{\alpha}}{n_{\alpha}} = \frac{S_{\beta} * dT - V_{\beta} * dP + n_{\beta} * d\mu_{\beta}}{n_{\beta}}$$

$$\frac{S_{\alpha}}{n_{\alpha}} dT - \frac{V_{\alpha}}{n_{\alpha}} dP = \frac{S_{\beta}}{n_{\beta}} dT - \frac{V_{\beta}}{n_{\beta}} dP$$

$$dT \left( \frac{S_{\alpha}}{n_{\alpha}} - \frac{S_{\beta}}{n_{\beta}} \right) = dP \left( \frac{V_{\alpha}}{n_{\alpha}} - \frac{V_{\beta}}{n_{\beta}} \right)$$

$$dP \left( \frac{V_{\beta}}{n_{\beta}} - \frac{V_{\alpha}}{n_{\alpha}} \right) = dT \left( \frac{S_{\beta}}{n_{\beta}} - \frac{S_{\alpha}}{n_{\alpha}} \right)$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\frac{S_{\beta}}{n_{\beta}} - \frac{S_{\alpha}}{n_{\alpha}}}{\frac{V_{\beta}}{n_{\beta}} - \frac{V_{\alpha}}{n_{\alpha}}}$$

En we weten dat bij **fysische processen** geldt:  $S = \frac{q_{rev}}{T} = \frac{H}{T}$

Als we nu  $\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} H$  definiëren als de enthalpieverandering van een stof tijdens een faseovergang per mol en  $\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} V$  als de wijziging in volume als 1 mol van u stof van fase  $\alpha$  naar fase  $\beta$  gaat, dan bekomen we:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{1}{T} \frac{\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} H}{\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} V}$$

Dit is een verhouding die de evolutie van de druk van de toestandsverandering van een zuivere stof als functie van de temperatuur weergeeft.

Dit is m.a.w. de formule voor de rico van de faseovergang lijn op een fase diagram.

### Clausius-Clapeyronvergelijking

Bij een faseovergang van een vloeistof naar een gas of een vaste stof naar een gas geldt:

$$\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} V = \bar{V}_{\beta} - \bar{V}_{\alpha} \approx \bar{V}_{\beta}$$



$$\frac{dP}{dT} = \frac{1}{T} \frac{\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} H}{\bar{V}_{\beta}}$$

En wegens de ideale gaswet geldt:

$$\bar{V} = \frac{RT}{P}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{P * \Delta_{\alpha \rightarrow \beta} H}{R * T^2}$$

Als we dit nu een beetje herwerken en integreren bekommen we: (we stellen even dat de H druk en temperatuur onafhankelijk is.

$$\int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = \frac{\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} H}{R} * \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = -\frac{\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} H}{R} * \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Als we dit nu omvormen naar de nieuwe druk  $P_2$  in het linkerdeel dan krijgen we:

$$P_2 = P_1 * e^{-\frac{\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} H}{R} * \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)}$$

Met deze Clausius-Clapeyronvergelijking kun je de verzadigde dampdruk bij lage druk berekenen voor een faseovergang op een specifieke temperatuur.

## De fasenregel

$$f = 2 + c - p$$

c = aantal verschillende componenten

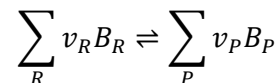
p = aantal fasen

f = aantal intensieve variabelen dat onafhankelijk kan worden veranderd zonder de hoeveelheid fasen in evenwicht te verstoren

## Chemisch evenwicht

### Vorderingsgraad $\xi$ en $\Delta_r G$

Neem een willekeurige chemische reactie:



Met B de stof en v het voorgetal.

We weten dat:

$$dG = -S * dT + V * dP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (\text{P-T controle})$$

$$dG = \sum_P \mu_P dn_P + \sum_R \mu_R dn_R$$

We definiëren  $\xi$  als de vorderingsgraad:

$$\xi = \frac{n_P}{v_P} = \frac{n_R(0) - n_R}{v_R}$$

$$d\xi = \frac{dn_P}{v_P} = \frac{-dn_R}{v_R}$$

Als we  $d\xi$  herwerken in de vorige vergelijking bekomen we:

$$dG = \sum_P \mu_P * (v_P d\xi) + \sum_R \mu_R * (-v_R d\xi)$$

$$dG = \left( \sum_P v_P \mu_P - \sum_R v_R \mu_R \right) * d\xi = \Delta_r G * d\xi$$

Dus

$$\Delta_r G = \sum_P v_P \mu_P - \sum_R v_R \mu_R$$

- 1)  $\Delta_r G < 0$ : Spontaan voorwaarts
- 2)  $\Delta_r G = 0$ : Evenwicht
- 3)  $\Delta_r G > 0$ : Spontaan achterwaarts

### Chemisch evenwicht in het algemeen

Bij chemisch evenwicht geldt  $\Delta_r G = 0$ :

$$\Delta_r G = \sum_P v_P \mu_P - \sum_R v_R \mu_R = 0$$

$$\sum_P v_P \mu_P = \sum_R v_R \mu_R$$

En we weten dat:  $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(a_i)$  met  $a_i$  de activiteit van stof  $i$

$$\sum_P (v_P \mu_P^\circ + v_P RT \ln(a_P)) = \sum_R (v_R \mu_R^\circ + v_R RT \ln(a_R))$$

$$\sum_P v_P RT \ln(a_P) - \sum_R v_R RT \ln(a_R) = - \left( \sum_P v_P \mu_P^\circ - \sum_R v_R \mu_R^\circ \right)$$

$$\sum_P \ln(a_P^{v_P}) - \sum_R \ln(a_R^{v_R}) = - \frac{\Delta_r G^\circ}{RT}$$

$$\ln \left( \prod_P a_P^{v_P} \right) - \ln \left( \prod_R a_R^{v_R} \right) = - \frac{\Delta_r G^\circ}{RT}$$

$$\ln \left( \frac{\prod_P a_P^{v_P}}{\prod_R a_R^{v_R}} \right) = - \frac{\Delta_r G^\circ}{RT}$$

We definiëren de veralgemeende evenwichtsconstante  $K_a^\circ$  als:  $K_a^\circ = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}}$

We definiëren het reactiequotiënt  $Q_a$  als:  $Q_a = \frac{\prod_P a_P^{v_P}}{\prod_R a_R^{v_R}}$

Bij evenwicht is het reactiequotiënt gelijk aan de evenwichtsconstante en dan geldt volgende gelijkheid:

$$K_a^\circ = e^{-\frac{\Delta_r G}{RT}} = \frac{\prod_P a_P^{V_P}}{\prod_R a_R^{V_R}} = Q_a$$

- 1)  $Q_a < K_a^\circ$ : Spontaan voorwaarts
- 2)  $Q_a = K_a^\circ$ : Evenwicht
- 3)  $Q_a > K_a^\circ$ : Spontaan achterwaarts

### Chemisch evenwicht bij ideale gassen

In ideale gasmengsels is de activiteit van een stof gelijk aan de partiële druk van die stof gedeeld door basisdruk.

Dus geldt bij ideale gassen:

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln(P^*) \quad \text{met } P^* = \frac{P}{p^\circ} = a = \text{activiteit}$$

Dus het reactiequotiënt  $Q_P$  bij ideale gassen bedraagt:

$$Q_P = \frac{\prod_P P_P^{*V_P}}{\prod_R P_R^{*V_R}}$$

We definiëren  $\chi$  als de molfractie en bij ideale gassen geldt:

$$\chi_A = \frac{P_A}{P_{tot}} = \frac{P_A^*}{P_{tot}^*}$$

$$Q_P = \frac{\prod_P P_P^{*V_P}}{\prod_R P_R^{*V_R}} = \frac{\prod_P (\chi_P * P_{tot}^*)^{V_P}}{\prod_R (\chi_R * P_{tot}^*)^{V_R}} = \frac{\prod_P (\chi_P)^{V_P}}{\prod_R (\chi_R)^{V_R}} * (P_{tot}^*)^{\Delta v}$$

$$Q_P = Q_\chi * (P_{tot}^*)^{\Delta v}$$

$$Q_P = Q_\chi * \left(\frac{P_{tot}}{p^\circ}\right)^{\Delta v}$$

$$Q_\chi = Q_P * \left(\frac{p^\circ}{P_{tot}}\right)^{\Delta v}$$

Het reactiequotiënt  $Q_\chi$  bedraagt:

$$Q_\chi = \frac{\prod_P (\chi_P)^{V_P}}{\prod_R (\chi_R)^{V_R}}$$

Bij chemisch evenwicht geldt:

$$Q_P = K_P^\circ$$

Dus bedraagt de evenwichtsconstante  $K_\chi$ :

$$K_\chi = K_P^\circ * \left(\frac{p^\circ}{P_{tot}}\right)^{\Delta v}$$

Bij chemisch evenwicht geldt:

$$Q_\chi = K_P^\circ * \left(\frac{p^\circ}{P_{tot}}\right)^{\Delta v}$$

$$\frac{\prod_P (\chi_P)^{V_P}}{\prod_R (\chi_R)^{V_R}} = e^{-\frac{\Delta_r G}{RT}} * \left(\frac{P^\circ}{P_{tot}}\right)^{\Delta v}$$

### Massabalans

Om oefeningen te kunnen maken op gasmengsels zetten we een massabalans op, daarvoor hebben we een nieuw begrip nodig, namelijk  $\alpha$ .

$\alpha$  = de vorderingsgraad = aantal keren dat de reactie is doorgegaan van links naar rechts per mol initieel reagens (tussen 0 en 1).

Neem bijvoorbeeld:  $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$

Het aantal mol reagens =  $n_R = n_{R,0} - \alpha * n_0 * \nu_R$

Het aantal mol reactieproduct =  $n_P = \alpha * n_0 * \nu_R$

Aantal keer dat de reactie plaatsvond per mol	$N_2$	$O_2$	$NO$	Aantal mol
0	$n_{N_2,0}$	$n_{O_2,0}$	0	$n_{N_2,0} + n_{O_2,0} = n_0$
$\alpha * n_0$	$n_{N_2,0} - \alpha * n_0$	$n_{O_2,0} - \alpha * n_0$	$2 * \alpha * n_0$	$n_0$
Molfractie =	$\chi_{N_2,0} - \alpha$	$1 - \chi_{N_2,0} - \alpha$	$2 * \alpha$	

### Chemisch evenwicht in oplossingen

#### Roostermodel

Elke plaats in het roostermodel is bezet door molecule A of B.

De entropie is ongeveer gelijk met het aantal schikkingsmogelijkheden.

De enthalpie is ongeveer gelijk met de som van intermoleculaire interacties

#### Entropie in een oplossing

Stoffen A en B zitten in een rooster met N plaatsen.

We weten dat:

$$S = k_B * \ln(W) \text{ met } W = \frac{N!}{N_A! * N_B!}$$

$$S = k_B * (\ln(N!) - \ln(N_A!) - \ln(N_B!))$$

Gebruiken we  $\ln(N!) \approx N * \ln(N) - N \wedge N_A + N_B = N$  dan krijgen we:

$$S = k_B * [(N_A + N_B) \ln(N) - (N_A + N_B)] - (N_A \ln(N_A) - N_A) - (N_B \ln(N_B) - N_B)]$$

$$S = k_B * [N_A \ln(N) - N_A \ln(N_A) + N_B \ln(N) - N_B \ln(N_B)]$$

$$S = k_B * \left( N_A \ln\left(\frac{N}{N_A}\right) + N_B \ln\left(\frac{N}{N_B}\right) \right)$$

We weten dat de molfractie  $\chi_A = \frac{n_A}{n_{tot}}$ :

$$S = -k_B * (N_A \ln(\chi_A) + N_B \ln(\chi_B))$$

$$S = -k_B * N * \left( \frac{N_A}{N} \ln(\chi_A) + \frac{N_B}{N} \ln(\chi_B) \right)$$

En we weten dat  $k_B = \frac{R}{N}$ :

Dus de entropie in een oplossing bedraagt:

$$S = -R * (\chi_A \ln(\chi_A) + \chi_B \ln(\chi_B))$$

Enthalpie in een oplossing

Mogelijke bindingen zijn:

- 1) A-A
- 2) B-B
- 3) A-B = B-A

We definiëren  $m$  als het aantal bindingen,  $\omega$  als de enthalpie (sterkte) van de binding en  $z$  als het aantal bindingen per molecule.

Er geldt dus dat:

$$H = m_{AA}\omega_{AA} + m_{BB}\omega_{BB} + m_{AB}\omega_{AB} \text{ en } zN_A = 2m_{AA} + m_{AB} \text{ en } zN_B = 2m_{BB} + m_{AB}$$

Met  $zN_A$  en  $zN_B$  respectievelijk het totaal aantal bindingen dat alle moleculen A en B aangaan.

Het aantal AA-bindingen en BB-bindingen is dus gelijk aan:

$$m_{AA} = \frac{1}{2}(zN_A - m_{AB}) \text{ en } m_{BB} = \frac{1}{2}(zN_B - m_{AB})$$

Als we deze formules combineren bekommen we:

$$H = \frac{1}{2}(zN_A - m_{AB})\omega_{AA} + \frac{1}{2}(zN_B - m_{AB})\omega_{BB} + m_{AB}\omega_{AB}$$

$$H = \frac{z\omega_{AA}}{2}N_A + \frac{z\omega_{BB}}{2}N_B + m_{AB} \left( \omega_{AB} - \frac{\omega_{AA} + \omega_{BB}}{2} \right)$$

We benaderen  $m_{AB}$  met het product van het totaal aantal bindingen dat alle A moleculen aangaan  $z * N_A$  met de kans de dat aangrenzende cel door een B molecule wordt bezet  $\frac{N_B}{N}$ :

$$m_{AB} \approx z * N_A * \frac{N_B}{N}$$

$$H = \frac{\omega_{AA} * z}{2}N_A + \frac{\omega_{BB} * z}{2}N_B + \frac{z * N_A * N_B}{N} * \left( \omega_{AB} - \frac{\omega_{AA} + \omega_{BB}}{2} \right)$$

We definiëren de uitwisselingsparameter  $\chi_{AB}$  als:

$$\chi_{AB} = \frac{z}{k_b T} \left( \omega_{AB} - \frac{\omega_{AA} + \omega_{BB}}{2} \right)$$

Dit is het enthalpie verschil bij het verbreken van  $\frac{z}{2}$  A-A bindingen en  $\frac{z}{2}$  B-B bindingen om vervolgens  $z$  A-B bindingen te maken.

Als we de uitwisselingsparameter  $\chi_{AB}$  invoegen in de vergelijking dan bekommen we:

$$H = \frac{\omega_{AA} * z}{2}N_A + \frac{\omega_{BB} * z}{2}N_B + \frac{N_A * N_B}{N} * k_b T \chi_{AB}$$

$k_b T \chi_{AB}$  is de centrale grootheid in het roostermodel, het staat voor het enthalpieverschil als je 1 mol aan zuiver B mengt met een mol zuiver A en dat dus een halve mol A-A en B-B bindingen wordt verbroken en een mol A-B bindingen worden gemaakt.

En we weten dat  $k_b = \frac{R}{N}$ :

$$H = \frac{\omega_{AA} * Z}{2} N_A + \frac{\omega_{BB} * Z}{2} N_B + \frac{N_A}{N} * \frac{N_B}{N} * RT \chi_{AB}$$

$$H = \frac{\omega_{AA} * Z}{2} N_A + \frac{\omega_{BB} * Z}{2} N_B + \chi_A * \chi_B * RT \chi_{AB}$$

Met deze definitie kunnen we de vergelijking voor de Enthalpie in molaire grootheden schrijven:

$$\bar{H} = \frac{\overline{\omega_{AA}} * Z}{2} \chi_A + \frac{\overline{\omega_{BB}} * Z}{2} \chi_B + RT \chi_A \chi_B \chi_{AB}$$

Gibsson vrije energie in een oplossing

Aan de hand van de bekomen waarden voor de entropie S en de enthalpie H kunnen we de Gibsson vrije energie G vinden.

$$G = H - S * T$$

$$G = \frac{\overline{\omega_{AA}} * Z}{2} \chi_A + \frac{\overline{\omega_{BB}} * Z}{2} \chi_B + RT \chi_A \chi_B \chi_{AB} + RT (\chi_A \ln(\chi_A) + \chi_B \ln(\chi_B))$$

Chemische potentiaal in een oplossing

Aan de hand van de bekomen waarden voor Gibsson vrije energie G kunnen we de chemische potentiaal  $\mu$  van A en B vinden.

Dit doen we door G partieel af te leiden naar  $n_a$  en  $n_b$ .

Voor  $\mu_A$  vinden we:

$$\mu_A = \frac{\overline{\omega_{AA}} * Z}{2} + RT (\ln(\chi_A)) + RT \chi_{AB} (1 - \chi_A)^2$$

Voor  $\mu_B$  vinden we:

$$\mu_B = \frac{\overline{\omega_{BB}} * Z}{2} + RT (\ln(\chi_B)) + RT \chi_{AB} (1 - \chi_B)^2$$

Activiteit in een oplossing

De activiteit van opgeloste stoffen is gelijk aan de concentratie van die stof.

We introduceren een nieuwe grootheid molaire concentratie:  $[B] = \frac{c_B}{c^\circ} \approx \frac{\rho_{AB}}{M_A} = \text{activiteit}$ , met B de opgeloste stof en A het oplosmiddel.

Reactiequotiënt in een oplossing

$$Q_c = \frac{\prod [P]^{V_P}}{\prod [R]^{V_R}}$$

Bij chemisch evenwicht geldt:

$$Q_c = K_c^\circ$$

$K_c^\circ$  kun je rechtstreeks uit de tabellen bepalen

Massabalans in functie van de vorderingsgraad

Hiervoor kan er opnieuw een massabalans worden opgesteld maar dan a.d.h.v. de vorderingsgraad  $\xi$ :

Neem bijvoorbeeld:  $AB \rightleftharpoons A + B$

De vorderingsgraad per volume-eenheid van het reagens =  $[R] = [R]_0 - \nu_R * \xi$

De vorderingsgraad per volume-eenheid van het reactieproduct =  $[P] = \nu_R * \xi$

Aantal keer dat de reactie plaatsvond per volume eenheid	$AB$	$A$	$B$
0	$[AB]_0$	0	0
$\xi$	$[AB]_0 - \xi$	$\xi$	$\xi$

Principe van Le Châtelier

Invloed temperatuur op chemisch evenwicht

We weten dat:

$$K_a^\circ = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}}$$

Hieruit kunnen we afleiden dat:

$$\ln(K_a^\circ) = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = -\frac{\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ}{RT} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

$$\frac{\partial \ln(K_a^\circ)}{\partial T} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

In bovenstaande reactie wordt het duidelijk dat het teken van  $\Delta H^\circ$  bepalend is en ook de grootte van T.

	Endotherm ( $\Delta H > 0$ )	Exotherm ( $\Delta H < 0$ )
T stijgend	$K_a^\circ$ stijgend	$K_a^\circ$ dalend
T dalend	$K_a^\circ$ dalend	$K_a^\circ$ stijgend

We weten al dat:

- ➔  $K_a^\circ$  stijgend => evenwicht naar rechts
- ➔  $K_a^\circ$  dalend => evenwicht naar links

Invloed druk op chemisch evenwicht

$$\frac{\partial}{\partial P}(\ln(K_P^\circ)) = \frac{\partial}{\partial P}\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right) = 0 \text{ (want in principe drukonafhankelijk)}$$

Dus we moeten op een andere manier werken, we weten dat in ideale gasmengsels geldt:

$$K_\chi = K_P^\circ * \left(\frac{P^\circ}{P_{tot}}\right)^{\Delta v} = K_P^\circ * (P_{tot}^*)^{-\Delta v}$$

$$\ln(K_\chi) = \ln(K_P^\circ) - \Delta v * \ln(P_{tot}^*)$$

$$\frac{\partial}{\partial P}(\ln(K_\chi)) = \frac{-\Delta v}{P_{tot}^*}$$

Opnieuw evalueren we het gedrag van het evenwicht onder verschillende P:

	$\Delta v > 0$	$\Delta v < 0$
P stijgend	$K_\chi$ dalend	$K_\chi$ stijgend
P dalend	$K_\chi$ stijgend	$K_\chi$ dalend

We weten al dat:

- $K_\chi$  stijgend => evenwicht naar rechts
- $K_\chi$  dalend => evenwicht naar links

Invloed concentratie op chemisch evenwicht

Een willekeurige reactie gaat opgelost door in het oplosmiddel A.

Opnieuw zal  $\frac{\partial}{\partial n_A} (\ln(K_c)) = \frac{\partial}{\partial n_A} \left( -\frac{\Delta G^\circ}{RT} \right) = 0$  want onafhankelijk van concentratie.

Dus zetten we  $K_c^\circ$  om:

$$K_c^\circ = \frac{\prod_P [P]^{V_P}}{\prod_R [R]^{V_R}}$$

$$K_c^\circ = \frac{\prod_P \left( \frac{n_P}{V_{tot} * c^\circ} \right)^{V_P}}{\prod_R \left( \frac{n_R}{V_{tot} * c^\circ} \right)^{V_R}}$$

$$K_c^\circ = \frac{\prod_P n_P^{V_P}}{\prod_R n_R^{V_R}} * \left( \frac{1}{V_{tot} * c^\circ} \right)^{\Delta v}$$

We definiëren  $K_n$  als:

$$K_n = \frac{\prod_P n_P^{V_P}}{\prod_R n_R^{V_R}}$$

En we weten dat:

$$V_{tot} \approx V_A = n_A * \bar{V}_A$$

Dus:

$$K_c^\circ = K_n * \left( \frac{1}{n_A * \bar{V}_A * c^\circ} \right)^{\Delta v}$$

$$K_c^\circ * (n_A * \bar{V}_A * c^\circ)^{\Delta v} = K_n$$

$$\ln(K_c^\circ) + \Delta v * \ln(n_A * \bar{V}_A * c^\circ) = \ln(K_n)$$

$$\frac{\partial \ln(K_n)}{\partial n_A} = \Delta v * \frac{\bar{V}_A * c^\circ}{n_A * \bar{V}_A * c^\circ}$$

$$\frac{\partial \ln(K_n)}{\partial n_A} = \frac{\Delta v}{n_A}$$

Opnieuw evalueren we het gedrag van het evenwicht onder verschillende concentraties:

	$\Delta v > 0$	$\Delta v < 0$
$n_A$ stijgend	$K_n$ stijgend	$K_n$ dalend
$n_A$ dalend	$K_n$ dalend	$K_n$ stijgend



We weten al dat:

- $K_n$  stijgend => evenwicht naar rechts
- $K_n$  dalend => evenwicht naar links

$\Delta G$  van een reactie (niet in standaardtoestand) bepalen met behulp van  $Q_A$

We weten dat:

$$\Delta G = \sum_P v_P \mu_P - \sum_R v_R \mu_R$$
$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln(a_A)$$

Hieruit kunnen we afleiden dat:

$$\Delta G = \sum_P v_P \mu_P^\circ - \sum_R v_R \mu_R^\circ + RT \ln \left( \frac{\prod_P a_P^{v_P}}{\prod_R a_R^{v_R}} \right)$$
$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln(Q_A)$$

Als reactie toevallig gebeurt in standaardtoestanden:

- Standaarddruk = 1 bar (= 100 000 Pa = 1 000 hPa)
- Standaardtemperatuur = 298.15K (25°)
- Standaardhoeveelheid = 1 mol
- Standaardconcentratie = 1 mol/l
- ...

Dan is  $Q_A = 1$  en geldt:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + 0$$

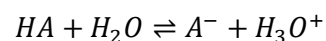
## Zuur-base evenwichten

Geen theorie te kennen alleen oefeningen.

Zuur = element dat proton afgeeft = protondonor

Base = element dat proton opneemt = protonacceptor

Typische reactie:



Met HA = zuur,  $A^-$  = geconjugeerde base,  $H_2O$  = base en  $H_3O^+$  = geconjugeerd zuur.

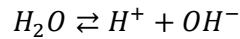
Met de volgende evenwichtsrelatie:

$$K_a^\circ = \frac{[H_3O^+][A^-]}{1 * [HA]}$$

Want het is een concentratie en de activiteit van het oplosmiddel  $H_2O$  is 1.  $K_a^\circ$  is de aciditeitsconstante en elk zuur heeft een specifieke waarde hiervoor. Je vindt deze waarde normaal terug in het tabellenboekje of je moet hem berekenen met volgende formule:

$$K_a^\circ = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}}$$

Tweede voorwaarde:



$$K_w = [OH^-][H^+] = 10^{-14}$$

Met  $K_w$  = het ionenproduct.

Als  $c_{0,zuur} = 0$ :

$$[OH^-] = [H^+] = 10^{-7}$$

$$pH = -\log[H^+]$$

$$pOH = -\log[OH^-]$$

$$pH + pOH = 14$$

	pH	pOH
Base oplossing	>7	<7
Zuur oplossing	<7	>7
Neutrale oplossing	7	7

pH en pOH van sterke zuren en basen:

$$pH = -\log[H^+] = -\log(c_{0,zuur})$$

$$pOH = -\log[OH^-] = -\log(c_{0,base})$$

pH en POH van zwakke zuren en basen:

$$pH = \frac{1}{2}pK_a - \frac{1}{2}\log(c_{0,zuur})$$

$$pOH = 7 + \frac{1}{2}pK_a + \frac{1}{2}\log(c_{0,base})$$

Met  $pK_a = -\log(K_a)$

$$pK_a + pK_b = 14$$

### **pH van een mengsel van zwakke zuren en van meerbasische zuren**

In dit geval komt het erop neer dat van de verschillende zuur-base-evenwichten datgene wordt genomen dat het sterkst is.

→ De geconjugeerde base van een sterk zuur is zo zwak dat haar aanwezigheid de pH van een waterige oplossing niet kan beïnvloeden.

→ Het geconjugeerde zuur van een sterke base is zo zwak dat zijn aanwezigheid de pH van een waterige oplossing niet kan beïnvloeden.

→ De geconjugeerde base van een zwak zuur is zelf een zwakke base en kan de pH van een waterige oplossing beïnvloeden.

→ Het geconjugeerde zuur van een zwakke base is zelf een zwak zuur en kan de pH van een

waterige oplossing beïnvloeden.

### Buffer

Een buffer heeft een paar criteria:

→ Een buffer bestaat uit een mengsel van een zwakke base of een zwak zuur met een zout van zijn corresponderend zuur of base.

→ Beide partners van het buffersysteem moeten in vergelijkbare hoeveelheden aanwezig zijn.

→ De pH van een buffer wordt bepaald door de  $K_a$  van het zuur waaruit hij is opgebouwd en is onafhankelijk van de absolute concentratie van de zure en basische component.

Bij een buffer geldt:

$$pH = pK_a + \log \frac{c_{baas}}{c_{zuur}}$$

## Oplosbaarheid

### Oplossingen

Volgens mij ook geen theorie te kennen

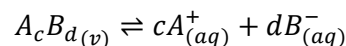
Een vaste stof, vloeistof of een gas kan oplossen in een oplosmiddel:

Als een vaste stof oplost in een oplosmiddel

- 1) Vorming ionen (vb.  $NaCl$ )
- 2) Moleculen blijven intact (vb. suiker)

### Oplossen vaste stof met vorming ionen

Algemeen:



$$Q_s = [A^+]^c [B^-]^d$$

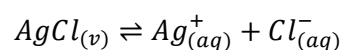
Met de oplosbaarheid = hoeveel mol  $A_c B_{d(v)}$  er is opgelost:

$$S = \frac{[A^+]}{c} = \frac{[B^-]}{d}$$

Bij evenwicht geldt:

$$Q_s = [A^+]^c [B^-]^d = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}} = K_s$$

Voorbeeld:



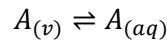
$$\frac{a_{Ag^+(aq)} * a_{Cl^-(aq)}}{a_{AgCl(v)}} = \frac{[Ag^+][Cl^-]}{1} = K_S = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}}$$

Als:

- $Q_S = K_S$  dan is de oplossing verzadigd
- $Q_S < K_S$  dan is de oplossing onverzadigd
- $Q_S > K_S$  dan is de oplossing oververzadigd

Oplossen vaste stoffen waarbij moleculen intact blijven

Algemeen:

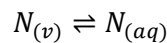


$$Q = [A]$$

Bij evenwicht geldt:

$$Q = [A] = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}} = K$$

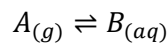
Voorbeeld:



$$\frac{a_{N(aq)}}{a_{N(v)}} = \frac{[N]}{1} = K = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}}$$

Oplossen gassen:

Algemeen:

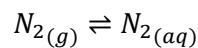


$$Q = \frac{[A]}{P_A^*}$$

Bij evenwicht geldt:

$$Q = \frac{[A]}{P_A^*} = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}} = K$$

Voorbeeld:



$$\frac{a_{N_2(aq)}}{a_{N_2(g)}} = \frac{[N_2]}{P_{N_2}^*} = K = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}}$$

**Wet van Henry:**

Als de druk stijgt dan gaat er meer gas oplossen.

$$[A] = K * P_A^*$$

Vloeistof oplossen in vloeistof

Like dissolves like:

Polair in polair

Apolair in apolair

## Elektrochemie

### Inleiding

Elektrochemie:

- ➔ Studie van de relaties tussen chemische veranderingen en elektrische arbeid.
- ➔ Elektrochemische cellen waarin redoxreacties plaatsvinden

Galvanische cel:

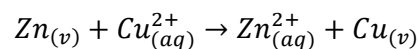
- ➔ Redoxreacties gebeuren spontaan en leveren nuttige elektrische arbeid

Elektrolytische cel:

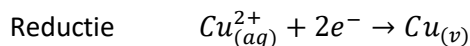
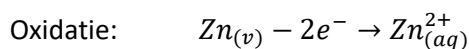
- ➔ Elektriciteit wordt gebruikt om niet-spontane reacties uit te voeren

### Galvanische cellen

Als een zink metaal ondergedompeld wordt in een kopersulfaatoplossing, dan treedt er een spontane redoxreactie op:



Deze reactie kunnen we opsplitsen in 2 deelreacties:



Op deze manier geen nuttige arbeid.

Als deze twee deelreacties plaatsvinden in twee halfcellen van een galvanische cel dan wel.

De twee halfcellen zijn verbonden door een zoutbrug, waardoorheen ionen kunnen gaan (niet de elementen van de redoxreactie).

De twee halfcellen zijn ook verbonden door een metallische geleider, waardoor elektronen kunnen gaan.

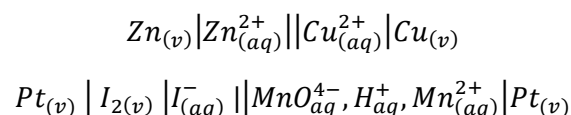
Anode halfcel: kant waar elektronen het systeem verlaten via draad, kant waar oxidatiereactie plaatsvindt.

Kathode halfcel: kant waar elektronen het systeem binnengaan via draad, kant waar reductiereactie optreed.

**Actieve elektrode:** als de elektrode deelneemt in een deelreactie.

**Inerte of inactieve elektrode:** als de elektrode zelf niet deelneemt in een deelreactie.

Notatie galvanische cel:



Anode halfcel links, kathode halfcel rechts, || tussen twee halfcellen, | tussen twee verschillende fasen, elektrode staan uiterst rechts, soms ook concentratie naast oplossingen.

### Elektromotorische kracht van een galvanische cel $E_{cel}$

Zink geeft elektronen gemakkelijker af dan koper, dus er ontstaat een spanningsverschil tussen de twee halfcellen en als ze worden verbonden met een geleider dan zullen er elektronen van Zink naar koper gaan.

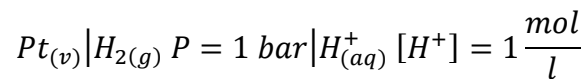
Dit spanningsverschil noemt men de celspanning of elektromotorische kracht  $E_{cel}$ .

### Elektrodepotentialen

Celspanning = verschil tussen 2 elektrodepotentialen.

Een elektrodepotentiaal is alleen meetbaar ten opzichte van een tweede halfcel.

Daarom is er nood aan een standaardelektrode: de standaardwaterstofelektrode.



Bij 25 °C bedraagt de standaard elektrodepotentiaal  $E_{H^+/H_2}^0 = 0 \text{ V}$ .

Alle andere standaard elektrodepotentialen worden berekend door een galvanische cel te construeren met de standaardwaterstofelektrode en de celspanning  $E_{cel}^0$  te meten.

Als de standaard elektrodepotentiaal hoog is => elektronen naar die stof

Als de standaard elektrodepotentiaal laag is => elektronen weg van die stof

### Celspanning onder standaardomstandigheden

Onder een specifieke spanning is  $E_{cel}$  maximaal en is er sprake van een reversibel proces:

$$\Delta G = W_{omg}$$

$$\Delta G = -n * e^- * N_A * E_{cel}$$

Met  $n$  = het aantal mol getransfereerd, met  $N_A$  het getal van Avogadro en  $e^-$  lading van een elektron.

Of met gebruik van constante van Faraday  $F$  = lading van 1 mol elektronen =  $96\,485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}$ :

$$\Delta G = -n * F * E_{cel}$$

$$E_{cel} = \frac{-\Delta G}{n * F}$$

Onder **standaardomstandigheden** geldt:

$$E_{cel}^0 = \frac{-\Delta G^0}{n * F}$$

### Celspanning als de concentratie verandert: wet van Nernst

Hoe verandert de celspanning als we de concentratie van zink of koper verhogen of verlagen?

We weten dat:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln(Q_A)$$

Dus:

$$E_{cel} = \frac{-\Delta G^0 - RT \ln(Q_A)}{n * F}$$

$$E_{cel} = E_{cel}^0 - \frac{RT}{nF} \ln(Q_A)$$

De celspanning verandert slechts zeer weinig bij afwijking van de standaardcondities.

### Concentratiecellen

Er bestaan ook galvanische cellen waarbij de halfcellen dezelfde componenten bevatten maar in een verschillende concentratie.

De celspanning van concentratiecellen is doorgaans klein.

### Tips and tricks oefeningen

Dit zijn gewoon wat random tips die ik opschreef tijdens werkcolleges

### Elektronen

Zie de ppt's

Orbitalen willen volledig gevuld, of voor de helft gevuld (alleen mogelijk als de twee specifieke subshillen ongeveer gelijke energie hebben) dit gebeurt eigenlijk alleen in speciale gevallen (Zwavel bvb niet).

Als ion dan elektronen uit de hoogste hoofdschil halen of toevoegen (en als die schil leeg is de hoogste subschil veranderen)

De afschermingsconstante  $\sigma$  voor een bepaald elektron wordt volgens bepaalde regels berekend.

(Note: ge telt een elektron niet mee, ge berekent de afscherming van de ANDERE elektronen tegenover die elektron)

$$Z_{eff} = Z - \sigma$$

#### Waarden voor de afschermingsconstante $\sigma$

Een elektron in het hoogste niveau schermt andere elektronen in dat niveau af met een factor 0,35. Elektronen in het op 1 na hoogste niveau schermen af met een factor 0,85. Dieper gelegen elektronen schermen af met de maximale factor 1.

Als er ongepaarde elektronen zijn dan paramagnetisch?

Bij de opmaak van Lewis structuur: H bindt bijna altijd met O, atomen uit de eerste of tweede periode hebben maximaal  $sp^3$  hybridisatie vormen, F nooit int midden. (Zorg ervoor dat elk atoom 2/8 elektronen in zijn bereik heeft). Je moet kijken naar aantal elektronen op buitenste schil voor aantal valentieelektronen (zie bvb As, dit heeft er maar 5). Vanaf schil 3  $sp^3d$  hybridisaties mogelijk dus meer dan 4 bindingen en centraal atoom.

Als ze resonantiestructuren vragen dan alle mogelijke combinaties opschrijven en dan pas zeggen welke best is. (begin met elk atoom te verbinden met enkele binding en vervolgens een dubbele binding toevoegen enzo.)

Een zuur is sterk als: De vrij enthalpie verandering bij de splitsing van het zuur super negatief is, als het anion stabiel is door resonantie (wat betekent dat energie laag is van anion, dus grote energie verandering bij splitsing)

Wat is de stabielste geconjugeerde base? De geconjugeerde base met de meeste resonantievormen en waarbij de ladingen verdeeld zijn over het meeste elektronen is het stabielste.

Als je hybridisatie uitlegt, dan overloop je elk atoom en zeg je het geraamte, de basis en vervolgens zeg je eventueel of er een pi-systeem is en door welke p orbitalen dit wordt veroorzaakt en in hoeveel bindingen/vrije elektronenparen dit resulteert.

Conjugatie = er is een orbitaaloverlap tussen alle pi bindingen en de dubbele bindingen zijn dus gedelokaliseerd

Verwacht je de vorming van een geconjugerd systeem? Als er H's zijn dan niet: Nee, H atomen hebben geen 1p orbitaal dat kan koppelen tot een geconjugerd systeem. Het 2p orbitaal van H ligt te hoog in energie, dus koppeling met N 2p orbitalen is weinig voordelig.

Leer de vormen opnieuw.

### Thermodynamica en chemisch evenwicht

Als enthalpie van stof nul is, betekent dit niet dat de entropie of de vrije energie van die stof nul is.

Voorspel teken  $\Delta S$ : kijk naar aantal deeltjes in gasfase.

Voorspel teken  $\Delta H$ : verbranding betekent negatieve enthalpie.

Voorspel teken  $\Delta G$ : kijk naar tekens  $\Delta S$  en  $\Delta H$ .

$\Delta_r H$ ,  $\Delta_r S$ ,  $\Delta_r G$  en  $K$  zijn temperatuur afhankelijk.

$$d(\Delta H) = \Delta C_p * dT$$

$$\Delta S = nC_p \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

$$\Delta_r G = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln(Q_A)$$

$$K = e^{-\frac{\Delta_r G}{RT}} = e^{-\frac{\Delta_r H^0}{RT} + \frac{\Delta_r S^0}{R}}$$

$$\ln\left(\frac{K_1}{K_2}\right) = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$K_p^\circ$  en  $G$  zijn ook drukafhankelijk, om de evenwicht constante onder andere druk te kunnen berekenen moeten we overschakelen naar  $K_\chi$ :

$$K_\chi = K_p^\circ * \left(\frac{P^\circ}{P_{tot}}\right)^{\Delta v} = \frac{\prod_P (\chi_P)^{V_P}}{\prod_R (\chi_R)^{V_R}}$$

$$G(P) = G(P^\circ) + n * R * T * \ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right)$$

Sterkte van een binding berekenen: bereken atomisatie enthalpie stof, door de vormingsenthalpie van die stof op te tellen bij de dissociatie enthalpie.



Bereken  $q, w, \Delta U, \Delta H$  en  $\Delta S$  voor het totale proces:  $q =$  warmte erin gestoken,  $\Delta H = q$  bij constante druk,  $w = w_{\text{nuttig}} - PdV$ ,  $\Delta U = q + w$ ,  $\Delta S = \frac{q}{T} = \frac{\Delta H}{T}$  bij constante T en  $\Delta S = nC_p \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$  als temperatuur verandert.

Principe van Châtelier belangrijk

Toevoeging van een katalysator heeft geen invloed op evenwicht

Bij gassen reken je best met drukken in je massatabel.

Vormingsenthalpie =  $\Delta_f H^\circ$  en vormings-vrije enthalpie =  $\Delta_f G^\circ$ , dit is als je **1 mol van die stof vormt**.

Ideale gaswet: pascal, kubieke meter,  $R=8.31$

Bepaal samenstelling van dit mengsel onder andere druk = zoek de molfractie

### Oplossingen, zuren en basen

Als iets oplost in een oplosmiddel dan lost het volledig op behalve als het oplosbaarheidsproduct te klein is dan zal er neerslag ontstaan.

Als er verschillende ionen zijn opgelost dan moet je zoeken tussen de verschillende oplosbaarheidsproducten van alle mogelijke combinaties van ionen om te zien of er neerslag zal vallen.

Tip: Alle verschillende reactie uitschrijven en vervolgens een massatabel maken

Als je een polyprotisch zuur of base hebt zoek welke K het grootste is en ga ervan uit dat degene met de kleinste K niet meetelt en bereken reactie met de grootste K, vervolgens bereken je met de bekomen waarde de tweede reactie.

Als je een geconjugeerd zuur base paar hebt in u concentratie (aka een buffer), dan zal al de  $H^+$  en  $OH^-$  in die oplossing binden met het ene element ter vorming van het ander element en moet je de PH berekenen met behulp van de concentraties (zie formule)

Bij vraag over  $CO_2$  in de atmosfeer ofzo als er grote hoeveelheid is zal de concentratie van  $CO_2$  in zee bijvoorbeeld ook constant zijn en niet verminderen door de reactie met  $H_2O$  want als het opgelost  $CO_2$  weggeaard dan zal er meer  $CO_2$  uit de atmosfeer oplossen in water.

Ook als de Ph gegeven is dan zal het aantal  $H^+$  ionen constant zijn.

Niet de exponenten vergeten bij oplosbaarheid.

### Calciumfluoride oefening opnieuw maken

#### Elektrochemie

Als ze vragen hoeveel stroom een batterij kan leveren: schrijf de globale reactie op zie welke kant (anode kathode) het beperkend reagens heeft en hoeveel mol dit is. Doe dan dit aantal mol maal het aantal elektronen dat per reactie worden uitgewisseld en maal F.

Positieve elektrode = kathode = rechts = hoogste E

Bereken E van concentratie cellen ( $E_0$  niet gegeven): schrijf beide halfreacties uit, bereken hieruit E met  $E_0$  als onbekende, doe de twee formules min elkaar ( $E_0$  schrapt vanzelf) en je bekomt E totaal.

Als een niet standaardomstandigheid is: schrijf beide halfreacties uit, bereken  $E_1$  en  $E_2$  met de formule doe ze min elkaar en je bekomt  $E$ .

Als je concentratie zoekt en  $E$  is gegeven: bereken  $E_1$  en  $E_2$  met onbekende  $c$ , doe ze min elkaar en stel gelijk aan  $E$ .

$K$  is gevraagd: bereken  $n_1 \cdot \log(K_1) - n_2 \cdot \log(K_2) = \log(K) > 0 \Rightarrow K > 1$ . Anders  $K_1$  en  $K_2$  omwisselen. Met  $n_1$  en  $n_2$  het aantal keer dat die reactie moet gebeuren om gelijk aantal elektronen te hebben.  $\log(K_1)$  zal  $n_2$  bevatten als  $n$  en  $\log(K_2)$  zal  $n_1$  bevatten als  $n$ . Dus je zult  $n_1 \cdot n_2$  kunnen ontbinden.

Is de reactie aflopend = is  $K \gg 1$

Bereken de concentratie van een stof nadat de batterij is leeggelopen: leeggelopen betekent  $E_1 = E_2$ , ge weet  $E_1$  en  $E_2$  dus er moet nog minstens een  $Q$  gegeven zijn en dan kun je de concentratie berekenen.