

# HOOFDSTUK AGGREGATIETOESTANDEN

---

# AGGREGATIETOESTANDEN

<b>1. AGGREGATIETOESTANDEN .....</b>	<b>1</b>
<b>2. INTERMOLECULAIRE KRACHTEN – OORSPRONG AGGREGATIETOESTANDEN .....</b>	<b>2</b>
2.1 INTERMOLECULAIRE KRACHTEN .....	2
1. <i>Dipool-dipool interacties</i> .....	2
2. <i>London dispersiekrachten</i> .....	4
3. <i>Waterstofbruggen</i> .....	5
2.2 RELATIE KINETISCHE ENERGIE VERSUS INTERMOLECULAIRE KRACHTEN .....	6
<b>3. FASE-DIAGRAMMA .....</b>	<b>7</b>
3.1 ALGEMENE KENMERKEN VAN EEN FASE-DIAGRAMMA .....	7
3.2 FASE-DIAGRAMMA VAN H <sub>2</sub> O .....	9
<b>4. KEY CONCEPTS .....</b>	<b>11</b>
<b>5. OEFENINGEN .....</b>	<b>12</b>
<b>6. ANTWOORDEN .....</b>	<b>12</b>

# AGGREGATIETOESTANDEN

Tot hiertoe werd de aandacht steeds op de microscopische eigenschappen (atomen, ionen, moleculen) van materie gericht. In de komende hoofdstukken zal de focus op de *macroscopische eigenschappen van materie* liggen, met andere woorden het gedrag van materie wanneer een groot aantal atomen, ionen of moleculen aanwezig zijn. Waarom zijn bijvoorbeeld een groot aantal verbindingen gassen bij standaard druk (1 atm) en temperatuur (25°C), terwijl andere vloeibaar of vast zijn. In wat volgt zullen we de specifieke eigenschappen van iedere aggregatietoestand bespreken, alsook de oorsprong van de krachten die aanleiding geven tot een verschil in aggregatietoestand.

## **1. Aggregatietoestanden**

Alle materie komt steeds voor onder één van de drie aggregatietoestanden, ook wel fasen genoemd: de *gasvormige*, de *vloeibare* en de *vaste* toestand. Bij een vaste stof zitten de deeltjes dicht bij elkaar en gefixeerd in een vaste vorm, zonder vormvrijheid. In een vloeistof zitten de deeltjes eveneens dicht bij elkaar, maar kennen ze een beperkte vormvrijheid. Gassen bezitten geen specifieke vorm waardoor ze de vorm aannemen waarin ze zich bevinden. Dit komt omdat de deeltjes ver van elkaar verwijderd zijn en zo goed als op zichzelf bewegen. Aangezien de deeltjes bij vloeistoffen en vaste stoffen dicht bij elkaar zitten, worden deze fasen *gecondenseerde fasen* genoemd.

Vele, vooral zuivere componenten bezitten echter de mogelijkheid om onder bepaalde omstandigheden zowel als een gas, vloeistof of vaste stof voor te komen. Nemen we hierbij water als voorbeeld. Bij een druk van 1 atmosfeer zal water in de vaste toestand aanwezig zijn onder 0°C, in de vloeibare toestand tussen 0 en 100°C terwijl boven 100°C waterdamp ontstaat. We merken hierbij op dat de chemische samenstelling van de molecule (H<sub>2</sub>O) identiek is, terwijl het fysisch karakter met bijhorende eigenschappen per aggregatietoestand verschilt. Bovendien is een fasetransitie reversibel. Door waterdamp terug af te koelen tot een temperatuur tussen 0 en 100°C kan water terug in de vloeibare toestand gebracht worden.

## 2. Intermoleculaire krachten – oorsprong aggregatietoestanden

Wat bepaald nu waarom een component bij een bepaalde  $P$  en  $T$  als een gas, vloeistof of vaste stof voorkomt. Hiervoor zal men rekening moeten houden met enerzijds de kinetische energie van de moleculen en anderzijds de zogenaamde intermoleculaire krachten. Dit zijn de krachten die spelen tussen moleculen, welke zeker bij gecondenseerde fasen tot uiting komen.

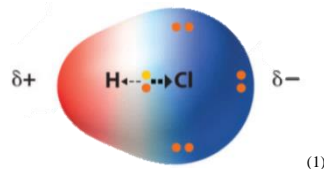
### 2.1 Intermoleculaire krachten

**Intermoleculaire** krachten worden gedefinieerd als de *attractiekrachten* die heersen tussen moleculen onderling. Er bestaan meerdere types intermoleculaire krachten waarvan de waterstofbrug en de ‘van der Waals’ krachten (dipool-dipool interacties en London interacties) de belangrijkste zijn.

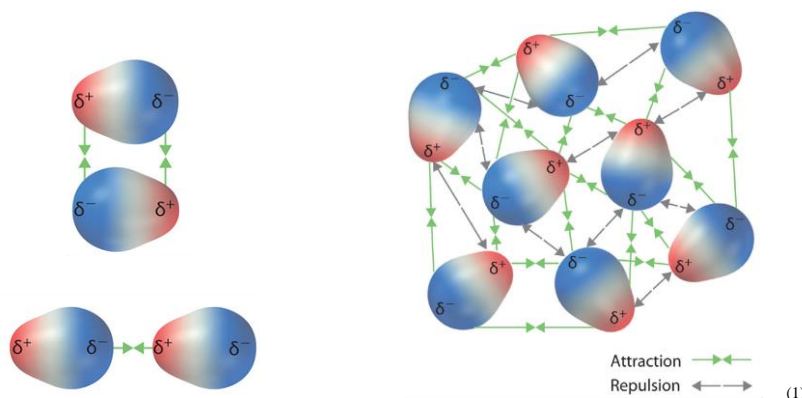
Intermoleculaire krachten mogen niet verward worden met de zogenaamde *intramoleculaire* krachten binnenin één moleculen, dit zijn de zogenaamde chemische bindingen (covalent, ionair, metallisch).

#### 1. Dipool-dipool interacties

Dipool-dipool interacties ontstaan tussen **polaire** moleculen (moleculen met een covalente binding met partieel ionair karakter – zie chemische binding) zoals HCl en H<sub>2</sub>O. Polaire moleculen vertonen elk één dipoolmoment, resulterend uit een verschil in elektronegativiteit.

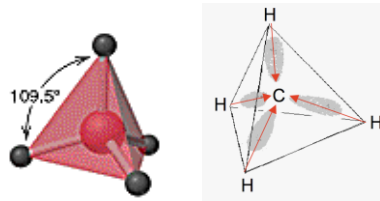


Wanneer verschillende moleculen in een systeem aanwezig zijn, kan er tussen de moleculen onderling een attractiekracht gegenereerd worden wanneer de partieel positieve ( $\delta^+$ ) kant van de ene molecule wordt aangetrokken door de partieel negatieve kant ( $\delta^-$ ) van de andere molecule.



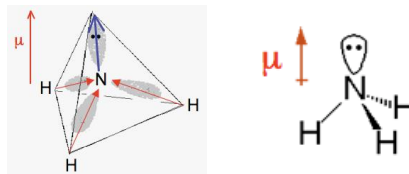
In een **meeratomige** molecule zijn behalve de **polariteit** in elke binding, ook de **geometrie** van de molecule en de **oriëntering** van de niet-bindende elektronenparen erg belangrijk. Bijgevolg is in een meeratomige molecule het dipoolmoment  $\mu$  gelijk aan de som van alle dipoolvectoren die in de molecule voorkomen, m.a.w.:

- **Symmetrische** moleculen zoals methaan ( $\text{CH}_4$ ) hebben géén dipoolmoment



- elke C – H binding is polair  $\leftarrow \begin{matrix} \delta^- & \delta^+ \end{matrix}$
- alle dipoolvectoren zijn echter symmetrisch verdeeld in de ruimte
- Aldus is de som van alle vectoren 0
- $\text{CH}_4$  is bijgevolg apolair :  $\mu = 0$

- **Asymmetrische** moleculen zoals ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) hebben wél een dipoolmoment



- elke N - H binding is polair  $\leftarrow \begin{matrix} \delta^- & \delta^+ \end{matrix}$
- De 4 vectoren (het vrij elektronenpaar vormt de 4<sup>de</sup> vector) versterken elkaar zodat de molecule een vrij sterk dipoolmoment bezit :  $\mu = 1,49\text{D}$  met  $\delta^+$  in het grondvlak van de pyramidale structuur,  $\delta^-$  op N.

### Opmerkingen

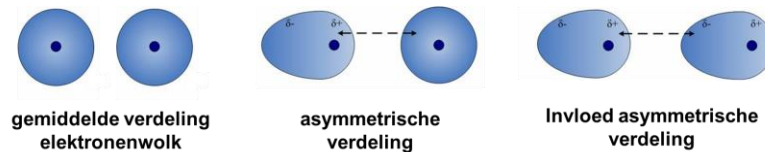
- De dipool-dipoolinteractie bedraagt ongeveer 3 % van een covalente bindingskracht.
- Hoe groter het dipoolmoment van de molecule, hoe hoger doorgaans het kookpunt. Voor verbindingen met vergelijkbare molecuulmassa is dit geïllustreerd in onderstaande tabel.

Verbinding	Formule	M	Dipoolmoment (D)	Kookpunt* (K)
Propaan	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	44,09	0,08	231
Acetonitrile	$\text{CH}_3\text{CN}$	41,05	3,92	355

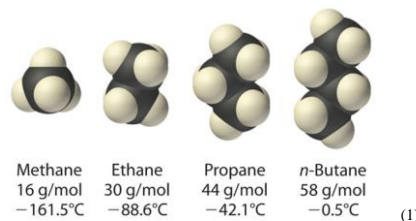
\* bij  $P = 1 \text{ atm}$

## 2. London dispersiekrachten

Deze krachten vinden hun oorsprong in de beweging van de elektronen. Gedurende een kortstondig ogenblik kan het zo zijn dat de elektronenwolk, zelfs in een symmetrische molecule, niet symmetrisch verdeeld is rond het zwaartepunt van de positieve kernen. Daardoor ontstaat kortstondig een dipool in de molecule die op haar beurt een dipool kan induceren in de omgevende moleculen. De aantrekkingskracht tussen deze kortstondige dipolen is dan de oorzaak van de Londonkracht.



Aangezien elke molecule elektronen bevat zijn Londonkrachten mogelijk én bij symmetrische én bij asymmetrische moleculen. Hoe groter de moleculen, des te omvangrijker de bijbehorende elektronenwolk en dus hoe gemakkelijker deze laatste onderhevig is aan distortie. Bijgevolg nemen Londonkrachten toe met de afmeting van de molecule (zie onderstaande figuur: kookpunt in functie van M).

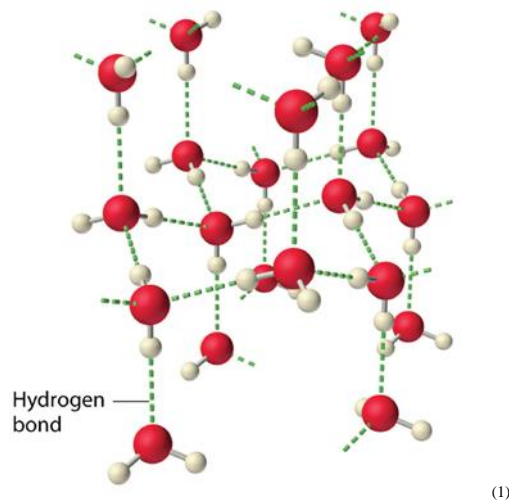


Experimenteel (zie onderstaande tabel) stelt men vast dat, in tegenstelling tot wat men intuïtief zou aanvoelen, de Londonkrachten belangrijker zijn dan de dipool-dipoolkrachten. Zo neemt bv. van HI naar HCl het dipoolmoment toe, dus ook de dipoolkrachten, doch anderzijds daalt de afmeting van de molecule en ook de Londonkrachten. Aangezien deze laatste de belangrijkste zijn, zal in totaal genomen de intermoleculaire aantrekkingskracht afnemen van HI naar HCl en zal bijgevolg het smeltpunt en kookpunt dalen.

Molecule	Dipoolmoment (D)	Attractie-energie (kJ.mol <sup>-1</sup> )		Smeltpunt (K)	Kookpunt (K)
		Dipool-dipool	London		
CO	0,12	0,0004	8,74	74	82
HI	0,38	0,025	27,9	222	238
HBr	0,78	0,69	21,9	185	206
HCl	1,03	3,31	16,8	158	188

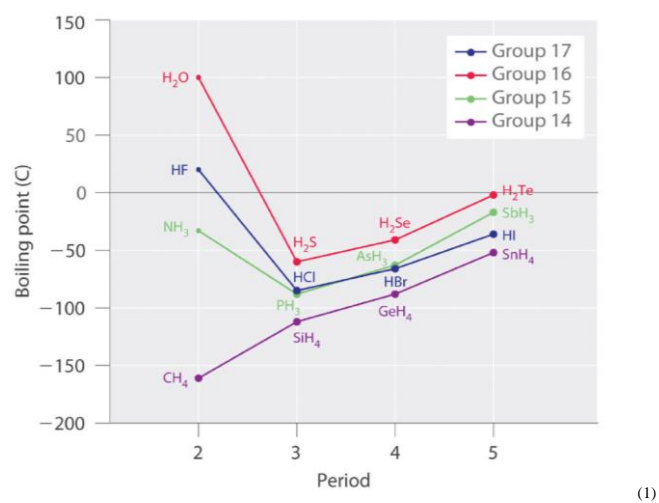
### 3. Waterstofbruggen

In H-verbindingen met sterk elektronegatieve elementen (F, N, O) oefenen deze laatste zo'n sterke aantrekking uit op het bindend elektronenpaar dat de partiële lading op het proton zeer groot is. Hierdoor ontstaat een sterke aantrekking tussen een  $H^{\delta+}$  van de ene molecule en een vrij elektronenpaar van het elektronegatief element van een tweede molecule. Deze bindingssterkte is veel groter dan de gebruikelijke dipool-dipool interactie en wordt de H-brug genoemd. In onderstaand voorbeeld worden de waterstofbruggen in ijs weergegeven.



#### Gevolgen van de H-bruggen:

- Het kookpunt van de H-brugvormende verbindingen valt veel hoger uit dan theoretisch verwacht o.b.v. de London-krachten alleen (zie onderstaande figuur).



De kookpunten van de hydriden van groep 14 lopen op van  $CH_4$  tot  $SnH_4$  met toenemende molaire massa  $M$  in overeenstemming met de toenemende Londonkracht in deze

symmetrische apolaire verbindingen. In de andere groepen echter wijkt het kookpunt van de lichtste verbinding in elke serie (resp.  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) zeer sterk af van de trend van groep 14, omdat extra energie nodig is om de H-bruggen in  $\text{NH}_3(\text{l})$ ,  $\text{HF}(\text{l})$  en  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  te verbreken en aldus de dampfase te bereiken. In water ( $\text{H}_2\text{O}$ ) zijn per molecule 2 H-bruggen mogelijk waardoor het kookpunt zeer hoog uitvalt, zelfs hoger dan dit van  $\text{HF}$  alhoewel de individuele  $\text{H}\cdots\text{F}$  brug sterker is maar waar numeriek slechts één H-brug per  $\text{HF}$  molecule mogelijk is. Zonder H-brug zou het normale kookpunt van water bij ongeveer  $-100\text{ }^\circ\text{C}$  liggen.

- Ook organische solventen zoals methanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) en ethanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ), alsook organische componenten zoals glucose ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) hebben in verhouding vrij hoge kookpunten ten gevolge van H-brug vorming.
- Door H-brugvorming valt de oplosbaarheid voor sommige F, O, N bevattende verbindingen extreem hoog uit in  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,....
- H-brugvorming is ook een rechtstreekse oorzaak van de tetraëdrische omringing door H-atomen rond O in ijs, resulterend in een ijle structuur en kleinere dichtheid van ijs t.o.v. vloeibaar water.
- De sterkte van een typische H-brug bedraagt grosso modo 5 % van deze van een covalente binding, maar de gecombineerde sterkte van vele H-bruggen in één molecule kan enorm zijn.
- H-brugvorming is trouwens van cruciaal belang bij de moleculeopbouw van levende wezens, bij de celdeling (dubbele streng in DNA), proteïnen, (o.a. secundaire en tertiaire structuren van eiwitten).

## 2.2 Relatie Kinetische energie versus intermoleculaire krachten

Het bestaan van iedere aggregatietoestand (inclusief de overgang van de ene naar de andere aggregatietoestand) dient geïnterpreteerd te worden in functie van het evenwicht tussen (i) de intermoleculaire krachten aanwezig in het systeem en (ii) de heersende kinetische energie die in staat moet zijn om de krachten te overwinnen.

In een gas zijn de aantrekkingskrachten relatief klein ten opzichte van de hoge kinetische energie. Door hun snelle beweging zullen moleculen zich hier gemiddeld genomen ver van elkaar bevinden waardoor de attractiekrachten verwaarloosd kunnen worden (met uitzondering van gassen bij zeer hoge drukken – zie afwijkingen van de ideale gaswet).

In een vloeistof is de kinetische energie veel lager dan in een gas en zijn de intermoleculaire krachten relatief gezien sterker. Doordat er in deze fase nog steeds een voldoende kinetische

energie aanwezig is, bezitten moleculen toch voldoende energie om rond elkaar te bewegen wat resulteert in een vormvrijheid.

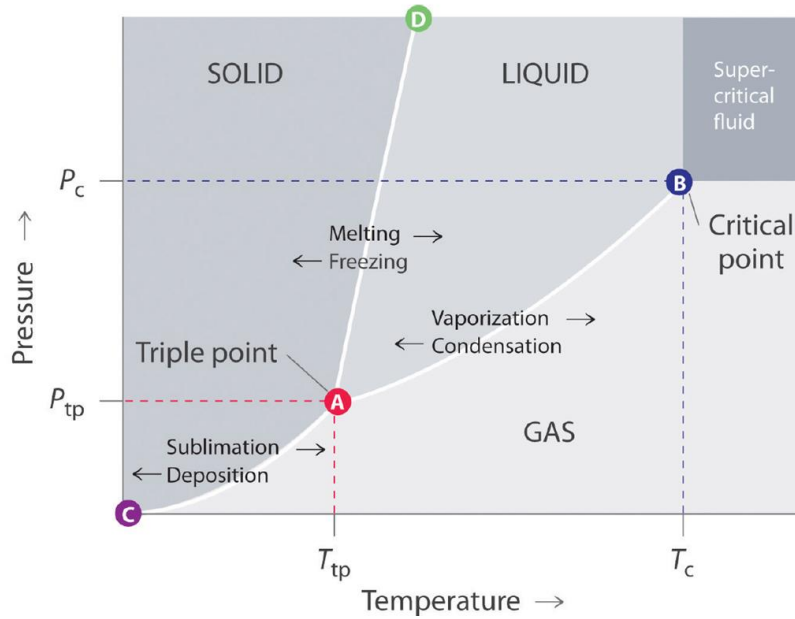
In een vaste stof overheersen de intermoleculaire attractiekrachten die relatief gezien zeer sterk zijn ten opzichte van de heersende kinetische energie. In deze toestand bezit de molecule onvoldoende energie om moleculen rond elkaar te laten bewegen waardoor iedere molecule gefixeerd zit.

Gevolg is dat intermoleculaire krachten eigenschappen zoals smeltpunt, kookpunt... van moleculen mee gaan bepalen. Vloeistoffen gaan koken wanneer er voldoende kinetische (thermische) energie aanwezig is om de intermoleculaire krachten die hen samenhouden te overwinnen. Vaste stoffen gaan smelten wanneer er voldoende kinetische (thermische) energie aanwezig is om de intermoleculaire krachten die de moleculen op hun plaats houden te overwinnen.

### **3. Fase-diagramma**

#### **3.1 Algemene kenmerken van een fase-diagramma**

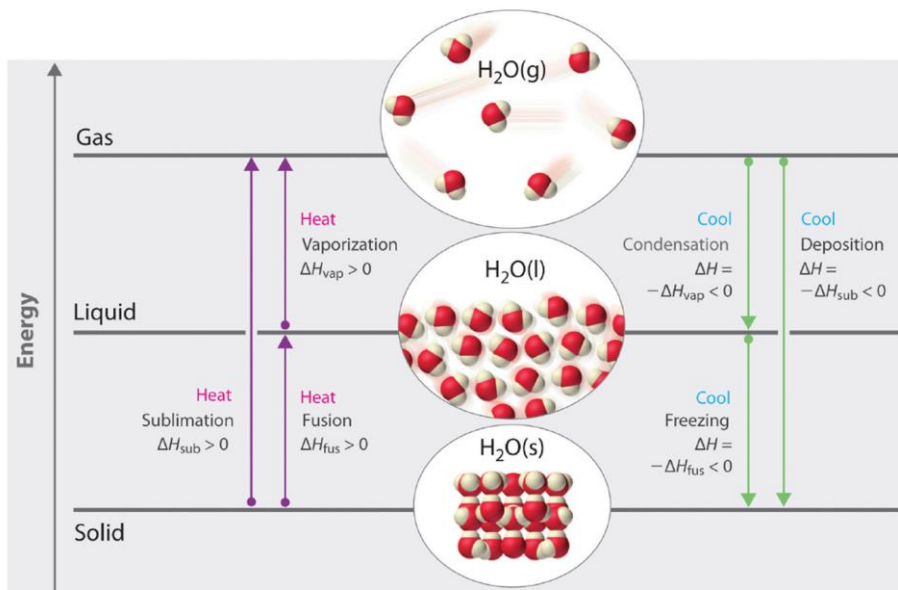
Een fase-diagramma, ook wel een P–T diagramma genoemd, bestaat typisch uit discrete regio's. Men onderscheidt voor iedere stof drie fasen – de vaste, vloeibare en gasvormige fase – en de superkritische regio. Elke regio omvat een reeks van combinaties van P en T waarbij de fase stabiel is. De lijnen in een fase-diagramma corresponderen met die combinaties van P en T waarbij twee fasen in evenwicht met elkaar voorkomen. De lijn AB correspondeert met de **dampdruklijn**. Deze lijn scheidt de vloeistoffase van de gasfase en toont de variatie van het kookpunt van water in functie van de P. De vloeistoffase en gasfase zijn op deze lijn met elkaar in evenwicht. Wanneer de lijn horizontaal overschreden wordt, spreekt men van *verdampen* enerzijds en *condenseren* anderzijds. De lijn AD correspondeert met de **smeltlijn** die de vloeistoffase van de gasvormige fase begrensd en het smeltpunt in functie van de P beschrijft. Het horizontaal overschrijden reflecteert in *smelten* of *stollen*. De **sublimatielijn** (lijn AC) geeft de grens tussen de vaste fase en de gasvormige fase weer. Wanneer de vaste fase omgezet wordt in een gas, spreekt men van *sublimatie*. Indien een gas omgezet wordt in een vaste stof, spreekt men van *depositie*.



(1)

De dampdruklijn, smeltlijn en sublimatielijn komen allen samen één punt (punt A). In dit punt, het triple punt, bestaan alle drie de fasen naast elkaar. De superkritisch regio wordt bereikt vanaf een bepaalde kritische temperatuur  $T_c$  en kritische druk  $P_c$ . Bemerkt dat ieder fase-diagramma geldig is voor één type zuivere stof in een gesloten systeem. In een open systeem zijn de afwijkingen echter vrij klein.

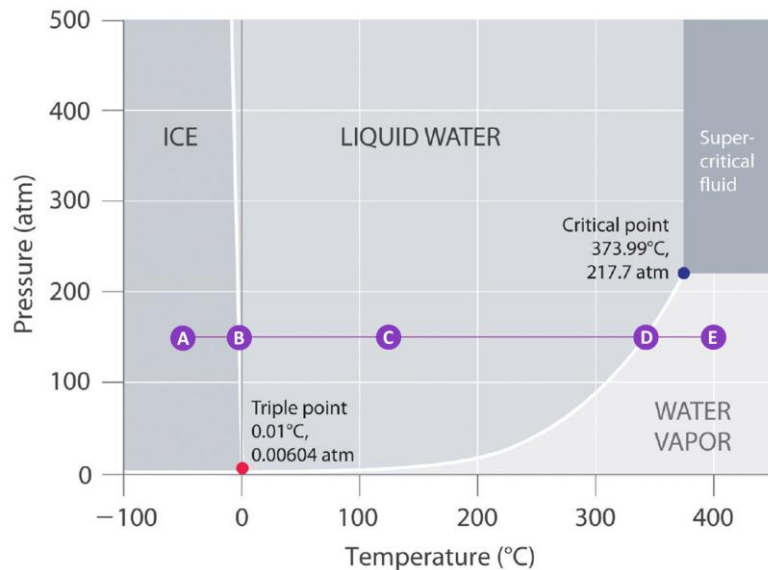
Het kookpunt bij een druk van 1 atmosfeer wordt het normaal kookpunt genoemd. Het smeltpunt bij 1 atmosfeer wordt het normaal smeltpunt genoemd. Wanneer de dampdruklijnen van verschillende moleculen worden uitgezet, kan het normaal kookpunt van de verschillende componenten met elkaar vergeleken worden.



(1)

### 3.2 Fase-diagramma van H<sub>2</sub>O

Het fase-diagramma van water wordt weergegeven in onderstaande figuur. Daaruit valt af te leiden dat het tripelpunt bij 0,01 °C ligt en een druk van 0,00604 atm.

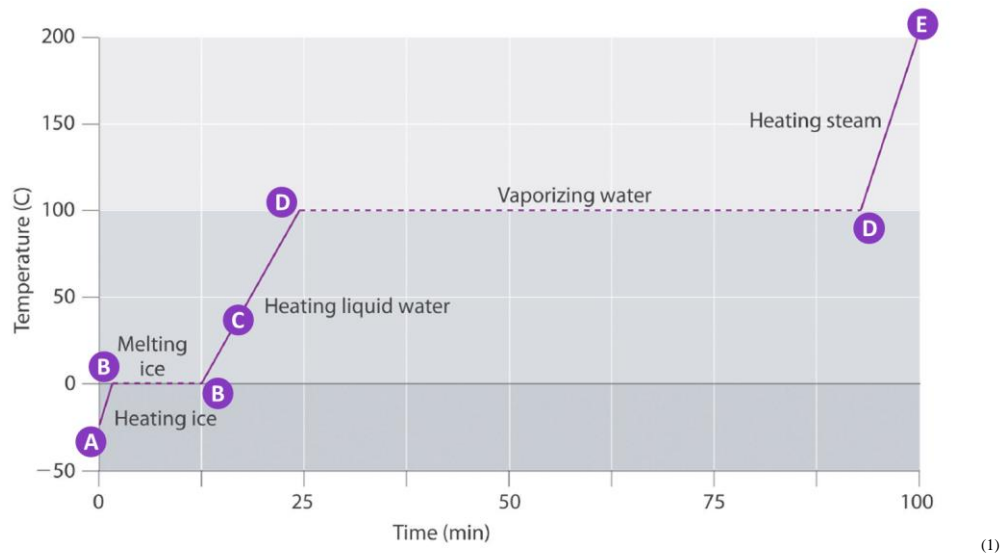


(1)

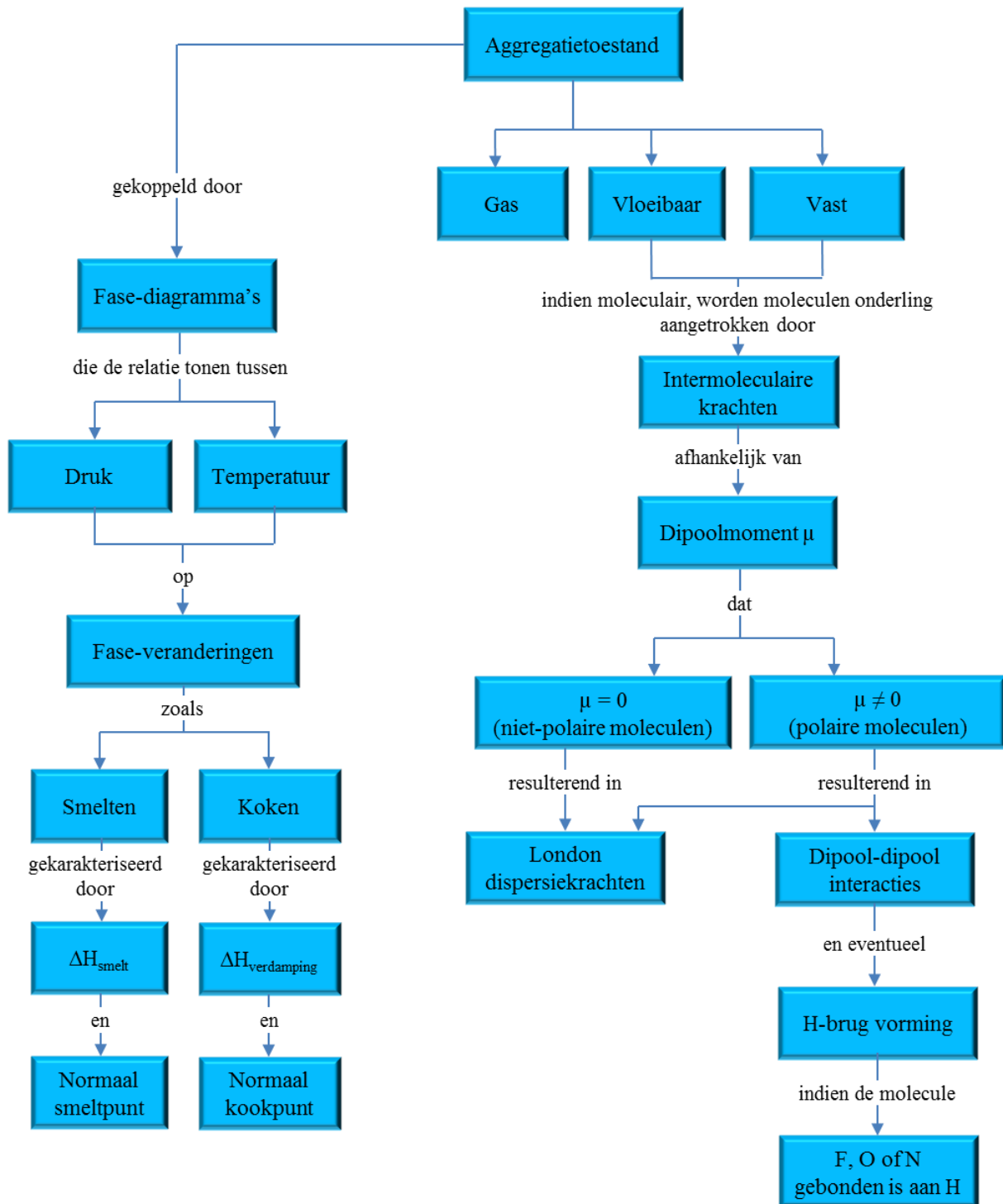
Aangezien beneden het tripelpunt geen vloeistoffase meer kan bestaan, zal ijs bij een druk lager dan 0,00604 atmosfeer onmiddellijk sublimeren tot gasvormig water. Dit principe wordt onder meer gebruikt voor het dehydrateren van voedsel. Hiervoor wordt het voedsel eerst gekoeld tot beneden de 0°C waarna de druk beneden 0,00604 atmosfeer wordt gebracht. Door dan de temperatuur op te drijven, zal het ijs sublimeren zodat gedehydrateerd voedsel (astronauten voeding, babyvoeding, gevriesdroogde koffie...) bekomen wordt.

Aan een vat, afgesloten van de omgeving en volledig opgevuld met ijs, wordt bij constante druk van 150 atm warmte toegevoegd. Van A tot B dient de toegevoegde warmte om de kinetische energie ( $T$ ) van het ijs te verhogen. Bij punt B blijft de temperatuur constant tot alle ijs omgezet is in vloeibaar water (toegevoegde warmte = smeltwarmte). Vanaf punt B tot punt D dient de toegevoegde warmte om de kinetische energie van de vloeistofmoleculen te verhogen. Bij punt D begint de vloeistof te koken. De temperatuur blijft constant tot alle vloeistof omgezet is in damp (toegevoegde warmte = verdampingsenthalpie). Na het punt D zal de temperatuur stijgen door toename van de kinetische energie van de gasmoleculen.

Wanneer de temperatuur uitgezet wordt in functie van de tijd (of toegevoegde warmte) wordt onderstaande grafiek verkregen. Tijdens het smelten en koken blijft de temperatuur constant terwijl warmte wordt toegevoegd.



## 4. Key Concepts



## **5. Oefeningen**

1. Rangschik volgens stijgend kookpunt en verklaar: F<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>.
2. Dimethylether (CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>) en ethanol (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH) hebben dezelfde molaire massa. Nochtans is het kookpunt van laatstgenoemde (78,5°C) veel hoger dan eerstgenoemde (-23°C). Verklaar.
3. Alhoewel het elektronegativiteitsverschil tussen H en F groter is dan tussen O en H vertoont water sterkere H-brugvorming dan H-F. Verklaar

## **6. Antwoorden**

1. F<sub>2</sub> < Cl<sub>2</sub> < Br<sub>2</sub> < I<sub>2</sub>. : London dispersiekrachten stijgen met toenemende molecuulgrootte
2. Cfr. Organische Chemie : H-brugvorming!
3. Water : 2 H-bruggen per molecule HF : 1 H brug per molecule mogelijk!

## **Literatuurlijst**

1. Principles of General Chemistry (v1.0)(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/>)

Deze cursus is enkel voor persoonlijk gebruik en mag op geen enkele manier verdeeld worden.