



Algemene en anorganische chemie

Prof. dr. Isabel Van Driessche

1^{ste} Bachelor Farmaceutische wetenschappen
Academiejaar 2019–2020

Illustraties & Vormgeving
Leo Bergmans

Atomen

> 1 Elementen

1.1 Chemische elementen	1.1
1.2 Voorkomen en beschikbaarheid	1.2
Essentiële elementen in het menselijk lichaam.....	1.6
Biomedisch belangrijke sporenelementen	1.8

> 2 Atoomtheorieën

2.1 De atoomtheorie van Dalton	2.1
2.2 Subatomaire deeltjes	2.2
2.3 Atoomsymbolen.....	2.4
2.4 Atoommassa	2.5
2.5 Radioactiviteit.....	2.7
2.6 Probleemstellingen en vraagstukken	2.9
2.7 Antwoorden en oplossingen.....	2.9

> 3 Elektronenstructuur

3.1 Elektromagnetische straling	3.1
3.2 Atoommodel van Bohr	3.3
3.3 Orbitalen – Schrödingervergelijking.....	3.4
3.4 Het golfmechanisch model voor het waterstofatoom	3.7
3.5 Picturale voorstelling van orbitalen.....	3.14
3.5.1 Picturale voorstelling van <i>s</i> -orbitalen.....	3.14
3.5.2 Picturale voorstelling van <i>p</i> -orbitalen.....	3.17
3.5.3 Picturale voorstelling van <i>d</i> -orbitalen.....	3.20
3.5.4 Samenvatting voor het 1-elektronsysteem	3.22
3.6 Atomen met meer dan 1 elektron.....	3.22
3.7 Het opvullen van orbitalen.....	3.25
3.8 Half- en volledig gevulde subniveaus.....	3.31
3.9 Probleemstellingen en vraagstukken	3.33
3.10 Antwoorden en oplossingen.....	3.34

Combinaties van atomen

> 4 *Formules en namen*

4.1	Moleculen en ionen.....	4.1
4.2	Empirische formule – Minimale formule.....	4.3
4.3	Stofhoeveelheid - Terminologie	4.4
4.4	Bepaling van de formule van een bestanddeel.....	4.5
4.5	Nomenclatuur van anorganische stoffen.....	4.7
4.5.1	Binaire covalente verbindingen	4.7
4.5.2	Atoomionen	4.8
4.5.3	Radicalen en meeratomige kationen.....	4.9
4.5.4	Meeratomige anionen.....	4.9
4.5.5	Zuren.....	4.10
4.5.6	Basen	4.12
4.5.7	Zouten.....	4.13
4.5.8	Coördinatieverbindingen	4.16
4.6	Probleemstellingen en vraagstukken.....	4.18
4.7	Antwoorden en oplossingen	4.19

> 5 *Thermochemische begrippen*

5.1	Voorafgaande begrippen.....	5.1
5.2	Temperatuur en warmte.....	5.1
5.3	Thermochemische vergelijkingen.....	5.4
5.4	Wet van Hess.....	5.5
5.5	Vormingsenthalpie	5.6
5.6	Bindingsdissociatie-enthalpie (bindingsenergie).....	5.8
5.7	Probleemstellingen en vraagstukken.....	5.10
5.8	Antwoorden en oplossingen	5.11

> 6 *Ionbinding*

6.1	Atoomafmeting – Covalente radius.....	6.1
6.2	Ionisatie-energie – Ionisatie-enthalpie.....	6.2
6.3	Elektronaffiniteit – Elektronenaffiniteitsenthalpie.....	6.4
6.4	Ionbinding.....	6.5
6.5	Roosterenthalpie.....	6.6
6.6	Soorten ionen.....	6.7
6.7	Ionenstraal.....	6.9
6.8	Probleemstellingen en vraagstukken.....	6.10
6.9	Antwoorden en oplossingen	6.11

> 7 Covalente binding

7.1 Aard van de covalente binding.....	7.1
7.2 Overgang tussen ionaire en covalente binding.....	7.1
7.2.1 Ionendistortie.....	7.1
7.2.2 Polarisatie van covalente bindingen.....	7.2
7.3 Elektronegativiteit.....	7.3
7.4 Formele lading.....	7.5
7.5 Opstellen van lewisstructuren.....	7.6
7.6 Resonantie.....	7.7
7.7 Oxidatiegetal.....	7.9
7.8 Elektronenpaarrepulsie en moleculaire geometrie.....	7.12
7.9 Hybridorbitalen.....	7.15
7.10 Molecuulorbitaalmethode.....	7.20
7.11 MO-theorie voor moleculen met meerdere elektronen.....	7.24
7.12 Molecuulorbitalen in homonucleaire diatomische moleculen.....	7.24
7.13 Molecuulorbitalen in heteronucleaire diatomische moleculen.....	7.31
7.14 Probleemstellingen en vraagstukken.....	7.34
7.15 Antwoorden en oplossingen.....	7.36

> 8 Dipolaire binding

8.1 Dipolaire binding: coördinatiecomplexen.....	8.1
8.2 Geometrie van coördinatieverbindingen.....	8.3
8.3 Complexvorming in biologische systemen.....	8.5
Koolstofmonoxidevergiftiging.....	8.8
8.4 Probleemstellingen en vraagstukken.....	8.8
8.5 Antwoorden en oplossingen.....	8.8

9 Reacties tussen deeltjes

9.1 Chemische vergelijkingen.....	9.1
9.2 Berekeningen i.v.m. chemische vergelijkingen.....	9.1
9.3 Rendement van een reactie.....	9.3
9.4 Types chemische reacties.....	9.3
9.4.1 Combinatiereacties.....	9.3
9.4.2 Ontledingsreacties.....	9.4
9.4.3 Uitwisselingsreacties.....	9.5
9.5 Reacties in oplossing.....	9.6
9.5.1 Metathesereacties in water.....	9.6
9.5.2 Oxidatie-reductiereacties (redoxreacties).....	9.10
9.5.3 Zuur-basereacties.....	9.13
9.6 Concentratiegrootheden.....	9.15
9.7 Stoichiometrie van reacties in oplossing.....	9.19
9.8 Volumetrische analyse (maatanalyse, volumetrie).....	9.21
9.9 Probleemstellingen en vraagstukken.....	9.26
9.10 Antwoorden en oplossingen.....	9.28

10 Krachten tussen deeltjes - Aggregatietoestanden

10.1	Intermoleculaire aantrekkingskrachten.....	10.1
10.1.1	Dipool-dipoolinteractiekrachten.....	10.1
10.1.2	Londondispersiekrachten.....	10.2
10.1.3	van der Waals-afmeting en londonkrachten.....	10.3
10.1.4	Waterstofbrug.....	10.5
	Intra- en intermoleculaire interacties in biologische macromoleculen.....	10.8
10.2	De gastoestand.....	10.10
10.2.1	Druk van een gas.....	10.10
10.2.2	Experimentele wetmatigheden.....	10.11
	Wet van Boyle.....	10.11
	Wet van Charles.....	10.12
	Wet van Amonton.....	10.12
	Wet van Avogadro.....	10.12
	Ideale gaswet of de toestandsvergelijking van een ideaal gas.....	10.13
10.2.3	Dichtheid van een gas.....	10.13
10.2.4	Druk in mengsels van gassen.....	10.14
	Wet van Dalton.....	10.14
10.2.5	Reële gassen.....	10.15
10.2.6	Vloeibaar maken van gassen.....	10.17
10.3	Vloeibare toestand.....	10.18
10.3.1	Dampdruk van vloeistoffen.....	10.19
10.3.2	Verdampingsenthalpie.....	10.20
10.4	Vaste toestand.....	10.21
10.5	Toestandsdiagram (fasediagram).....	10.22
10.6	Probleemstellingen en vraagstukken.....	10.25
10.7	Antwoorden en oplossingen.....	10.27

11 Oplossingen

11.1	Aard van de oplossingen.....	11.1
11.2	Oplosproces.....	11.1
11.3	Hydratatie van ionen.....	11.3
11.4	Oplossingsenthalpie.....	11.4
11.5	Rol van het oplosmiddel bij het oplossen van ionaire bestanddelen.....	11.5
11.6	Invloed van druk en temperatuur op oplosbaarheid.....	11.6
11.7	Dampdruk van oplossingen.....	11.6
11.8	Kookpuntverhoging en vriespuntverlaging – Colligatieve eigenschappen.....	11.9
11.9	Osmose.....	11.10
	Osmose.....	11.11
11.10	Colligatieve eigenschappen van elektrolytoplossingen.....	11.12
11.11	Activiteit en concentratie – Activiteitscoëfficiënt.....	11.14
11.12	Destillatie van oplossingen.....	11.15
11.13	Azeotrope mengsels.....	11.18
11.14	Destillatie van twee niet-mengbare vloeistoffen – Stoomdestillatie.....	11.19
11.15	Colloïden of colloïdale mengsels.....	11.20
	Colloïden.....	11.22
11.16	Probleemstellingen en vraagstukken.....	11.23
11.17	Antwoorden en oplossingen.....	11.25

Reacties en energie

> 12 Reactiekinetiek

12.1	Reactiesnelheid.....	12.1
12.2	Invloed van de concentratie op de reactiesnelheid.....	12.2
12.3	Verandering van de concentratie met de tijd	12.4
	Eersteordereactie.....	12.4
	Tweedeordereactie.....	12.5
	Zero-ordereactie.....	12.6
12.4	Moleculaire verklaring van de reactiesnelheid.....	12.7
	A Botsingstheorie.....	12.7
	B Theorie van de overgangstoestand.....	12.9
12.5	Reactiesnelheidsvergelijkingen voor éénstapsreacties.....	12.10
12.6	Reactiemechanismen.....	12.12
12.7	Invloed van de temperatuur op de reactiesnelheid.....	12.15
12.8	Invloed van een katalysator op de reactiesnelheid.....	12.18
12.9	Natuurlijke katalysatoren of enzymen.....	12.20
12.10	Probleemstellingen en vraagstukken.....	12.24
12.11	Antwoorden en oplossingen.....	12.25

> 13 Chemisch evenwicht

13.1	Afleiding van de evenwichtstoestand.....	13.1
13.2	De evenwichtsconstante – Begrip activiteit.....	13.2
	1 De evenwichtsconstante in termen van concentraties K_c	13.2
	2 De evenwichtsconstante in termen van drukken K_p	13.3
	3 Verband tussen K_p en K_c	13.3
	4 Verband tussen reactievergelijkingen en evenwichtsconstanten.....	13.3
	5 Interpretatie van de getalwaarde van de evenwichtsconstante	13.4
	6 K , Q en de richting van een reactie.....	13.4
	7 Evenwichtsconstante voor heterogene evenwichten.....	13.6
13.3	Principe van Le Chatelier.....	13.8
	1 Concentratieveranderingen.....	13.8
	2 Druk- en volumeveranderingen.....	13.8
	3 Invloed van temperatuur op de ligging van een evenwicht.....	13.9
	4 Invloed van een katalysator op de ligging van een evenwicht.....	13.10
13.4	Probleemstellingen en vraagstukken.....	13.11
13.5	Antwoorden en oplossingen.....	13.12

> 14 Thermodynamica

14.1 Terminologie.....	14.1
14.2 Thermodynamische standaardtoestand	14.3
14.3 Inwendige energie	14.3
14.4 Eerste hoofdwet van de thermodynamica.....	14.5
14.5 Reversibele en irreversibele processen – Maximale arbeid.....	14.8
14.6 Enthalpie H	14.11
1 Betekenis van enthalpie in relatie tot de experimentele grootheden	14.11
2 Warmtecapaciteit – Moleculaire oorsprong	14.14
14.7 Spontaneïteit van chemische processen – Gibbs-vrije-energie.....	14.16
1 Isotherme expansie van een ideaal gas in vacuüm.....	14.16
2 Spontaan oplossen van keukenzout in water	14.16
14.8 Moleculaire interpretatie van de entropie	14.18
14.9 Entropie en chemische intuïtie	14.19
14.10 Factoren die de spontaneïteit bevorderen.....	14.21
14.11 Standaard Gibbs-vrije-energieverandering ΔG°	14.22
14.12 Gibbs-vrije-energie , druk- en concentratieafhankelijkheid	14.24
14.13 Gibbs-vrije-energie en de ligging van het evenwicht	14.25
14.14 Temperatuursafhankelijkheid van ΔG° en K	14.29
1 Temperatuursafhankelijkheid van ΔH en ΔS	14.29
2 Temperatuursafhankelijkheid van ΔG	14.30
3 Temperatuursafhankelijkheid van K	14.30
14.15 Nuttige arbeid van een chemisch proces	14.31
14.16 Spontaneïteit in biologische systemen.....	14.32
14.17 Gekoppelde reacties: verwezenlijken van niet-spontane reacties	14.35
14.18 Entropie berekenen - Tweede hoofdwet van de thermodynamica	14.36
1 Entropieverandering van de omgeving.....	14.36
2 Entropieverandering van het systeem.....	14.38
3 Entropieverandering bij verdamping.....	14.41
4 Regel van Trouton.....	14.41
5 Entropieverandering bij smelten.....	14.42
14.19 Absolute entropie – Derde hoofdwet van de thermodynamica.....	14.42
14.20 Samenvatting	14.44
14.21 Probleemstellingen en vraagstukken.....	14.46
14.22 Antwoorden en oplossingen	14.51

Reactietypes

> 15 Zuur-basereacties

15.1	Zuur-basetheorie van Arrhenius	15.1
15.2	Het Brønsted-Lowryconcept	15.2
15.3	Sterkte van brønstedzuren en -basen.....	15.3
15.4	Intrinsieke zuursterkte en moleculaire structuur	15.5
	1 Zuursterkte van covalente hydriden HX.....	15.6
	2 Zuursterkte van oxozuren HOZ.....	15.6
15.5	Het zuur-basebegrip van Lewis	15.9
15.6	Ionenproduct van water.....	15.10
15.7	Gedrag van sterke zuren en basen in water	15.11
15.8	pH-schaal.....	15.13
15.9	Gedrag van zwakke zuren en basen in water	15.15
15.10	Gemeenschappelijk-ioneffect	15.20
15.11	Indicatoren	15.21
15.12	Bufferoplossingen	15.23
	1 Componenten van een buffer	15.23
	2 Werking van een buffer.....	15.23
	3 Controle op de bufferende werking van een bufferoplossing.....	15.24
	4 Bereiden van bufferoplossingen.....	15.25
	5 Buffercapaciteit	15.28
15.13	Buffers in biologische systemen.....	15.29
15.14	Oplossingen van meerbasische zuren.....	15.30
15.15	Oplossingen van zouten – Hydrolyse	15.33
15.16	Amfolyten.....	15.38
15.17	Amfolyten in biologische systemen	15.40
15.18	Zuur-basetitraties.....	15.45
	1 Titratie van een sterk zuur met een sterke base.....	15.46
	2 Titratie van een zwak zuur met een sterke base.....	15.49
	3 Titratie van een zwak meerprotisch zuur met een sterke base.....	15.52
15.19	Titraties van oplossingen van zuren en basen – Schets van titratiecurven	15.55
	1 Oplossingen van één zuur getitreerd met een base.....	15.55
	2 Oplossing van meerdere zuren getitreerd met een base.....	15.59
	3 Oplossing van een base (of zout) getitreerd met een zuur.....	15.60
	4 Oplossing van meerdere basen getitreerd met een zuur	15.62
	5 Buffermengsel getitreerd met een zuur	15.63
	6 Oplossing van een meerbasisch zuur getitreerd met een base.....	15.63
	7 Oplossing van een meerzurige base getitreerd met een zuur	15.64
	8 Buffermengsel getitreerd met enerzijds een zuur, anderzijds een base	15.64
15.20	pH van mengsels van zuren en basen	15.66
	1 Oplossingen van twee sterke zuren of basen.....	15.66
	2 Oplossingen van een sterk zuur (sterke base) en een zwak zuur (zwakke base).....	15.66
	3 Oplossingen van mengsels van zuren en basen	15.67
15.21	Probleemstellingen en vraagstukken.....	15.70
15.22	Antwoorden en oplossingen.....	15.76

> 16 Neerslag- en complexvorming

16.1	Oplosbaarheidsproduct.....	16.1
16.2	Berekening van het oplosbaarheidsproduct uit de oplosbaarheid	16.2
16.3	Berekening van de oplosbaarheid uit het oplosbaarheidsproduct	16.3
16.4	Oplosbaarheidsproduct en neerslagvorming	16.4
16.5	Factoren die de oplosbaarheid beïnvloeden.....	16.6
	1 Oplosbaarheid en kristalvorm.....	16.6
	2 Invloed van de temperatuur op de oplosbaarheid	16.6
	3 Invloed van het zouteffect op de oplosbaarheid	16.6
	4 Invloed van hydrolyse en zuurtegraad van de oplossing.....	16.7
	5 Gemeenschappelijkioneffect	16.10
	6 Invloed van complexvormers	16.11
16.6	Evenwichten met complexe ionen.....	16.11
16.7	Invloed van complexvorming op de oplosbaarheid	16.13
16.8	Oplosbaarheid van amfotere hydroxiden	16.15
16.9	Probleemstellingen en vraagstukken.....	16.18
16.10	Antwoorden en oplossingen	16.20

> 17 Elektrochemische reacties

17.1	Metallische en elektrolytische geleiding.....	17.1
17.2	Galvanisch element – Voltacel.....	17.2
17.3	Elektromotorische kracht.....	17.3
17.4	Elektrodepotentialen	17.4
17.5	Galvanische element met inerte elektroden	17.6
17.6	Richting van een redoxreactie.....	17.9
17.7	Verband tussen ΔG en E	17.11
17.8	Invloed van de concentratie op de potentiaal – Vergelijking van Nernst.....	17.14
	Concentratiecel	17.19
17.9	Verband tussen E° en K , E en de evenwichtsligging.....	17.20
	1 Verband tussen de evenwichtsconstante K en de standaardpotentiaal E°	17.20
	2 Verband tussen ΔG , E en de evenwichtsligging.....	17.21
17.10	Zelfoxidatie-reductie.....	17.22
17.11	Berekening van de E° -waarde van een reductiereactie uit de E° -waarden van andere reductiereacties	17.23
17.12	Potentiometrische metingen	17.24
17.13	Commerciële cellen	17.26
	1 Droge cel (Leclanché).....	17.26
	2 Loodaccumulator	17.26
	3 Nikkel-cadmiumbatterij.....	17.27
	4 Nikkel-metaalhydridebatterij.....	17.27
	5 Lithiumionbatterij.....	17.27
	6 Brandstofcel	17.28
17.14	Elektrolyse.....	17.28
	1 Elektrolyse van gesmolten natriumchloride	17.29
	2 Wetten van Faraday	17.29
17.15	Elektrolyse van waterige oplossingen	17.32
17.16	Probleemstellingen en vraagstukken.....	17.34
17.17	Antwoorden en oplossingen	17.36

Hoofdstuk 7

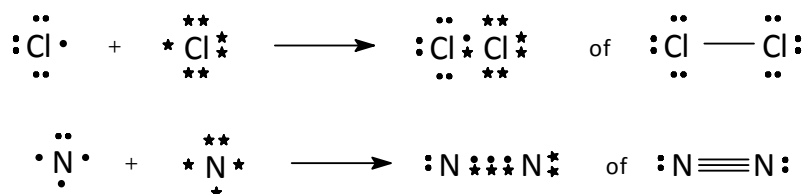
Combinaties van atomen > Covalente binding

7.1 Aard van de covalente binding

Wanneer niet-metalen met elkaar interageren met vorming van een molecule (of ion) gebeurt geen elektronenoverdracht zoals bij de ionaire binding (niet-metalen hebben onderling een min of meer vergelijkbare elektronenaffiniteit), maar worden elektronen gemeenschappelijk gedeeld.

Een enkelvoudige covalente binding bestaat aldus uit een gemeenschappelijk gedeeld elektronenpaar (bijv. Cl_2). Een meervoudige (dubbele, drievoudige) covalente binding bestaat uit meerdere (twee, drie) gemeenschappelijk gedeelde elektronenparen (bijv. O_2 , N_2).

De weergave van de bindingstoestand in dergelijke covalente verbindingen via de symbolen van de elementen, omringd door de valentie-elektronen, worden **lewisstructuren** genoemd :



7

De lewistheorie verklaart het tot stand komen van covalente bindingen door het streven van elk element naar de edelgasconfiguratie via het gemeenschappelijk delen van elektronenparen.

7.2 Overgang tussen ionbinding en covalente binding

In de meeste verbindingen is de aard van de binding ergens tussen de zuivere ionaire en de zuivere covalente binding. Een typische ionaire binding wordt gevonden tussen een metaal met lage ionisatie-energie (bijv. Cs) en een niet-metaal met hoge elektronaffiniteit (bijv. F): CsF .

Een zuivere covalente binding wordt gevormd tussen twee identieke niet-metaalatomen, bijv. Cl_2 . De tussenliggende toestanden kunnen bekeken worden vanuit twee standpunten A en B

Ionendistortie

Het positieve ion wordt verondersteld de elektronenwolk van het anion aan te trekken. In het uiterste geval kan ionendeformatie leiden tot een gepolariseerde covalente binding.

Deze vervorming is afhankelijk van

1 Het polariserend vermogen van het kation

$$\frac{Z^+}{r}$$

Dit is recht evenredig met de lading en omgekeerd evenredig met de afmeting (r).

Voorbeeld

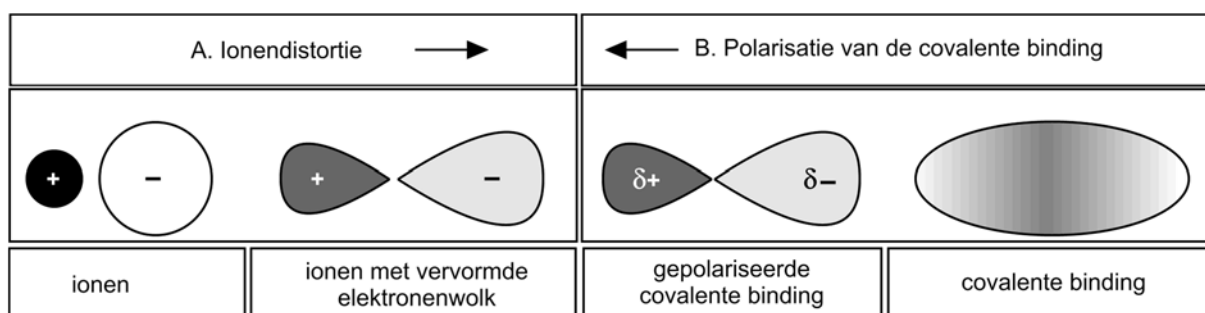
In de reeks $\text{KCl} < \text{CaCl}_2 < \text{ScCl}_3 < \text{TiCl}_4$ stijgt de kernlading en daalt de afmeting van het kation, of $\frac{Z^+}{r}$ stijgt. Bijgevolg daalt het ionair karakter en stijgt het covalent karakter van links naar rechts: KCl is ionair, TiCl_4 is covalent.

2 De polariseerbaarheid van het anion

Deze neemt toe met de afmeting (hoe verder de elektronenwolk van de kern verwijderd is hoe gemakkelijker deformeerbaar), en met de lading: $\text{I}^- > \text{F}^-$ en $\text{S}^{2-} > \text{Cl}^-$

Voorbeeld

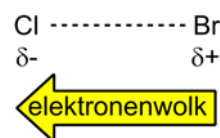
In de reeks $\text{CaF}_2 < \text{CaCl}_2 < \text{CaBr}_2 < \text{CaI}_2$ stijgt het covalent karakter en daalt het ionair karakter.



Figuur 7.1 - Overgang tussen ionaire en covalente binding

Polarisatie van covalente bindingen

Tussen twee niet-identieke atomen is de elektronendichtheid niet symmetrisch verdeeld tussen de twee atoomkernen: het ene atoom heeft een grotere neiging om elektronen aan te trekken (= elektronegativiteit, zie verder) dan het andere. Daardoor vertoont de binding een polair karakter of vertoont de molecule een dipoolmoment.



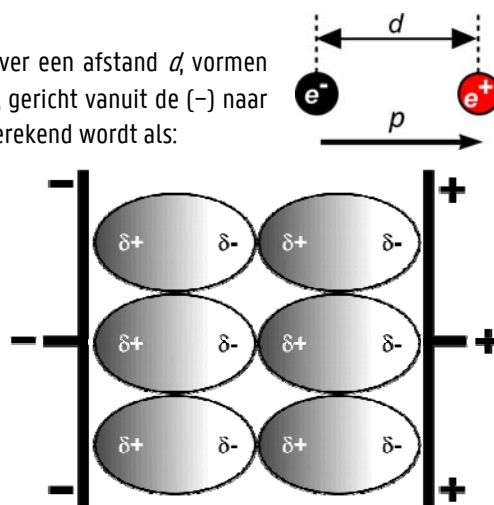
Hoe groter het verschil in deze neiging om elektronen aan te trekken, des te meer polair de binding is of hoe groter het dipoolmoment van een tweeatomige molecule is.

Twee elektrische ladingen (e^+ en e^-) die uit mekaar verwijderd zijn over een afstand d vormen een elektrische dipool die voorgesteld wordt door een dipoolvector p , gericht vanuit de $(-)$ naar de $(+)$ lading en waarvan de grootte, of het **elektrisch dipoolmoment**, berekend wordt als:

$$p = e \times d$$

Polaire moleculen richten zich in een elektrostatisch veld met hun negatieve kant naar de positieve plaat toe en omgekeerd. Daardoor wordt de hoeveelheid lading, die de platen van een condensator houden, beïnvloed. Uit dergelijke metingen kan het dipoolmoment afgeleid worden.

Het dipoolmoment wordt uitgedrukt in $\text{C} \times \text{m}$ (Coulomb $\times$ meter = S.I.-eenheid).¹

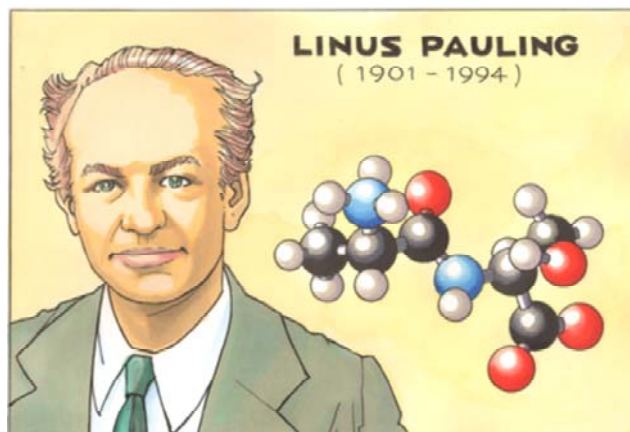


Figuur 7.2 - Polaire moleculen richten zich

¹ In veel leerboeken vind je ook nog de D(ebye) als eenheid terug: $1 \text{ D} = 10^{-10} \text{ Fr(anklin)} \times 1 \text{ \AA} (10^{-10} \text{ m}) = 3,34 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$

Pauling

Uit de kennis van het experimenteel dipoolmoment en de berekende waarde in de veronderstelling van 100% ionair karakter kan het partieel ionair karakter berekend worden.



Figuur 7.3 - Verenigde Staten

Ontvangt in 1954 de Nobelprijs chemie voor "zijn onderzoek naar de aard van de chemische binding en de toepassing daarvan op het ophelderen van de structuur van complexe verbindingen" en in 1962 de Nobelprijs voor de vrede. Pauling gebruikt, vanaf 1928, de kwantummechanica om vraagstukken over de chemische bindingen op te lossen. Verder doet hij mee aan het onderzoek van sikkelcelanemie, eiwitten, aminozuren en DNA.

Voorbeeld

Voor HCl is $\rho_{\text{exp}} = 3,44 \cdot 10^{-30} \text{ C} \times \text{m}$

De afstand tussen H en Cl is 127 pm

Stel 100% ionair karakter: H^+ en Cl^-

Het denkbeeldig dipoolmoment zou dan zijn:

$$\rho_{\text{theor}} = e \times d = (1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}) \times (1,27 \cdot 10^{-10} \text{ m}) = 2,03 \cdot 10^{-29} \text{ C} \times \text{m}$$

$$\frac{\rho_{\text{exp}}}{\rho_{\text{theor}}} = \frac{3,44 \cdot 10^{-30} \text{ C} \times \text{m}}{2,03 \cdot 10^{-29} \text{ C} \times \text{m}} = 0,169$$

Daaruit volgt ρ_{theor}

of HCl vertoont voor 16,9% ionair karakter

7

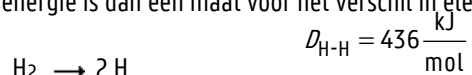
7.3 Elektronegativiteit χ_r

De elektronegativiteit χ_r is een maat voor de mogelijkheid van een atoom om in een molecule de elektronen naar zich toe te trekken.

Zo is de polariteit van de HCl-molecule het gevolg van de grotere elektronegativiteit van Cl t.o.v. H. Het begrip elektronegativiteit is bruikbaar, maar de waarde niet exact te bepalen. Bovendien kan de elektronegativiteit veranderen o.i.v. andere atomen die aan het bewuste atoom gebonden zijn. Verschillende (arbitraire) methoden werden voorgesteld om elektronegativiteitsschalen op te stellen:

- methode van Pauling (gebaseerd op bindingsenergieën)
- de methode van Mulliken : $\chi_r = \frac{1}{2}(E_i + E_{\text{ea}})$
- andere

De methode van Pauling is gebaseerd op het feit dat een polaire covalente binding sterker is dan verwacht op basis van een evenredige deling van het gemeenschappelijk elektronenpaar. Dit verschil in verwachte en experimentele bindingsenergie is dan een maat voor het verschil in elektronegativiteit, bijv.:



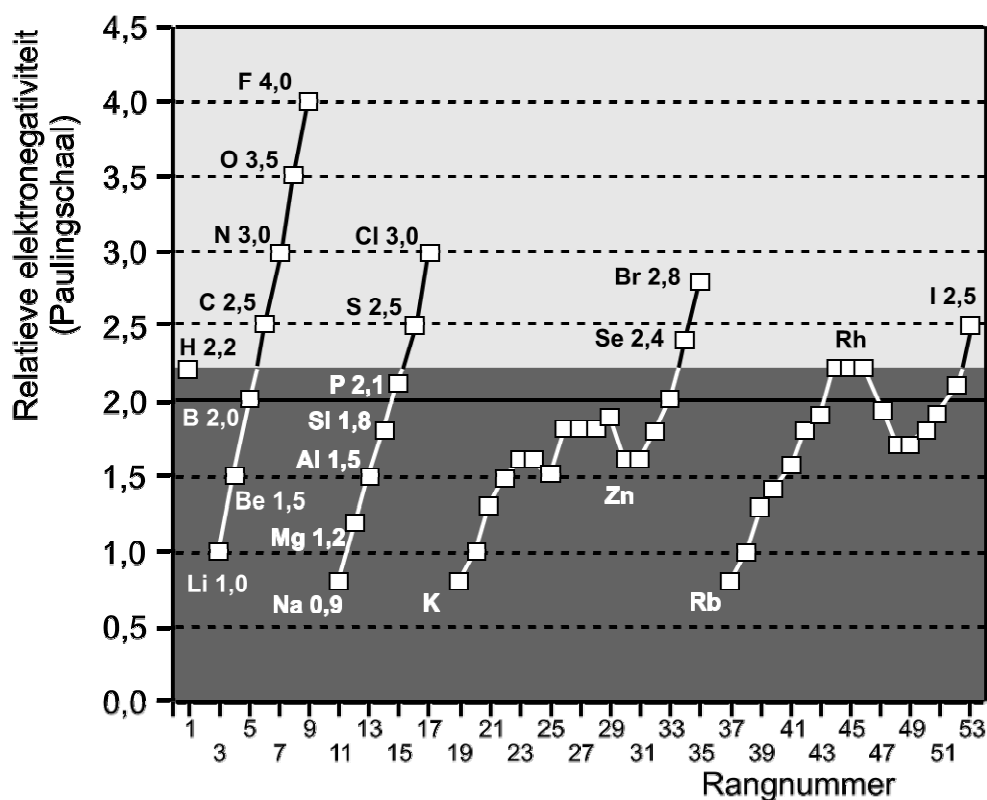
In geval van een zuivere covalente binding wordt voor HBr een bindingsenergie verwacht die het gemiddelde is tussen deze van H_2 en Br_2 :

$$D_{\text{H-Br}}^{\text{verwacht}} = \frac{1}{2} \times \left(436 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 193 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) = 314 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

De extra stabiliteit, $\left(364 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 314 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) = 50 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, is te wijten aan het partieel ionair karakter dat een gevolg is van

het verschil in χ_r tussen H en Br. Dit verschil stelt dus de energie voor die nodig is om de partiële ladingen δ^+ en δ^- uit mekaar te halen.

Op basis van dergelijke berekeningen komt men tot een arbitraire elektronegativiteitsschaal zoals voorgesteld in Figuur 7.4.



Figuur 7.4 - Relatieve elektronegativiteiten

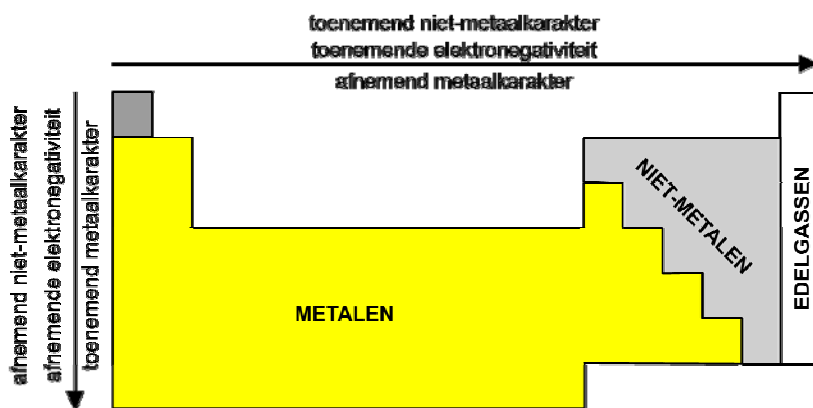
Trends in χ_r (te vergelijken met deze in E_{ea})

χ_r stijgt in periode van links naar rechts

χ_r daalt in een groep van boven naar onder

Het verschil in χ_r bepaalt het type van binding.

Naarmate het verschil in χ_r toeneemt stijgt het ionair karakter en daalt het covalent karakter.



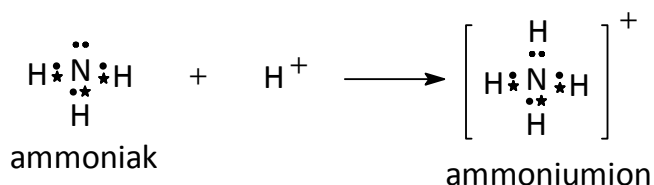
Figuur 7.5 - Verband tussen de plaats in het periodiek systeem en metallisch of nietmetallisch karakter

HX	$D(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}})$	χ_r (X)	χ_r (X) - χ_r (H)	$\rho(10^{-30} \text{ C}\times\text{m})$
HF	563	4,0	1,8	6,38
HCl	432	3,2	1,0	3,44
HBr	364	3,0	0,8	2,61
HI	297	2,7	0,5	1,27

Tabel 7.1 - Eigenschappen van waterstofhalogeniden

7.4 Formele lading (FL)

In sommige covalente bindingen is het gemeenschappelijk elektronenpaar afkomstig van één en hetzelfde element.

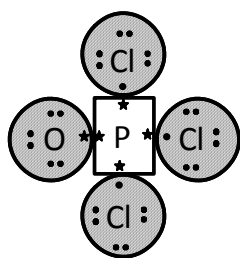


In het ammoniumion is één van de gemeenschappelijke elektronenparen afkomstig van N alleen. Een dergelijke covalente binding noemt men een **dipolaire binding** (coördinatief-covalente binding, datieve binding, semipolaire binding), maar ze is in wezen niet te onderscheiden van een gewone covalente binding.

Tengevolge van de binding van NH_3 met H^+ zal de lading op het N-atoom niet meer neutraal zijn maar ietwat positief.

Deze ladingsverschuiving kan men op een formele manier (bij conventie vastgelegde manier) uitdrukken in het begrip: de **formele lading**.

De formele lading (FL) van een element is de resterende lading bekomen na het gelijkmatig verdelen van de elektronen uit elke binding over de atomen die de binding aangaan.



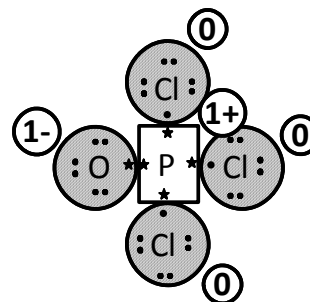
Bijv.: de formele lading van elk atoom in POCl_3 :

P verliest 1 elektron: P^{1+}

O wint 1 elektron: O^{1-}

Cl wint noch verliest elektronen: Cl^0

De notatie in de lewisstructuur van de formele lading gebeurt dan als volgt:



Het bepalen van de formele lading kan in bepaalde gevallen nuttig zijn (zie verder). Zo mag de formele lading van twee nabuuratomen in een molecule niet hetzelfde teken hebben.

7.5 Opstellen van lewisstructuren

In het geval voor elk element voldaan is aan de octetregel (of de edelgasconfiguratie) kan de lewisstructuur als volgt afgeleid worden :

Bijv. HNO_3

1 Aantal valentie-elektronen aanwezig

7

H	1	1	1
O	3	6	18
N	1	5	5
Totaal			24

2 Aantal elektronen nodig om elk atoom de edelgasconfiguratie te geven

H	1	2	2
O	3	8	24
N	1	8	8
Totaal			34

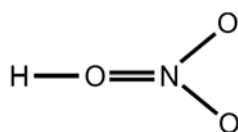
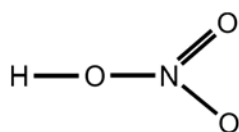
3 Tekort aan elektronen, of aantal elektronen dat gemeenschappelijk moet gedeeld worden

$$34 - 24 = 10$$

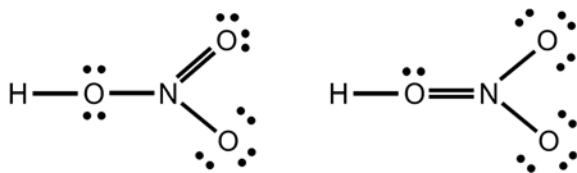
4 Aantal bindingen (2 elektronen per binding)

$$\frac{10}{2} = 5$$

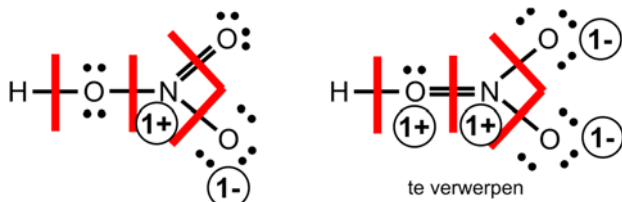
5 Schrijf de atomen in volgorde van de experimenteel bepaalde structuur en plaats het nodige aantal bindingen daartussen



6 Plaats ook het aantal niet-bindende elektronen : $24 - 10 = 14$, rekening houdend met de octetregel.



7 Bekijk de formele ladingen en elimineer zeker deze structuur waar 2 nabuuratomen hetzelfde teken van de formele lading hebben.



Bovenstaande methode is uiteraard alleen toepasselijk voor die bestanddelen waarin elk van de voorkomende atomen beantwoordt aan de edelgasconfiguratie!

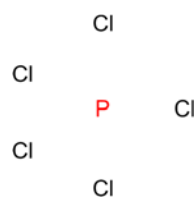
In heel wat verbindingen is dit laatste niet het geval (meer/minder dan 8 elektronen, oneven aantal elektronen). Bij het opstellen van de lewisstructuur gaat men dan als volgt te werk.

Bijv. PCl_5

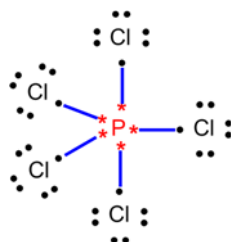
1 Bekijk het aantal valentie-elektronen rond elk element.

P: 5 ; Cl: 7

2 Rangschik de atomen overeenkomstig de structurele gegevens



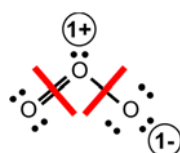
3 Start met de buitenste atomen, plaats daar rond de eigen valentie-elektronen, vorm een binding met het centrale element via een elektronenpaar (meestal gevormd uit één elektron van beide bindende atomen, desnoods een dipolaire binding).



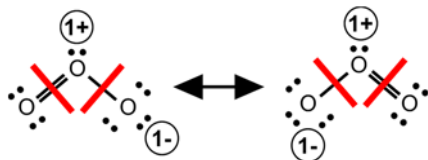
7.6 Resonantie

Soms wordt de eigenschap van een bestanddeel niet adequaat weergegeven door één lewisstructuur.

Bijv. bij ozon, O_3



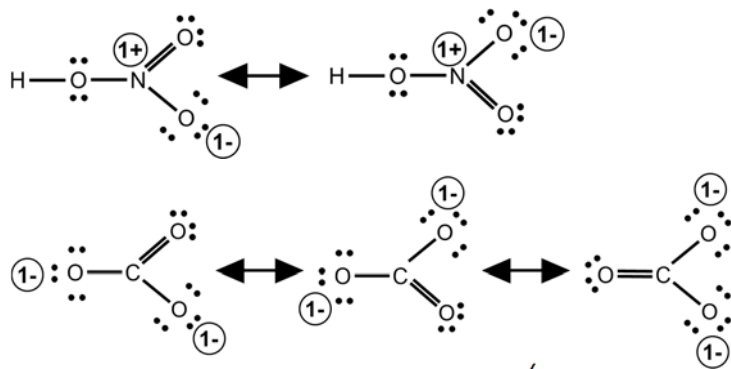
zouden we verwachten, afgaande op de structuur, dat het ene O-atoom sterker gebonden is dan het andere en dus ook dichter bij het centrale O-atoom staat dan het andere. Experimenteel stelt men echter vast dat beide O-atomen op dezelfde afstand verwijderd zijn van het centrale O-atoom en dat de bindingssterkte ergens ligt tussen een enkelvoudige en dubbele binding. In dit geval zegt men dat de eigenlijke O_3 -molecule een **resonantiehybride** (mengvorm) is tussen de twee mogelijke resonantievormen:



Daarin zijn dus beide O-O-bindingen gelijk of even sterk en heeft elk eindstandig O-atoom in feite een FL van $-\frac{1}{2}$ (en het centrale O-atoom een FL = +1)

De actuele structuur van veel bestanddelen is een resonantiehybride van twee of meer resonantievormen.

Voorbeelden



Elke C-O-binding is equivalent met een sterkte van $\frac{4}{3}$.

In sommige resonantiehybriden zijn niet alle vormen equivalent. Sommige resonantievormen zijn stabiel(er) (hebben een lagere energie-inhoud) dan andere, en hebben dus een groter aandeel in de uiteindelijke hybride vorm.

Voor de evaluatie van de mogelijke resonantievormen nemen we de volgende regels in acht.

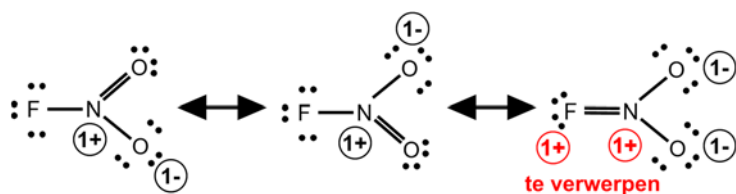
1

Resonantievormen verschillen van mekaar alleen in plaatsing van de elektronen, niet in plaatsing van de atomen!

2

Twee nabuuratomen mogen nooit hetzelfde teken in FL hebben.

Bijv. voor $FN O_2$:



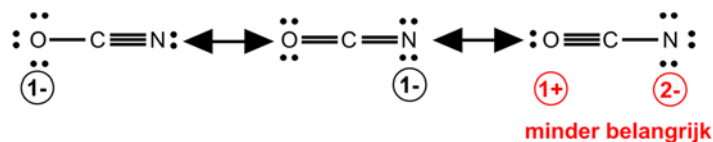
3

De belangrijkste resonantievormen zijn deze met:

het kleinste aantal FL,

de laagste waarde van de FL.

Bijv. OCN^-



4

Meestal zijn deze vormen belangrijkst met het grootste aantal gedeelde elektronenparen.

Bijv.

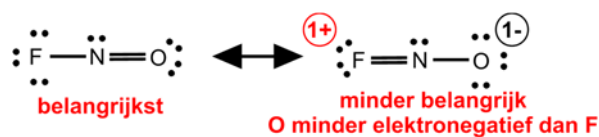


5

In de belangrijkste resonantievormen is de verdeling van de formele ladingen in overeenstemming met de elektronegativiteit.

7

Bijv.



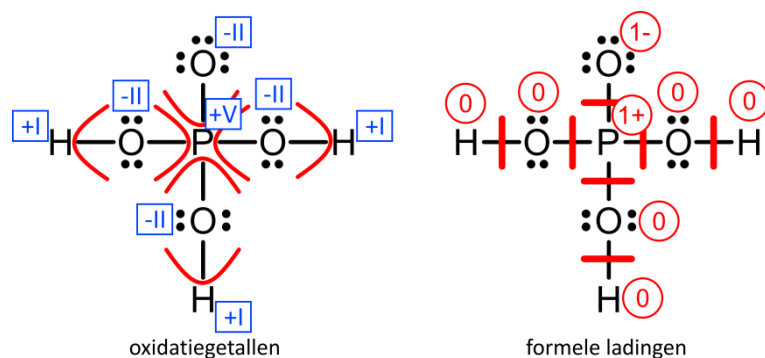
7.7 Oxidatiegetal

Definitie

Voor een mono-atomisch ion is het oxidatiegetal gelijk aan de lading van het ion.

In een covalente verbinding is het oxidatiegetal van elk element de resterende lading na toekennen van de bindingselektronen uit elke binding aan de meest elektronegatieve bindingspartner in die binding.

Oxidatiegetal versus formele lading van P in H_3PO_4



P verliest aldus 5 elektronen, dus voor P is oxidatiegetal. = +V₂

Uit deze definitie kunnen volgende regels afgeleid worden.

1

De som van de oxidatiegetallen van alle elementen van een bestanddeel = lading van het bestanddeel.

2

In enkelvoudige stoffen (bijv. Cl₂, H₂, P₄,...) is het oxidatiegetal van de elementen 0 (geen verschil in χ_r).

3

In verbindingen heeft F (meest elektronegatieve element), steeds oxidatiegetal -I.

4

In verbindingen heeft O (sterk elektronegatief element) doorgaans oxidatiegetal -II.

Soms evenwel -I : in peroxiden, -O-O-, zijn beide O gelijk.

Soms -I/2 : in superoxiden : O₂¹⁻ en in OF₂ : is O: +II (F is meer elektronegatief dan O)

5

In verbindingen heeft H steeds oxidatiegetal +I, behalve in metaalhydriden, waar het een hogere χ_r heeft dan de metalen. en dus oxidatiegetal -I heeft.

6

Bij combinatie van twee niet-metalen zal het element met de hoogste elektronegativiteit een negatief oxidatiegetal hebben en omgekeerd.

7

² Bij het oxidatiegetal schrijft men eerst de lading en dan de grootte met een Romeins cijfer. Op die manier wordt verwarring met de ionlading vermeden.
Ionlading: 2+ / Oxidatiegetal: +II

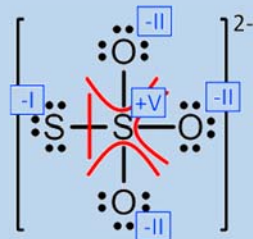
Toepassen van deze regels levert af en toe foutieve resultaten op.

Voorbeelden

1. Thiosulfaation $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

Als we ervan uitgaan dat de drie O-atomen oxidatiegetal $-II$ hebben, dan vinden we voor de twee S-atomen oxidatiegetal $+II$. Immers: $2 \times (+II) + 3 \times (-II) = -II$ (dit is de lading van het ion).

Via de lewisstructuur van het thiosulfaation

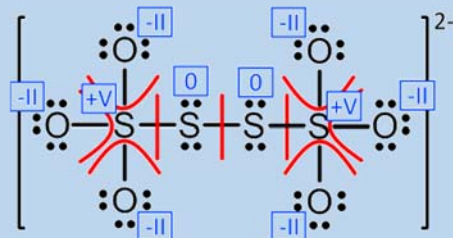


vinden we dat beide S-atomen een verschillend oxidatiegetal bezitten: $-I$ en $+V$ (wat gemiddeld neerkomt op $+II$ voor elk atoom).

2. Tetrathionaat $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$

Als we ervan uitgaan dat de zes O-atomen oxidatiegetal $-II$ hebben, dan vinden we voor de vier S-atomen oxidatiegetal $\frac{+4}{4}$. Immers: $4 \times \frac{+4}{4} + 6 \times (-II) = -II$ (dit is de lading van het ion). Dit zou een oxidatiegetal opleveren dat geen geheel getal is (2,5).

Via de lewisstructuur van het tetrathionaat

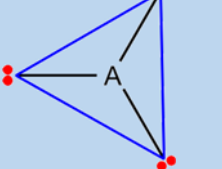
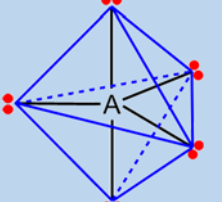
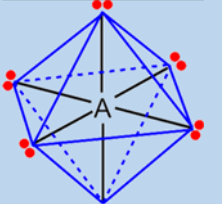


vinden we de exacte oxidatiegetallen voor de S-atomen: 2×0 en $2 \times +V$.

Bij het schrijven van redoxreacties hebben deze foutieve oxidatiegetallen echter geen invloed op het eindresultaat.

7.8 Elektronenpaarrepulsie en moleculaire geometrie

Vanuit de lewisstructuur kan de geometrie van een molecule afgeleid worden met behulp van de zogenaamde **Valentieschaal-elektronen-paar-repulsie-theorie** (V.S.E.P.R. = Valence Shell Electron Pair Repulsion). (Tabel 7. 2)

Aantal elektronenparen	Geometrische rangschikking van de elektronenparen	
2	lineair	
3	vlakke driehoek (trigonaal planair, driehoekig planair)	
4	tetraëdrisch	
5	trigonaal bipiramidaal	
6	octaëdrisch	

Tabel 7. 2 – Ruimtelijke rangschikking van elektronenparen

Beschouwen we een molecule (of ion) als opgebouwd uit een centraal atoom omgeven door andere. De elektronenparen uit de valentieschaal van het centrale atoom zullen dan zo ver mogelijk uit elkaar zitten (gelijke ladingen stoten elkaar af). De vorm van de molecule (of ion) is daarvan een gevolg. Hierbij moeten alle elektronenparen uit de valentieschaal in rekening gebracht worden: zowel bindende als niet-bindende paren. De niet-bindende paren bepalen weliswaar mede de ruimtelijke plaats van de atomen in de molecule, doch de vorm van de molecule (ion) wordt uiteindelijk uitsluitend beschreven aan de hand van de aldus bekomen plaats van de atomen.

Ruimtelijke rangschikking van de elektronenparen

2 paren: lineair

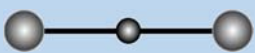
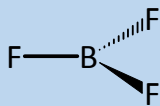
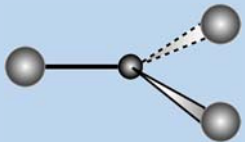
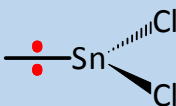
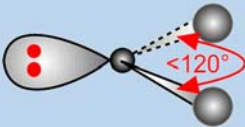
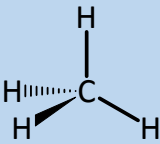
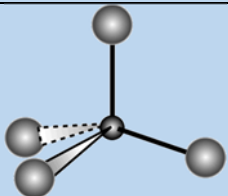
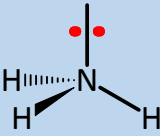
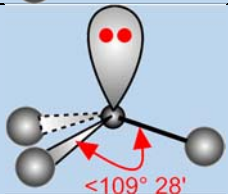
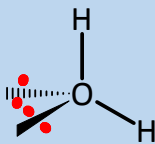
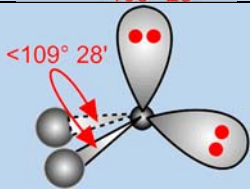
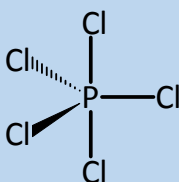
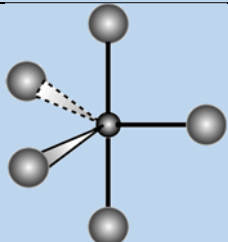
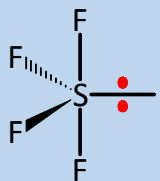
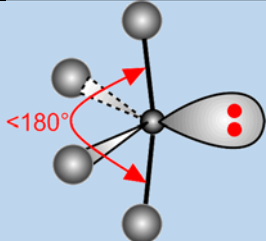
3 paren: naar de toppunten van een driehoek

4 paren: naar de toppunten van een tetraëder

5 paren: naar de toppunten van een trigonale bipyramide

6 paren: naar de toppunten van een octaëder

Verder zegt de theorie dat, aangezien een niet-bindend paar (E) meer ruimte inneemt dan een bindend paar (B), de repulsie tussen elektronenparen afneemt in de volgorde: $BB < BE < EE$.

2 elektronenparen		
AB_2: lineaire structuur bijv. $HgCl_2$ (Hg: $6s^2$, Cl: $3s^2 3p^5$), hoek Cl-Hg-Cl = 180°	$Cl-Hg-Cl$	
3 elektronenparen		
AB_3: driehoekig planair bijv. BF_3, hoek F-B-F = 120°		
AB_2E: hoekstructuur bijv. $SnCl_2$, hoek Cl-Sn-Cl < 120°		
4 elektronenparen		
AB_4: tetraëderstructuur CH_4, hoek H-C-H = $109^\circ 28'$		
AB_3E: trigonaal piramidaal NH_3, hoek H-N-H = $107^\circ < 109^\circ 28'$		
AB_2E_2: hoekstructuur H_2O, hoek H-O-H = $105^\circ < 109^\circ 28'$		
5 elektronenparen		
AB_5: trigonaal bipiramidaal PCl_5, hoeken Cl-P-Cl: 90° en 120°		
AB_4E: onregelmatige tetraëder SF_4, hoek N-S-F: $173^\circ < 180^\circ$		

5 elektronenparen		
AB_3E_2 : T-vorm ClF_3 , hoek $F-Cl-F = 87^\circ 30' < 90^\circ$		
AB_2E_3 : lineair XeF_2 , hoek $F-Xe-F = 180^\circ$		

6 elektronenparen		
AB_6 : octaëder SF_6 , hoek $F-S-F = 90^\circ$		
AB_5E : vierkant-piramidaal BrF_5 , hoek $F-Br-F = 85^\circ < 90^\circ$		
AB_4E_2 : vierkant planair IF_4^- , hoek $F-I-F = 90^\circ$		

Tabel 7.3 – Voorbeelden van mogelijke geometrieën

Dit concept kan uitgebreid worden tot moleculen of ionen met dubbele (meervoudige) bindingen. Daartoe wordt de meervoudige binding als één eenheid beschouwd.

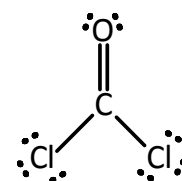
Voorbeelden

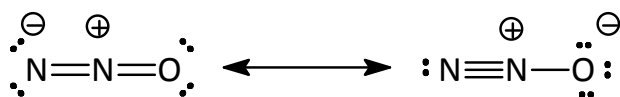
$H-C \equiv N:$ en $:O=C=O:$ zijn lineair.

$COCl_2$ is driehoekig, doch daar de dubbele binding meer ruimte inneemt dan de enkelvoudige binding is de hoek $Cl-C-Cl < 120^\circ$.

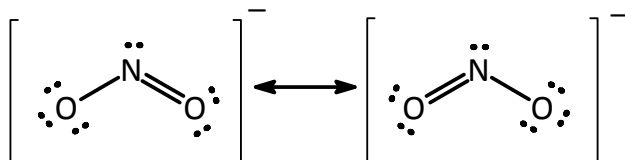
Ook bij resonantiestructuren blijft dit concept geldig.

N_2O is lineair

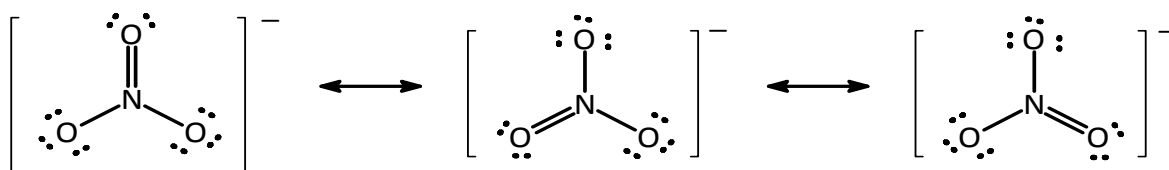




NO_2^- heeft een hoekstructuur met hoek = $115^\circ < 120^\circ$



NO_3^- is trigonaal planair met alle hoeken = 120°



7

7.9 Hybridorbitalen

De **valentiebindingstheorie** is een kwantummechanische benadering van de molecule waarbij men deze beschouwt als een combinatie van atomen. Een covalente binding (gemeenschappelijk elektronenpaar) wordt voorgesteld als ontstaan door de overlapping van het orbitaal van het ene element met dit van een ander.

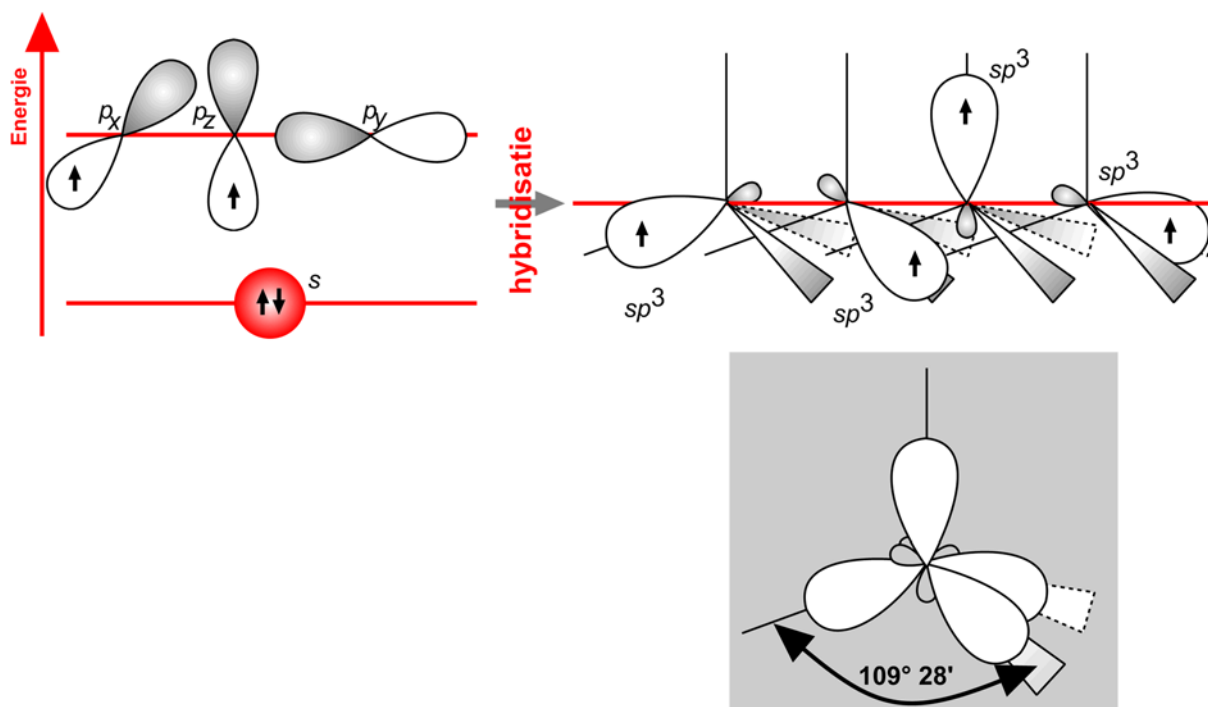
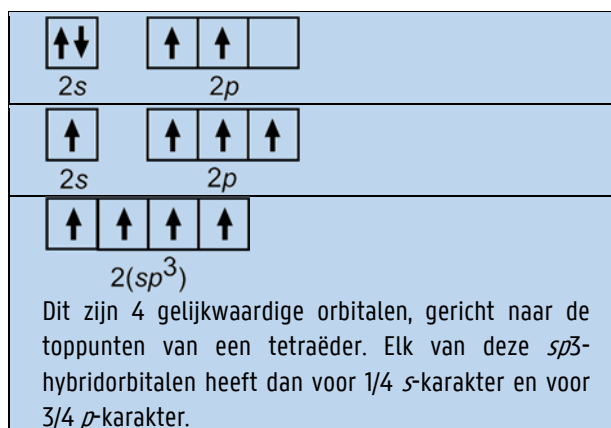
Zo kan de bindingstoestand in een molecule CH_4 begrepen worden als een overlapping tussen de $1s$ -orbitalen van de 4 H atomen met 4 orbitalen van het centrale C atoom.

Een probleem hierbij is echter dat de bindingen rond C in CH_4 tetraëdrisch gericht zijn (zie V.S.E.P.R.), terwijl de in aanmerking komende orbitalen van C in de grondtoestand ($2s$: bolsymmetrisch, $2p$: drie orbitalen loodrecht op mekaar) daar niet aan beantwoorden.

Een oplossing daarvoor kan gevonden worden door gebruik te maken van hybridorbitalen.

Hybridorbitalen zijn nieuwe gelijkwaardige orbitalen bekomen door combinatie van oorspronkelijk verschillende orbitalen.

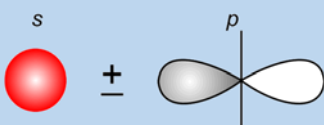
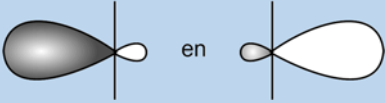
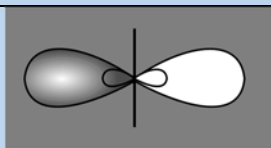
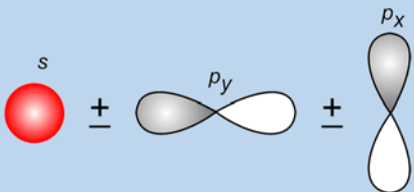
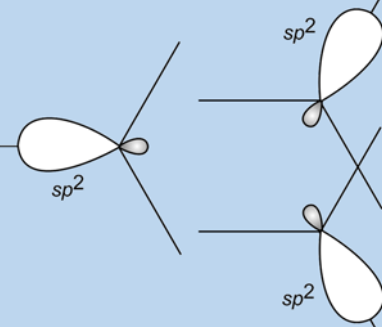
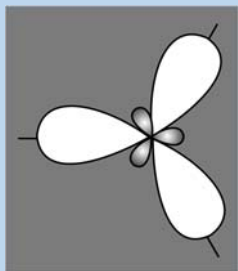
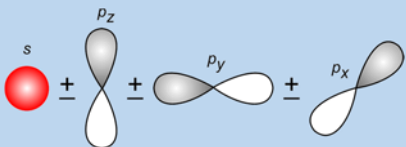
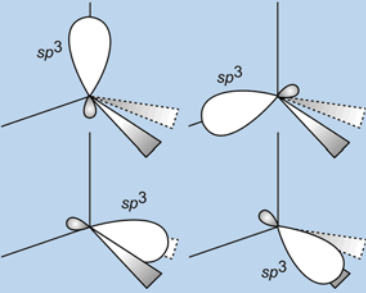
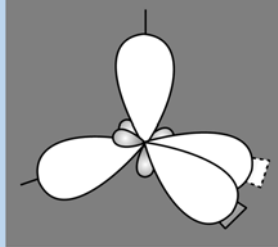
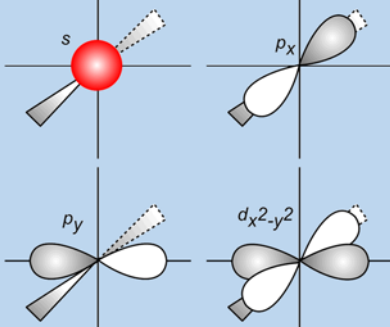
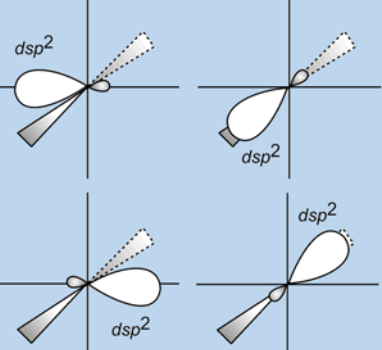
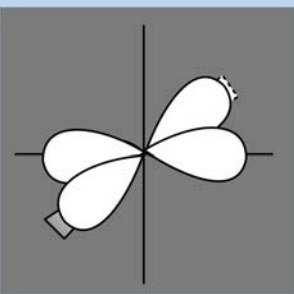
Uit oorspronkelijke orbitalen, die verschillend zijn en in vorm en in energie (bijv. één s en drie p), ontstaan hybridorbitalen die gelijkwaardig zijn én in vorm én in energie (bijv. vier sp^3 -orbitalen).

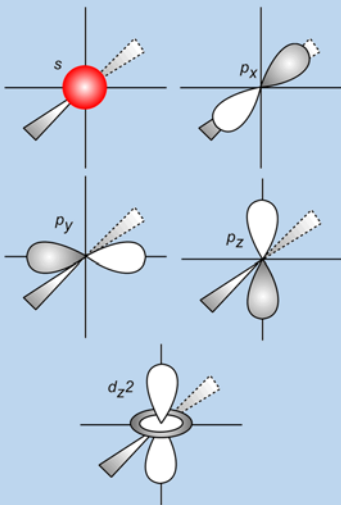
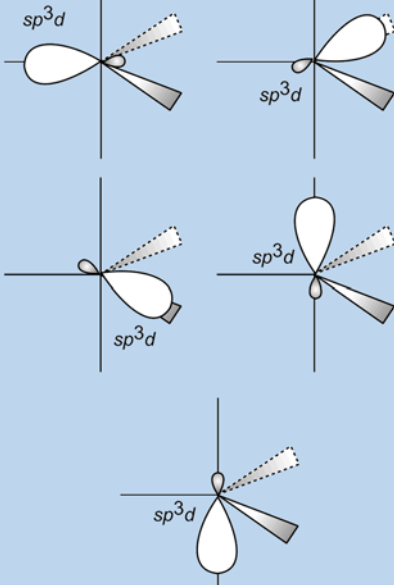
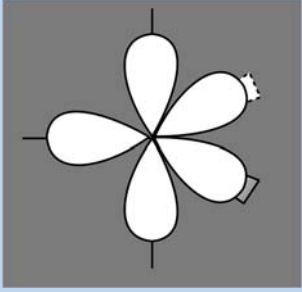
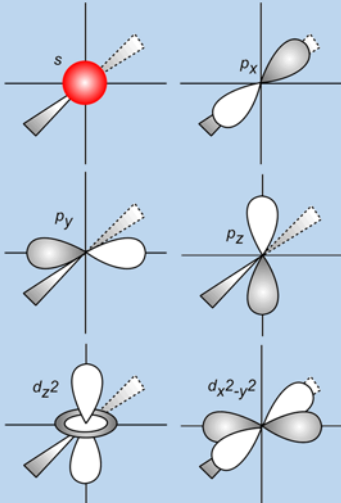
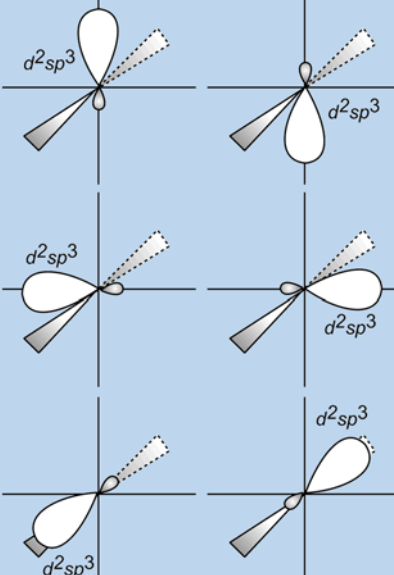
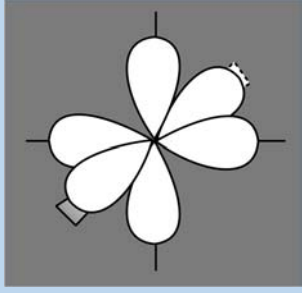
Bijv. CH₄C in de grondtoestand: $1s^2 2s^2 2p^2$ C geëxciteerde toestand: $1s^2 2s^1 2p^3$ C gehybridiseerde toestand: $1s^2 2(sp^3)^4$ Figuur 7. 6 – sp^3 -hybridisatie rond C in CH₄

De andere mogelijke hybridisaties zijn samengevat in Tabel 7. 4 en Tabel 7. 5.

Samenstellende atoomorbitalen	Hybridorbitalen	Geometrie	Voorbeelden
s, p_x	sp	Lineair	HgCl ₂
s, p_x, p_y	sp^2	Driehoekig planair	BF ₃
s, p_x, p_y, p_z	sp^3	Tetraëdrisch	CH ₄
$d_{z^2}, s, p_x, p_y, p_z$	dsp^3 of sp^3d	Trigonaal bipiramidaal	PF ₅
$d_{z^2}, d_{x^2-y^2}, s, p_x, p_y, p_z$	d^2sp^3 of sp^3d^2	Octaëdrisch	SF ₆

Tabel 7. 4 – Hybridorbitalen

Gehybridiseerde orbitalen	Hybridorbitalen	Ruimtelijke schikking
<i>sp</i>-hybridisatie		
		 Lineair
<i>sp</i>²-hybridisatie		
		 Driehoek
<i>sp</i>³-hybridisatie		
		 Tetraëder
<i>dsp</i>²-hybridisatie		
		 Vierkant

sp^3d -hybridisatie			
			
sp^3d^2 -hybridisatie of d^2sp^3 -hybridisatie			
			

Tabel 7.5 – Richting van de hybridorbitalen (kleiner gedeelte van de lobben niet altijd weergegeven)

Uitgebreid voorbeeld (lewisstructuur, formele lading, oxidatiegetal, hybridisatie)

H-O-C-N (waterstofcyanaat)

Aantal valentie-elektronen:

H	1	1	1
O	1	6	6
C	1	4	4
N	1	5	5
Totaal			16

Aantal elektronen nodig om elk atoom de edelgasconfiguratie te geven

H	1	2	2
O	1	8	8
C	1	8	8
N	1	8	8
Totaal			26

Tekort aan elektronen, of aantal elektronen dat gemeenschappelijk moet gedeeld worden

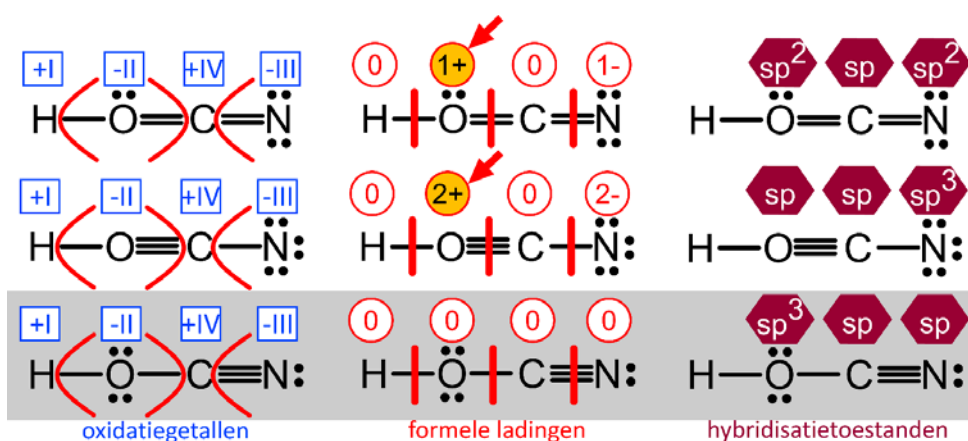
$$26 - 16 = 10$$

Aantal bindingen (2 elektronen per binding)

$$\frac{10}{2} = 5$$

Aantal niet-bindende elektronen : $16 - 10 = 6$ (3 vrije elektronenparen).

Dit levert 3 mogelijke lewisstructuren op.



Bij het bepalen van de oxidatiegetallen stellen we vast dat die in de vier structuren identiek zijn.

In de 1^{ste} en de 2^{de} lewisstructuur vinden we positieve formele ladingen voor het O-atoom. Die twee lewisstructuren mogen we dus buiten beschouwing laten.

7.10 De molecuulorbitaalmethode

De molecuulorbitaaltheorie is ook een kwantummechanische methode die de molecule benadert vanuit een ander gezichtspunt: een molecule is een verzameling van atoomkernen en elektronen, en deze laatste bevinden zich in molecuulorbitalen.

Een exacte kwantummechanische oplossing van dit systeem is niet mogelijk, alleen via benaderingsmethoden. Een van die benaderingen is deze waarbij elk M.O. mathematisch voorgesteld wordt als een lineaire combinatie van atoomorbitalen: de L.C.A.O.-methode. Bijv.

ψ = molecuulorbitaal M.O.

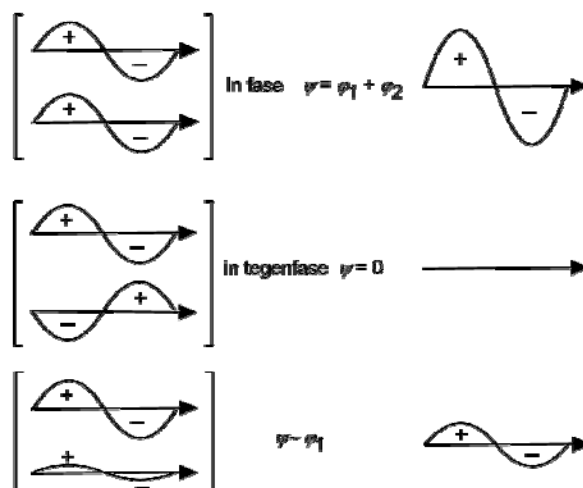
ϕ = atoomorbitaal A.O.

c_j = relatief aandeel van elk A.O. in de M.O.

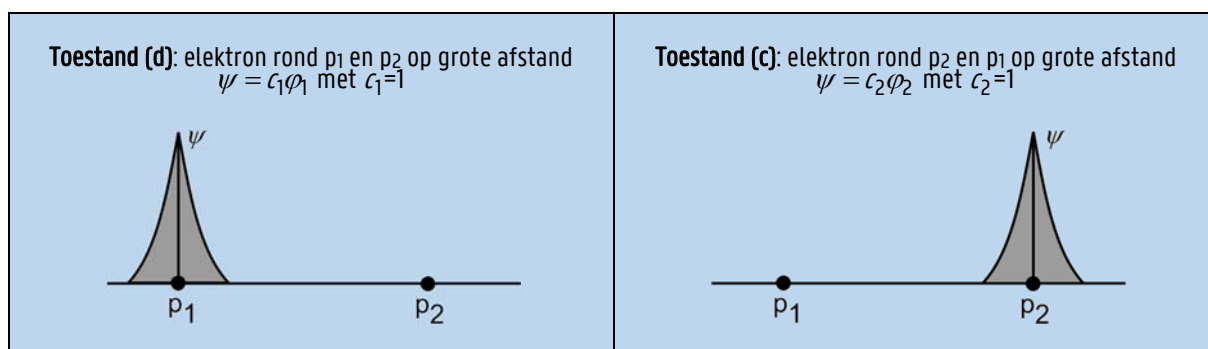
Aangezien elk A.O. wiskundig gezien een golf functie is, gekenmerkt door een radiaal- en hoekafhankelijk gedeelte met mogelijk een positief of negatief teken, valt nu reeds in te zien dat het resultaat van een combinatie van dergelijke A.O.'s zal bepaald worden door 2 voorwaarden:

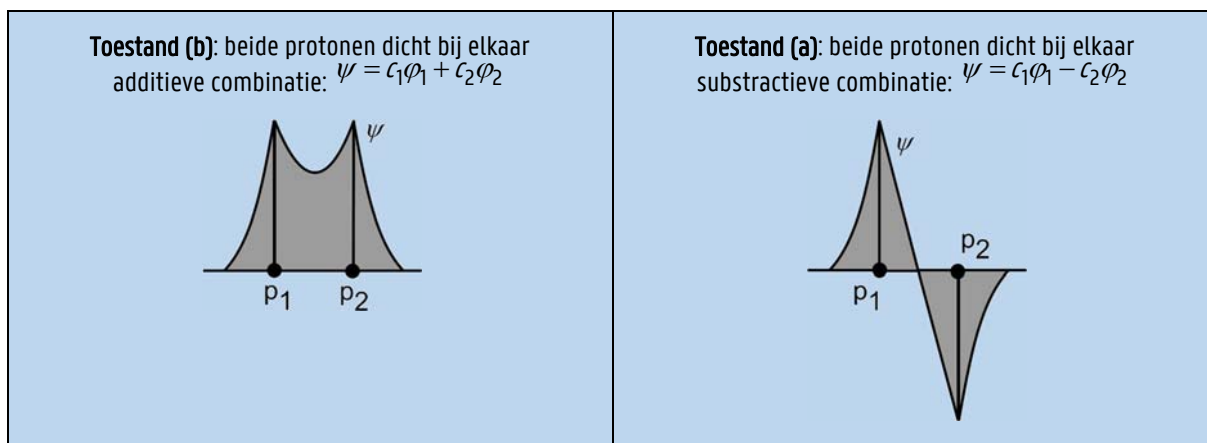
1. het onderlinge teken van de gecombineerde A.O.'s:
 - in fase: versterking, of toename in e-dichtheid
 - uit fase: afzwakking, of afname in e-dichtheid
2. het onderling verloop van de A.O.'s

Deze theorie kan het best geïllustreerd worden via het eenvoudigste deeltje: het H_2^+ -ion, bestaande uit 2 protonen, p_1 en p_2 , en 1 elektron.



Figuur 7.7 - Combinaties van golf functies





Gezien de waarschijnlijkheid om het elektron aan te treffen gegeven wordt door ψ^2 leidt dit tot:

toestand $\psi^2 = \phi_1^2$ (d)

elektron alleen aanwezig rond p_1 , niet-bindende toestand.

toestand $\psi^2 = \phi_2^2$ (c)

elektron alleen aanwezig rond p_2 , niet-bindende toestand.

toestand $\psi^2 = (c_1\phi_1 + c_2\phi_2)^2 = c_1^2\phi_1^2 + c_2^2\phi_2^2 + 2c_1c_2\phi_1\phi_2$

versterking van de elektronendichtheid tussen de kernen: bindende toestand

toestand $\psi^2 = (c_1\phi_1 - c_2\phi_2)^2 = c_1^2\phi_1^2 + c_2^2\phi_2^2 - 2c_1c_2\phi_1\phi_2$

kleine elektronendichtheid tussen de kernen: antibindende toestand

Aangezien de totale probabiliteit om dat ene elektron over de ganse ruimte rond dat H_2^+ -ion aan te treffen 1 moet zijn, of mathematisch:

$$\int \psi^2 \cdot d\tau = \int (c_1^2\phi_1^2 + c_2^2\phi_2^2 + 2c_1c_2\phi_1\phi_2) \cdot d\tau = 1$$

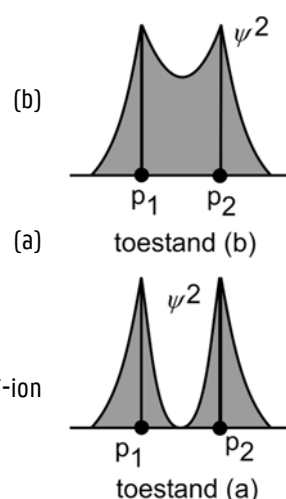
en aangezien elk A.O. genormaliseerd is, of

$$\int \phi_1^2 \cdot d\tau = 1 \quad \text{en} \quad \int \phi_2^2 \cdot d\tau = 1$$

$$\int \psi^2 \cdot d\tau = c_1^2 + c_2^2 \pm \underbrace{2c_1c_2 \int \phi_1\phi_2 \cdot d\tau}_{\substack{\downarrow \downarrow \\ \text{overlapterm} \quad \text{overlapintegraal}}} = 1$$

volgt dat

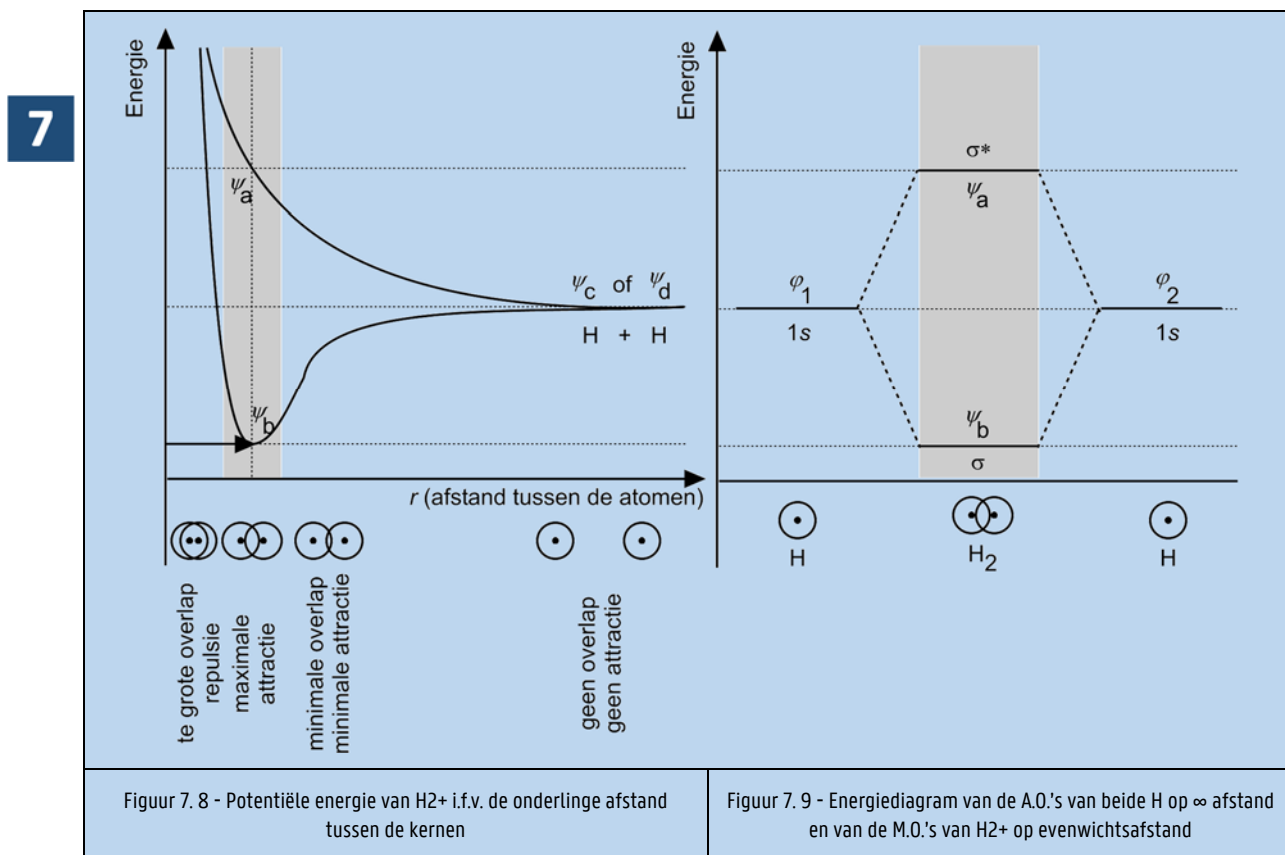
of: de toestand (bindend, antibindend, niet-bindend) hangt dus af van het uiteindelijke teken van de overlapterm $\pm 2c_1c_2 \int \phi_1\phi_2 \cdot d\tau$:



Toestand	c_1^2	c_2^2	$\pm 2c_1c_2S$	Bindingstoestand
(d)	1	0	0	niet-bindend
(c)	0	1	0	niet-bindend
(b)	$0 < c_1^2 + c_2^2 < 1$		$0 < \pm 2c_1c_2S < 1$	bindend
(a)	$1 < c_1^2 + c_2^2$		$-1 < \pm 2c_1c_2S < 0$	antibindend

In het algemeen en uitgaande van deze L.C.A.O.-benaderingsmethode, leveren kwantummechanische berekeningen aan moleculen (met bijv. aanvankelijk vooropgestelde geometrie, afstand tussen atomen, als input) als belangrijke resultaten: het aandeel c_j van elk atoomorbitaal in de M.O. en de energietoestand van elk M.O.

Dergelijke berekeningen uitgevoerd voor verschillende afstanden tussen beide protonen van het H_2^+ -ion leveren de toestanden voorgesteld in Figuur 7. 8 en Figuur 7. 9.



Uit wat voorafgaat is duidelijk dat de aard (en de energietoestand) van een M.O. voornamelijk bepaald wordt door het teken van de overlappingsterm $\pm 2c_1c_2S$, dat op zijn beurt afhankelijk is van

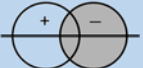
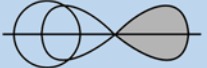
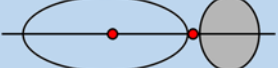
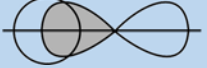
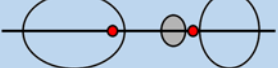
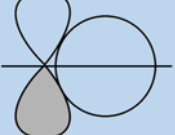
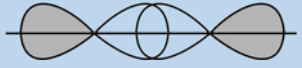
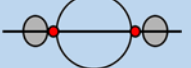
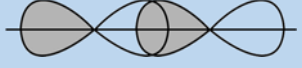
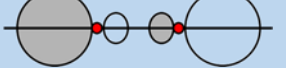
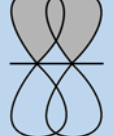
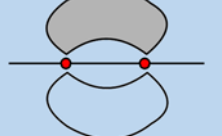
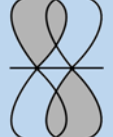
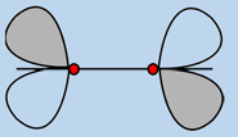
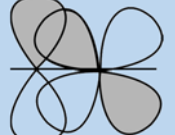
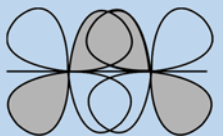
- de aard van de combinatie van de A.O.'s: + of -.
- het onderlinge teken van de A.O.'s, ϕ_1 en ϕ_2 , dat zelf afhankelijk is van het angulaire gedeelte Y van elk A.O.: $\psi_{n,l,m_l}(r,\theta,\phi) = R_{n,l}(r)Y_{l,m_l}(\theta,\phi)$

Bovendien kunnen A.O.'s overlappingsen of gecombineerd worden in verschillende richtingen:

- volgens de bindingsas: σ -molecuulorbitalen

- loodrecht op de bindingsas: π - (en δ -) molecuulorbitalen

In volgende Tabel 7. 6 is een overzicht gegeven van de mogelijke combinaties.

A.O.	$\chi_{l,m,l}$	Combinatie	$2c_1c_2S$	M.O. (angulair gedeelte)	Type M.O.
s,s		constructief in fase	>0		σ bindend
		destructief uit fase	<0		σ^* antibindend
s,p		constructief	>0		σ bindend
		destructief	<0		σ^* antibindend
			$=0$	om symmetrieredenen niet toegestaan	
p,p		constructief	>0		σ bindend
		destructief	<0		σ^* antibindend
		in fase	>0		π bindend
		uit fase	<0		π^* antibindend
p,d		in fase	>0		π bindend
		indien uit fase	<0		π^* antibindend
d,d		in fase	>0		π bindend
		indien uit fase	<0		π^* antibindend

Tabel 7. 6 - Mogelijke combinaties van atoomorbitalen (A.O.) tot molecuulorbitalen (M.O.)

7.11 De M.O.-theorie voor moleculen met meerdere elektronen

Evenmin als bij een meer-elektronenatoom kunnen we bij een meer-elektronenbevattende molecule spreken over de golffunctie van elk elektron afzonderlijk, alleen nog over de totale golffunctie (en energietoestand) van de molecule.

Voor de eenvoud echter transponeren we de M.O.'s bekomen voor het H_2^+ -ion op andere moleculen. Daarbij nemen we de volgende regels in acht:

1. Het aantal M.O.'s = aantal gecombineerde A.O.'s.
2. Elk M.O. kan beschouwd worden als een lineaire combinatie van atoomorbitalen (L.C.A.O.)
3. Sommige A.O.'s kunnen, omwille van symmetrieredenen, onderling evenwel niet gecombineerd worden.
4. Alleen A.O.'s van $\pm$ vergelijkbare energie geven aanleiding tot effectieve overlapping.
5. Bij combinatie van n A.O.'s bekomen we n M.O.'s, elk met een verschillende energie. Bij combinatie van bijv. twee A.O.'s bekomen we dus één met lagere energie (het bindend M.O.) en één met hogere energie (het antibindend M.O.).
6. In de grondtoestand bezetten de elektronen de M.O.'s met de laagste energie.
7. In elk M.O. kunnen 2 elektronen geplaatst worden met antiparallelle spin
8. Voor M.O.'s met gelijke energie geldt de regel van Hund: eerst een elektron met parallelle spin in elk van de orbitalen vooraleer tot paring over te gaan.
9. Een effectieve binding bekomt men alleen als het aantal elektronen in bindende orbitalen groter is dan het aantal elektronen in antibindende orbitalen.

7

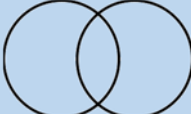
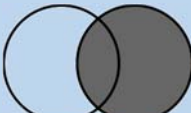
$$\text{Bindingsorde} = \frac{1}{2} [(\text{aantal elektronen in bindende M.O.'s}) - (\text{aantal elektronen in antibindende M.O.'s})].$$

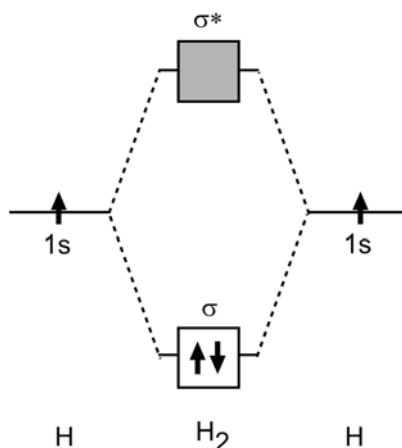
Bindingsorde = aantal bindingen tussen twee atomen

7.12 De M.O.'s in homonucleaire diatomische moleculen

H_2 -molecule

Elk H atoom beschikt in zijn valentieschaal over 1 orbitaal: het $1s$ -orbitaal. Deze 2 orbitalen kunnen gecombineerd worden volgens de bindingsas tot 2 molecuulorbitalen, en dit op 2 manieren:

additief		$\psi_1 \sim 1s_A + 1s_B = \sigma$
substractief		$\psi_1 \sim 1s_A - 1s_B = \sigma^*$



De homonucleaire moleculen van de elementen van de 2de periode

Beide elementen die de binding aangaan beschikken in de valentieschaal over elk 4 orbitalen: $2s, 2p_z, 2p_x, 2p_y$. Deze $2 \times 4 = 8$ A.O.'s kunnen gecombineerd worden tot in totaal 8 M.O.'s.

Elk M.O. zou dan, **in eerste instantie**, kunnen gedacht worden als een lineaire combinatie van die 8 A.O.'s, waarbij het aandeel (c_{ij}) en de aard van de combinatie (destructief/constructief) van elk A.O. in de verschillende M.O.'s verschillend kan zijn, bijv.:

$\psi_1 =$	$c_{11}.s_A \pm c_{12}.s_B$	$\pm c_{13}.p_{zA} \pm c_{14}.p_{zB}$	$\pm c_{15}.p_{xA} \pm c_{16}.p_{xB}$	$\pm c_{17}.p_{yA} \pm c_{18}.p_{yB}$
$\psi_2 =$	$c_{21}.s_A \pm c_{22}.s_B$	$\pm c_{23}.p_{zA} \pm c_{24}.p_{zB}$	$\pm c_{25}.p_{xA} \pm c_{26}.p_{xB}$	$\pm c_{27}.p_{yA} \pm c_{28}.p_{yB}$
$\psi_3 =$	$c_{31}.s_A \pm c_{32}.s_B$	$\pm c_{33}.p_{zA} \pm c_{34}.p_{zB}$	$\pm c_{35}.p_{xA} \pm c_{36}.p_{xB}$	$\pm c_{37}.p_{yA} \pm c_{38}.p_{yB}$
$\psi_4 =$	$c_{41}.s_A \pm c_{42}.s_B$	$\pm c_{43}.p_{zA} \pm c_{44}.p_{zB}$	$\pm c_{45}.p_{xA} \pm c_{46}.p_{xB}$	$\pm c_{47}.p_{yA} \pm c_{48}.p_{yB}$
$\psi_5 =$	$c_{51}.s_A \pm c_{52}.s_B$	$\pm c_{53}.p_{zA} \pm c_{54}.p_{zB}$	$\pm c_{55}.p_{xA} \pm c_{56}.p_{xB}$	$\pm c_{57}.p_{yA} \pm c_{58}.p_{yB}$
$\psi_6 =$	$c_{61}.s_A \pm c_{62}.s_B$	$\pm c_{63}.p_{zA} \pm c_{64}.p_{zB}$	$\pm c_{65}.p_{xA} \pm c_{66}.p_{xB}$	$\pm c_{67}.p_{yA} \pm c_{68}.p_{yB}$
$\psi_7 =$	$c_{71}.s_A \pm c_{72}.s_B$	$\pm c_{73}.p_{zA} \pm c_{74}.p_{zB}$	$\pm c_{75}.p_{xA} \pm c_{76}.p_{xB}$	$\pm c_{77}.p_{yA} \pm c_{78}.p_{yB}$
$\psi_8 =$	$c_{81}.s_A \pm c_{82}.s_B$	$\pm c_{83}.p_{zA} \pm c_{84}.p_{zB}$	$\pm c_{85}.p_{xA} \pm c_{86}.p_{xB}$	$\pm c_{87}.p_{yA} \pm c_{88}.p_{yB}$

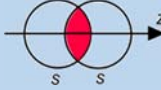
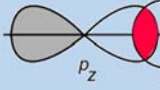
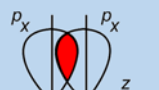
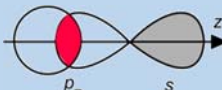
Dit is echter niet helemaal correct: sommige combinaties van A.O.'s zijn **omwille van symmetrieredenen** (zie nodale vlakken) **niet toegelaten**. Een nodaal vlak is een vlak waar de golf functie door nul gaat of waar het teken van de golf functie aan de ene zijde van het vlak tegengesteld is aan dat aan de andere zijde. Indien bijgevolg het nodaal vlak van het ene orbitaal de ruimte, waar het orbitaal van het andere atoom een éénduidig teken heeft, midden doorsnijdt, kunnen beide orbitalen niet met elkaar gecombineerd worden (zie Figuur 7. 11).



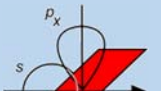
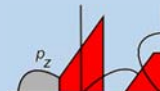
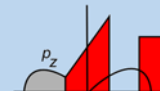
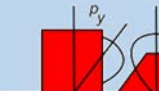
Bovenstaande tabel moet niet eigenhandig worden opgesteld. Ze is louter illustratief om te tonen dat elke golf functie horende bij een molecuulorbitaal bestaat uit een bijdrage van elk atoomorbitaal afzonderlijk.

Uiteraard zullen die individuele bijdragen erg verschillen afhankelijk van welke MO we bekijken. De verschillende combinaties worden ook telkens in de volgende schema's weergegeven en moeten dus niet kunnen gereproduceerd worden. De kerngedachte moet echter wel duidelijk zijn. Er is effectieve overlap mogelijk wanneer zowel de energie als de symmetrie dit toelaten. Een goede overlap resulteert in een bindende MO maar wanneer het teken van het ene AO veranderd wordt, dan wordt er een antibindende MO gevormd zoals weergegeven voor de s -AO van het H-atoom.

Stel dat de bindingsas samenvalt met de z -as, dan zijn de mogelijke en onmogelijke combinaties van A.O.'s van atoom A en B onderling weergegeven in volgende figuur:

Langs z -as (bindingsas) Combinaties tussen de s - en p_z -orbitalen in principe mogelijk σ -interacties		Langs x - of y -as Alleen combinaties tussen hetzij de p_x -orbitalen, hetzij de p_y -orbitalen mogelijk π -interacties	
			
			

Figuur 7.10 - Mogelijke combinaties van A.O.'s tot M.O.'s bij diatomische moleculen

				
---	---	---	--	---

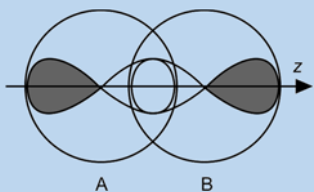
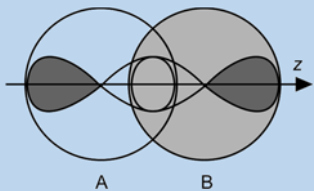
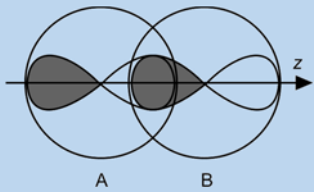
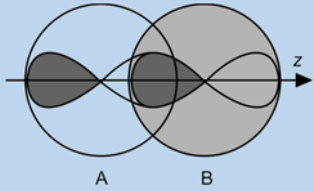
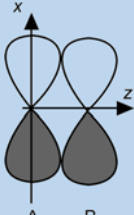
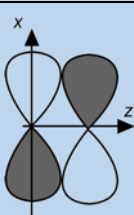
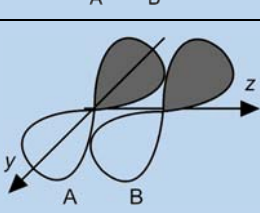
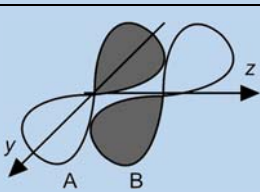
Figuur 7.11 - Symmetrie-onmogelijke combinaties van A.O.'s in de M.O.'s bij diatomische moleculen

Dit heeft voor gevolg dat de s - en p_z -orbitalen van atomen A en B onderling kunnen combineren (alle gericht volgens de bindingsas), maar niet met de p_x -orbitalen noch met de p_y -orbitalen (gericht loodrecht op de bindingsas). De p_x -orbitalen kunnen onderling combineren en ook de p_y -orbitalen.

a) Li t.e.m. N

Voor deze elementen is het energieverval tussen de $2s$ - en $2p$ -orbitalen niet zo groot (zie Figuur 3.21) zodat de overlapping tussen het $2s$ -orbitaal van atoom A met het $2p_z$ -orbitaal van atoom B (en vice versa) niet alleen qua symmetrie is toegestaan, maar ook effectief is. Dit heeft voor gevolg dat elk molecuulorbitaal langs de z -as (bindingsas) een combinatie is van 4 A.O.'s, n.l. én van de s - én van de p_z -orbitalen van beide atomen.

De L.C.A.O.'s voor de M.O.'s van de diatomische moleculen herleiden zich dan in werkelijkheid tot:

$\psi_1 = c_{11}s_A + c_{12}s_B + c_{13}p_{zA} - c_{14}p_{zB}$		Volledige constructieve overlap
$\psi_2 = c_{21}s_A - c_{22}s_B + c_{23}p_{zA} - c_{24}p_{zB}$		Deels destructieve overlap
$\psi_3 = c_{31}s_A + c_{32}s_B + c_{33}p_{zA} + c_{34}p_{zB}$		Deels destructieve overlap
$\psi_4 = c_{41}s_A - c_{42}s_B + c_{43}p_{zA} + c_{44}p_{zB}$		Volledig destructieve overlap
$\psi_5 = c_{55}p_{xA} + c_{56}p_{xB}$		Constructieve overlap
$\psi_6 = c_{65}p_{xA} - c_{66}p_{xB}$		Destructieve overlap
$\psi_7 = c_{77}p_{yA} + c_{78}p_{yB}$		Constructieve overlap
$\psi_8 = c_{87}p_{yA} - c_{88}p_{yB}$		Destructieve overlap

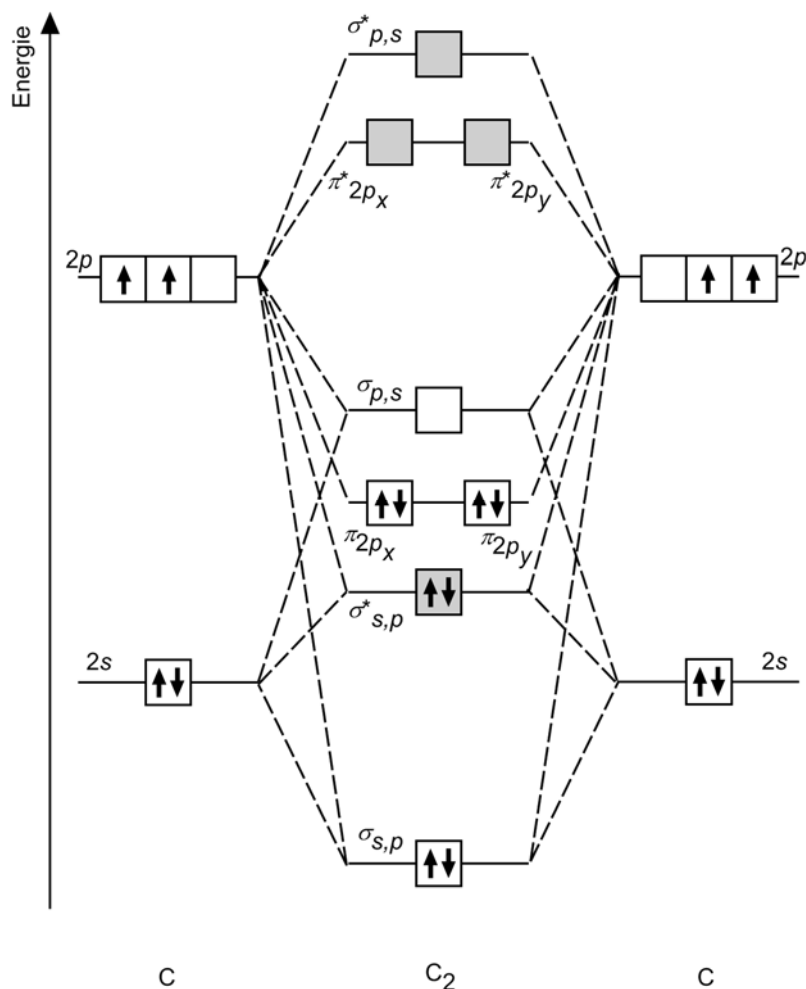
Het orbitaal ψ_1 , bestaat uit een volledig constructieve combinatie van de 4 samenstellende A.O.'s langs de bindingsas en met een groter aandeel van de s -orbitalen t.o.v. de p_z -orbitalen, wordt bijgevolg gekenmerkt door de laagste energie en kan genoteerd worden als $\sigma_{s,p}$.

Het orbitaal ψ_4 , bestaat uit een volledig destructieve combinatie van de 4 samenstellende A.O.'s en met een groter aandeel van de p_z -orbitalen t.o.v. de s -orbitalen, wordt bijgevolg gekenmerkt door de hoogste energie en kan genoteerd worden als $\sigma_{p,s}^*$.

In de orbitalen ψ_2 en ψ_3 , is er telkens één samenstellend orbitaal dat destructief werkt, zodat deze een tussenliggende energie hebben en naargelang het aandeel van elk A.O. kunnen genoteerd worden als $\sigma_{s,p}^*$ en $\sigma_{p,s}$.

De orbitalen ψ_5 en ψ_7 zijn constructief samengesteld uit A.O.'s loodrecht op de bindingsas, verschillen van elkaar alleen in richting, hebben dus dezelfde energie en kunnen genoteerd als π_{p_x} en π_{p_y} . Uit kwantumchemische berekeningen en

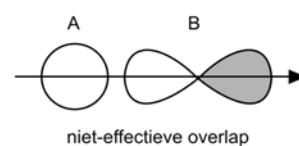
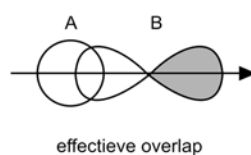
foto-elektronenspectra blijkt dat deze energie lager ligt dan deze van het $\sigma_{p,s}$ orbitaal. De orbitalen ψ_6 en ψ_8 zijn destructief samengesteld uit A.O.'s loodrecht op de bindingsas, verschillen van mekaar ook slechts in richting, hebben bijgevolg eenzelfde maar hogere energie en kunnen genoteerd als $\pi_{p_x}^*$ en $\pi_{p_y}^*$.



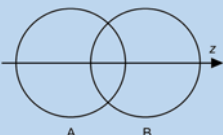
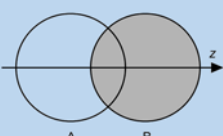
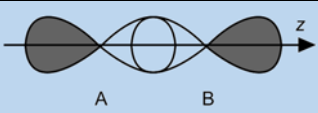
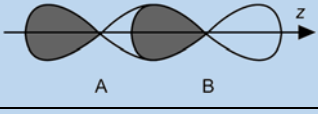
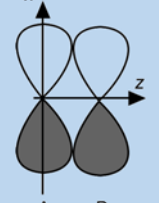
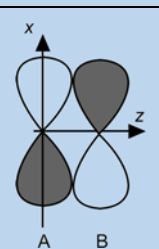
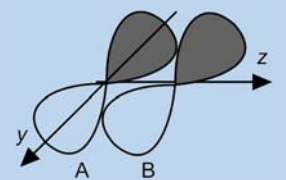
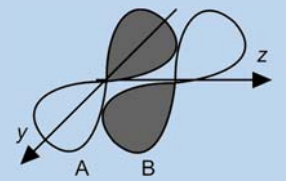
Figuur 7.12 - M.O.-volgorde van C_2 . De σ -M.O.'s zijn een combinatie van 4 A.O.'s, de π -M.O.'s van 2 A.O.'s

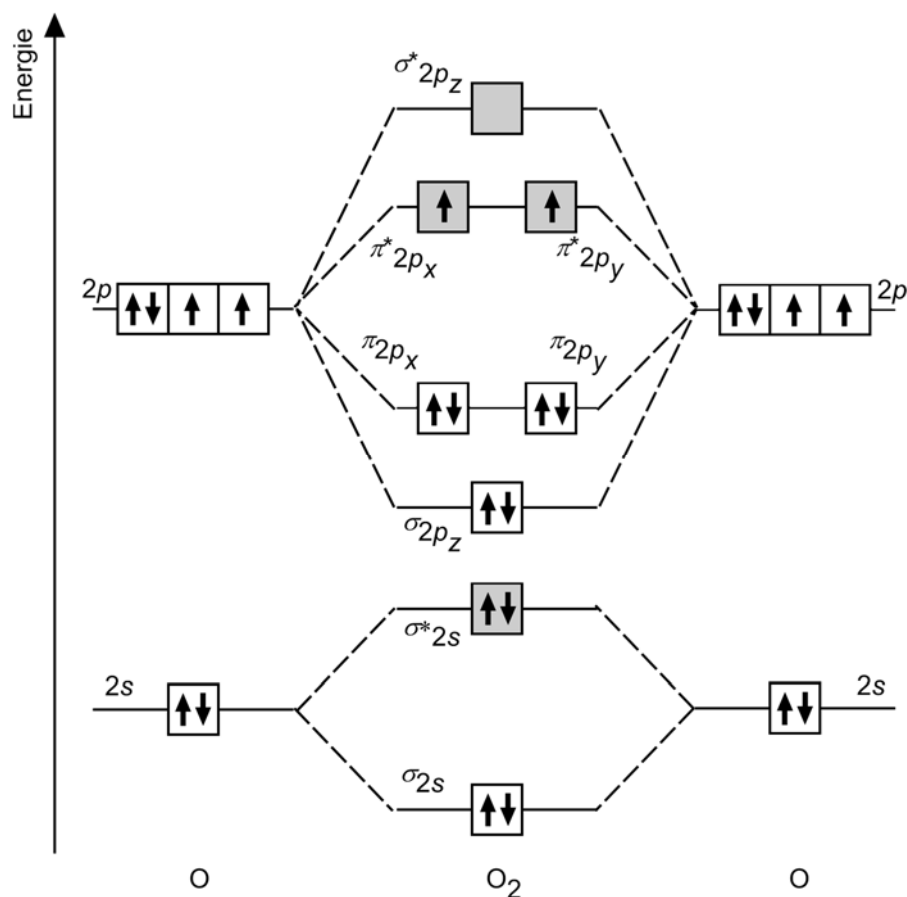
b) F en O

Bij de elementen is het energieverval tussen de $2s$ - en $2p$ -orbitalen vrij groot (zie Figuur 3. 21). Alhoewel de combinatie van het $2s$ -orbitaal van atoom A met het $2p_z$ -orbitaal van atoom B qua symmetrie toegestaan is, heeft dit te groot verschil in energie voor gevolg dat deze overlapping nagenoeg niet meer effectief is.



Dit heeft voor gevolg dat bij F_2 en O_2 elk M.O. langs de z -as bij benadering kan beschouwd worden als een combinatie van slechts 2 A.O.'s, hetzij een combinatie van de s -orbitalen, hetzij van de p_z -orbitalen.

$\psi_1 \approx c_{11}s_A + c_{12}s_B = \sigma_{2s}$		Constructieve overlap
$\psi_2 \approx c_{21}s_A - c_{22}s_B = \sigma_{2s}^*$		Destructieve overlap
$\psi_3 \approx c_{33}p_{zA} - c_{34}p_{zB} = \sigma_{2p_z}$		Constructieve overlap
$\psi_4 \approx c_{43}p_{zA} + c_{44}p_{zB} = \sigma_{2p_z}^*$		Destructieve overlap
$\psi_5 = c_{55}p_{xA} + c_{56}p_{xB} = \pi_{2p_x}$		Constructieve overlap
$\psi_6 = c_{65}p_{xA} - c_{66}p_{xB} = \pi_{2p_y}$		Destructieve overlap
$\psi_7 = c_{77}p_{yA} + c_{78}p_{yB} = \pi_{2p_x}^*$		Constructieve overlap
$\psi_8 = c_{87}p_{yA} - c_{88}p_{yB} = \pi_{2p_y}^*$		Destructieve overlap



Figuur 7.13 - M.O.-volgorde van O_2 . Elk M.O. is een combinatie van twee A.O.'s.

Uit Tabel 7.7 (overzicht van de M.O.'s van deze homonucleaire diatomische moleculen) volgt:

Hoe groter de bindingsorde, des te groter de bindingsenergie en des te korter de bindingsafstand.

Molecule	Aantal valentie-elektronen	Valentie-elektronen- configuratie	Bindingsorde	Bindingslengte pm	Bindingsenergie $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
H_2	2	$(\sigma_{1s})^2$	1	74	436
He_2	4	$(\sigma_{1s})^2, (\sigma_{1s}^*)^2$	0		
Li_2	2	$(\sigma_{s,p})^2$	1	267	105
Be_2	4	$(\sigma_{s,p})^2, (\sigma_{s,p}^*)^2$	0	245	9
B_2	6	$(\sigma_{s,p})^2, (\sigma_{s,p}^*)^2, (\pi_{2p})^2$	1	159	289

C ₂	8	$(\sigma_{s,p})^2, (\sigma_{s,p}^*)^2, (\pi_{2p})^4$	2	124	599
N ₂	10	$(\sigma_{s,p})^2, (\sigma_{s,p}^*)^2, (\pi_{2p})^4, (\sigma_{p,s})^2$	3	110	941
O ₂	12	$(\sigma_{2s})^2, (\sigma_{2s}^*)^2, (\sigma_{2p_z})^2, (\pi_{2p})^4, (\pi_{2p}^*)^2$	2	121	495
F ₂	14	$(\sigma_{2s})^2, (\sigma_{2s}^*)^2, (\sigma_{2p_z})^2, (\pi_{2p})^4, (\pi_{2p}^*)^4$	1	141	158
Ne ₂	16	$(\sigma_{2s})^2, (\sigma_{2s}^*)^2, (\sigma_{2p_z})^2, (\pi_{2p})^4, (\pi_{2p}^*)^4, (\sigma_{2p_z}^*)^2$	0		

Tabel 7.7 - M.O.-bezetting voor diatomische moleculen van elementen uit de 2de periode

7.13 De M.O.-theorie voor heteronucleaire diatomische moleculen

Bij heteronucleaire moleculen zoals CO (HF e.a.) is de energie van de vergelijkbare orbitalen van het ene element niet gelijk aan deze van het andere element, zodat ook het aandeel van elk vergelijkbaar A.O. (bijv. $2s(C)$ en $2s(O)$) in een M.O. verschillend is.

De voorwaarde voor effectieve overlap tussen de gecombineerde A.O.'s blijft hier gelden: deze moeten voldoende vergelijkbare energie hebben.

Gezien de asymmetrie in de energie van de samenstellende A.O.'s volgt hieruit dat de bindende M.O.'s meer het karakter (een groter aandeel) hebben van het meest elektronegatieve element, en de antibindende M.O.'s een groter aandeel kennen van het minst elektronegatieve element.

Voorbeeld: HF

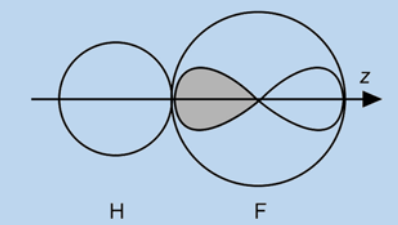
H: één valentie-orbitaal: $1s$

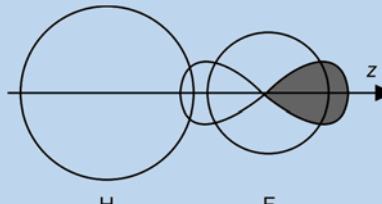
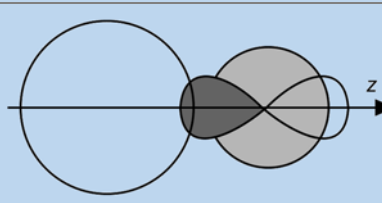
F: 4 valentie-orbitalen: $2s, 2p_z, 2p_y, 2p_x$

In totaal: 5 A.O.'s, dus 5 M.O.'s te verwachten.

Loodrecht op de bindingsas kunnen de $2p_x$ en $2p_y$ -orbitalen van F om symmetrieredenen niet overlappen met het $1s$ -orbitaal van H, dus blijven ze wat ze zijn en kunnen de 2 daaruit resulterende molecuulorbitalen $\psi_4 = \pi_x = 2p_x(F)$ en $\psi_5 = \pi_y = 2p_y(F)$ als niet-bindend beschouwd worden.

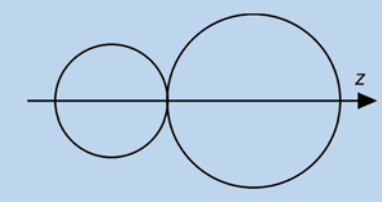
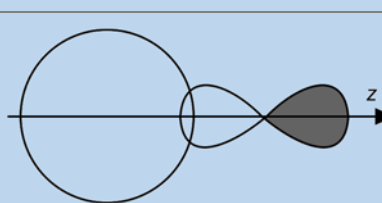
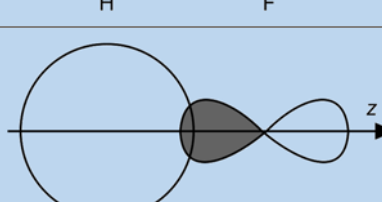
Langs de bindingsas (z -as) zijn symmetrie-toegestane combinaties te verwachten tussen: $1s(H)$ enerzijds en $2s(F)$, en $2p_z(F)$ anderzijds. Dit geeft 3 M.O.'s, bijv.

$\psi_1 = c_{11}\psi_H + c_{12}\psi_F + c_{13}\psi_F$	$c_{12} \gg c_{11} \text{ en } c_{13}$	
---	--	---

$\psi_2 = c_{21}s_H - c_{22}s_F - c_{23}p_{zF}$	$c_{23} > c_{21} > c_{22}$	
$\psi_3 = c_{31}s_H - c_{32}s_F + c_{33}p_{zF}$	$c_{31} > c_{33} > c_{32}$	

Gezien het zeer groot energieverschil echter tussen $1s_H$ en $2s_F$ en een merkbaar energieverschil tussen $2s_F$ en $2p_{zF}$, herleiden vorige uitdrukkingen zich **effectief** tot:

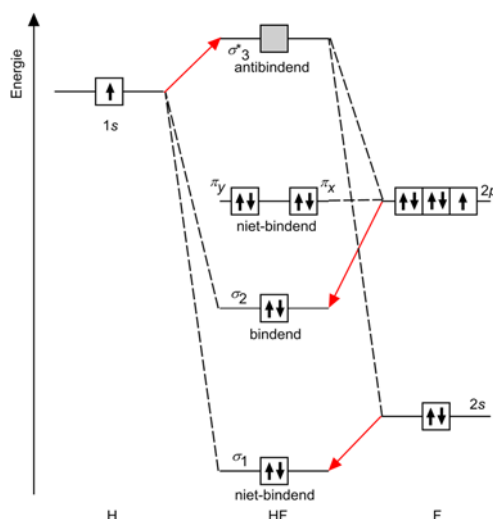
7

$\psi_1 \approx c_{12}s_F = \sigma_1$	$c_{12} \gg c_{11} \text{ en } c_{13}$	
$\psi_2 \approx c_{21}s_H - c_{23}p_{zF} = \sigma_2$	$c_{23} > c_{21} > c_{22}$	
$\psi_3 \approx c_{31}s_H + c_{33}p_{zF} = \sigma_3^*$	$c_{31} > c_{33} > c_{32}$	

Het σ_1 -orbitaal heeft dus hoofdzakelijk $2s(F)$ karakter omdat het energieverschil tussen $1s(H)$ en $2s(F)$ dermate groot is dat quasi **geen effectieve overlap** mogelijk is. Dit orbitaal wordt dus als **niet-bindend** beschouwd.

Het σ_2 -orbitaal, waarvan de lineaire combinatie tussen $1s(H)$ en $2p_z(F)$ **constructief** is kan dan als **bindend** beschouwd worden. Dit orbitaal heeft weliswaar $1s(H)$ -karakter, maar meer $2p_z(F)$ -karakter, waardoor het elektronenpaar eerder naar het F-atoom verschoven is, wat in overeenstemming is met de grotere elektronegativiteit van F t.o.v. H.

Het σ_3^* -orbitaal, waarvan de lineaire combinatie tussen $1s(H)$ en $2p_z(F)$ **destructief** is, kan dan als **antibindend** beschouwd worden en



Figuur 7.14 – De M.O.-volgorde bij HF

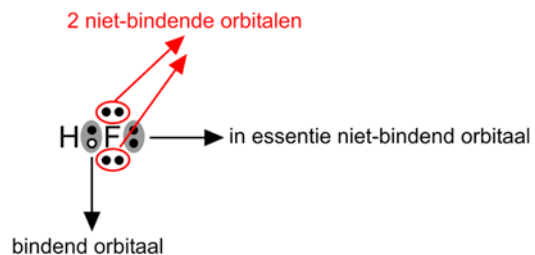
heeft hoofdzakelijk $1s(\text{H})$ -karakter.

De π_x en π_y -orbitalen (in wezen $2p_x(\text{F})$ en $2p_y(\text{F})$, die niet kunnen overlappen met $1s(\text{H})$) zijn **niet-bindend** en hebben dezelfde energie.

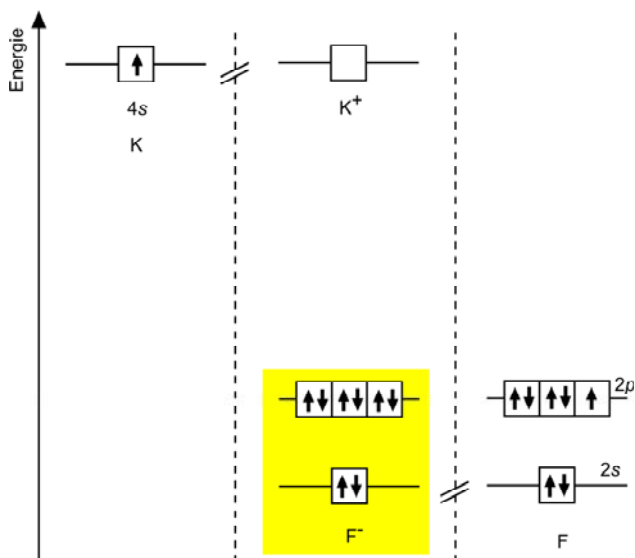
Deze M.O.-benadering is te vergelijken met de lewisstructuur van HF:

Een nog meer extreem geval is KF.

Het energieverschil tussen de $4s(\text{K})$ - en de $2s(\text{F})$ - en $2p(\text{F})$ -orbitalen is nu zo groot dat de eerste vier molecuulorbitalen quasi uitsluitend F-karakter hebben (of het bindend elektronenpaar is quasi volledig verschoven naar F toe).



Figuur 7.15 – Lewisstructuur van HF



Figuur 7.16 - Orbitalen van K^+ en F^-

7.14 Probleemstellingen en vraagstukken

7.1

Voorspel welk van beide meer covalent is en verklaar:

CaCl_2 of TiCl_4 ; CaF_2 of CaI_2 ; CdS of CdSe ; PbCl_2 of BiCl_3 ; MgSe of MgO .

7.2

Wat is het verschil tussen de elektronenaffiniteit (E_{ea}) en de elektronegativiteit (χ_r)?

7.3

Geef de lewisstructuur met formele ladingen en oxidatiegetallen voor BH_4^- , CN^- , H_3CCOO^- , SCN^- .

7.4

Geef de lewisstructuur voor SF_6 , AsF_5 (deze voldoen niet aan de octetregel).

7.5

Waarom is AsF_5 mogelijk en niet NF_5 ?

7.6

7 Voor ONNO , geef twee mogelijke lewisstructuren en evalueer de bijdrage van elk in de resonantiehybride.

7.7

Idem voor HONS .

7.8

Geef de lewisstructuur van NO_2^+ en NO_2^- . Vergelijk de N-O-bindingsafstand.

7.9

Geef de resonantievormen van

ONNO_2 , $[\text{O}_2\text{CCO}_2]^{2-}$, ONF , O_2NF , SNF_3 , ONF_3

7.10

Voorspel via de V.S.E.P.R.-theorie, de geometrie van HgCl_2 , AsF_5 , AsF_4^- , IBr_2^- , AsF_2^+ , AsCl_4^+ .

7.11

Welke hybridisatietoestand is er rond elk centraal element in 7.10?

7.12

Vergelijk de ONO-bindingshoek in NO_2^- en NO_3^- en NO_2^+ . Wat is de hybridisatie toestand rond N? Welk is paramagnetisch? Rangschik volgens N-O-bindingslengte.

7.13

Schat de bindingshoeken in HOCl , ClNO en NF_3 ($=$, $>$, $<$ dan, ...).

7.14

In AsF_5 zijn twee soorten As-F-bindingsafstanden. Op basis van V.S.E.P.R.: voorspel welke de kortste en welke de langste zijn.

7.34

7.15

Voor HNNN, geef de mogelijke resonantiestructuren. Hoeveel schat u de hoek HNN, hoeveel de hoek NNN? Welke N-N-binding acht u de kortste?

7.16

Voor BrF_5 . Geef de lewisstructuur. Geef de hybridisatietoestand rond Br. Voorspel de geometrie uit de V.S.E.P.R.-theorie. Een F-Br-F'-hoek is 85° i.p.v. 90° : Verklaar.

7.17

Aanvullend op de V.S.E.P.R.-theorie kan men stellen dat het volume ingenomen door een bindende elektronenpaar afneemt met stijgende χ_r van het atoom gebonden aan het centrale element. In het licht daarvan, voorspel of in PCl_2F_3 de Cl-atomen een axiale dan wel equatoriale positie innemen.

7.18

In SiO_4^{4-} is de Si-O-bindingsafstand 163 pm waar deze, berekend uit de atoomafmetingen, geschat wordt op 176 pm. Verklaar.

7.19

Voorspel via de V.S.E.P.R.-theorie, de geometrie van HgCl_2 , AsF_5 , AsF_4^- , IBr_2^- , AsF_2^+ , AsCl_4^+ .

7.20

Welke hybridisatietoestand is er rond elk centraal element in 7.19?

7.21

Vergelijk de ONO-bindingshoek in NO_2^- en NO_3^- en NO_2^+ . Wat is de hybridisatie toestand rond N? Welk is paramagnetisch? Rangschik volgens N-O-bindingslengte.

7.22

Schat de bindingshoeken in HOCl , ClNO en NF_3 ($=$, $>$, $<$ dan, ...).

7.23

In AsF_5 zijn twee soorten As-F-bindingsafstanden. Op basis van V.S.E.P.R.: voorspel welke de kortste en welke de langste zijn.

7.24

Voor HNNN, geef de mogelijke resonantiestructuren. Hoeveel schat u de hoek HNN, hoeveel de hoek NNN? Welke N-N-binding acht u de kortste?

7.25

Voor BrF_5 . Geef de lewisstructuur. Geef de hybridisatietoestand rond Br. Voorspel de geometrie uit de V.S.E.P.R.-theorie. Een F-Br-F'-hoek is 85° i.p.v. 90° : Verklaar.

7.26

Geef de M.O.-bezetting van O_2 , O_2^+ , O_2^- . Wat is de bindingsorde in elk? Welke zijn paramagnetisch?

7.27

Verklaar via de M.O.-theorie: de bindingsafstand in N_2 is 109 pm, deze in N_2^+ is 121 pm.

7.28

Alhoewel F kleiner is dan C, is de bindingsafstand in F_2 groter dan in C_2 . Verklaar.

7.29

Molecuulorbitalen kunnen gedacht worden als een lineaire combinatie van atoomorbitalen. Stel dat bij F_2 de bindingsrichting volgens de z -as is, welke combinaties van A.O. (uit de valentieschaal) leiden in principe tot een σ , π , bindende, antibindende, of niet bindende toestand?

Welke daarvan leiden tot een quasi "niet effectieve" overlapping?

7.30

Waarom is de M.O. volgorde bij N_2 anders dan bij F_2 ?

7.31

Geef, vanuit het A.O.-schema, het M.O.-schema van HF, met elektronenbezetting. Vergelijk de bindingstoestand met deze bekomen uit de lewisstructuur. Hoeveel elektronen bevinden zich in bindende, antibindende of quasi niet effectief bindende molecuulorbitalen. Hebben de bindende M.O. meer H dan F karakter?

7.15 Antwoorden en oplossingen

7.1

$CaCl_2$ ionair, $TiCl_4$ covalent: covalent karakter stijgt met oxidatiegetal.

7

CaF_2 meer ionair dan CaI_2 (I^- meer polariseerbaar)

CdS meer ionair dan $CdSe$ (Se groter, meer polariseerbaar)

$BiCl_3$ minder ionair dan $PbCl_2$ (Bi^{3+} sterker polariserend vermogen)

$MgSe$ minder ionair dan MgO (Se^{2-} meer polariseerbaar)

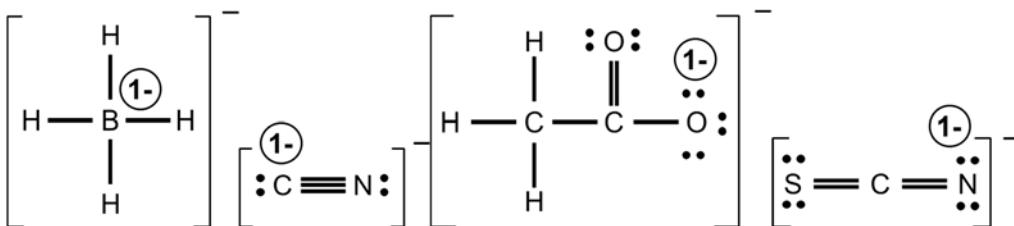
7.2

E_{ea} = energieverandering door opname van een elektron door een gasvormig atoom:

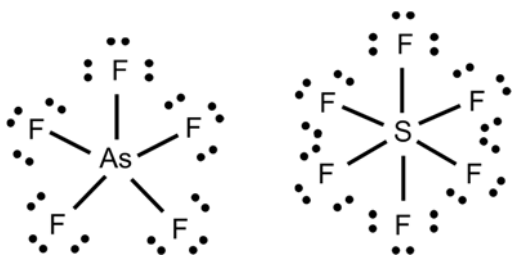
$A(g) + e \rightarrow A^-$ (doorgaans exotherm)

χ_r = relatieve maat voor de mogelijkheid van een atoom om binnenin een molecule een elektron naar zich toe te trekken.

7.3



7.4



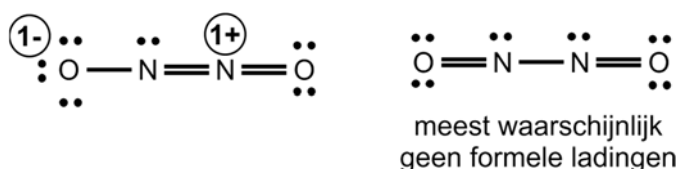
7.36

7.5

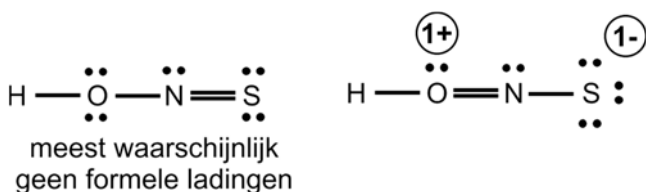
AsF₅: As is een element uit de 4^{de} periode en beschikt in zijn valentieschaal over *d*-orbitalen die kunnen overlappen met orbitalen van omringende elementen, met vorming van bindingen.

NF₅: N is een element uit de 2^{de} periode en beschikt in zijn valentieschaal slechts over 4 orbitalen (één *s*- en drie *p*-orbitalen) die kunnen overlappen met orbitalen van omringende elementen, zodat N maximaal slechts 4 bindingen kan aangaan.

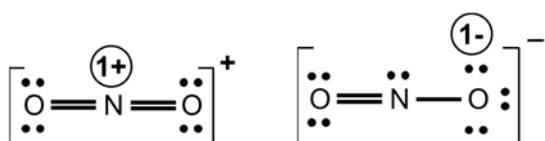
7.6



7.7



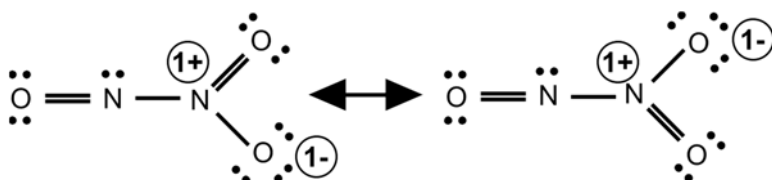
7.8



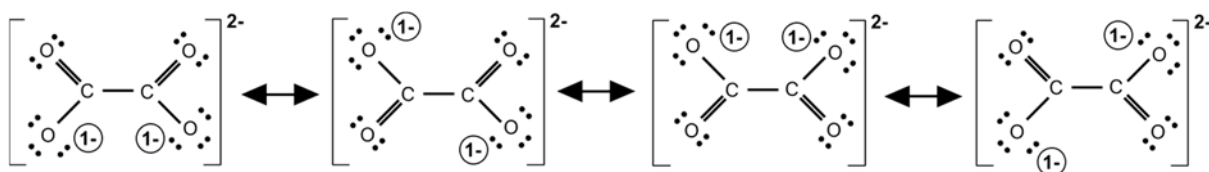
In NO₂⁺ (tweemaal dubbele binding) is de N-O-bindingsafstand korter dan in NO₂⁻ (één dubbele en één enkelvoudige).

7.9

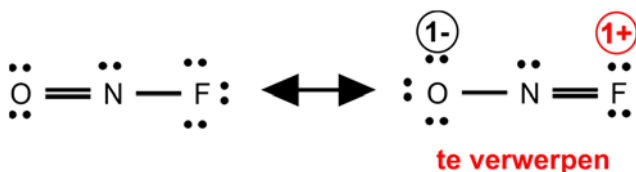
ONNO₂

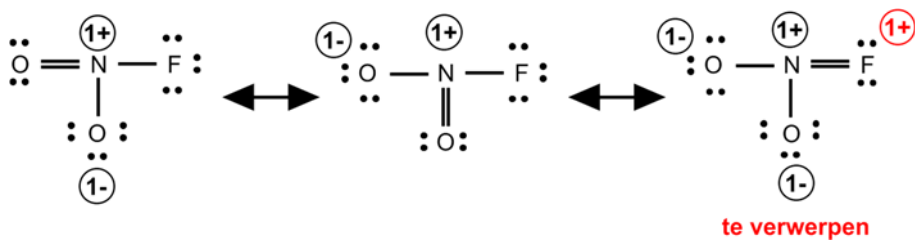
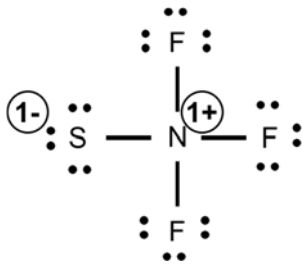


[O₂CCO₂]²⁻

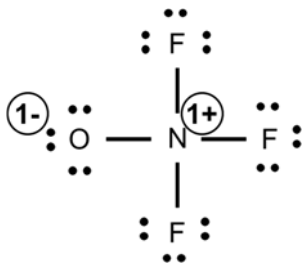


ONF



O_2NF

 SNF_3

 ONF_3

7



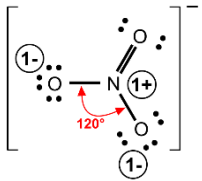
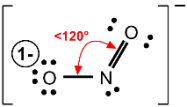
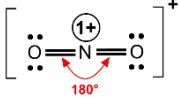
7.10

$HgCl_2$	lineair
AsF_5	trigonaal bipiramidaal
AsF_4^-	vervormd tetraëdrisch
IBr_2^-	lineair
AsF_2^+	hoekstructuur
$AsCl_4^+$	tetraëder

7.11

 $sp; sp^3d; sp^3d; sp^3d; sp^2; sp^3$

7.12

	NO_3^-	NO_2^-	NO_2^+
			
Bindingsorde	1,3	1,5	2
NO-bindingslengte	grootst		kleinst
Hybridisatie van N	sp^2	sp^2	sp

7.13

<109°; <120°; <109°

7.14

axiale bindingen langer dan equatoriale bindingen wegens grotere interactie van elektronenparen

7.15

 $120^\circ > \text{HNN} > 109^\circ$ $\text{NNN} = 180^\circ$

middelste N-N-binding (dubbele/enkelvoudige) is langer dan de buitenste N-N-binding (dubbel/drievoudig)

7.16

 BrF_5 , sp^3d^2 , vierkant piramidaal, afstoting BE > BB

7.17

Het bindende elektronenpaar van P-Cl neemt het grootste volume in, dus de P-Cl-binding is deze met de sterkste repulsie, dus deze die in hoofdzaak de geometrie bepaalt. De kleinste hoek tussen twee bindingen in deze molecule is 90° .

Stel P-Cl in axiale positie: dan is er 3 maal een interactie onder 90° met een ander bindend elektronenpaar.Stel P-Cl in equatoriale positie: dan is er slechts 2 maal een interactie onder 90° .

Besluit: de sterkst interagerende binding (P-Cl) ondergaat de kleinste interactie met andere bindingen als ze equatoriaal staat. Dus in PCl_2F_3 staan de P-Cl-bindingen equatoriaal.

7.18

T.g.v. $p\pi-d\pi$ -interactie (gevuld p -orbitaal van O naar leeg d -orbitaal van Si) is de Si-O-binding sterker dan verwacht (op basis van alleen σ -binding) en valt de bindingsafstand dan ook korter uit.

7.19

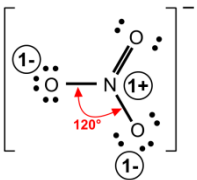
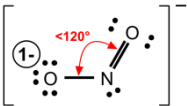
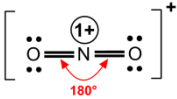
HgCl ₂	lineair
AsF ₅	trigonaal bipiramidaal
AsF ₄ ⁻	vervormd tetraëdrisch
IBr ₂ ⁻	lineair
AsF ₂ ⁺	hoekstructuur
AsCl ₄ ⁺	tetraëder

7.20

sp ; $sp^3 d$; $sp^3 d$; $sp^3 d$; sp^2 ; sp^3

7.21

7

	NO_3^-	NO_2^-	NO_2^+
			
Bindingsorde	1,3	1,5	2
NO-bindingslengte	grootst		kleinst
Hybridisatie van N	sp^2	sp^2	sp

7.22

$<109^\circ$; $<120^\circ$; $<109^\circ$

7.23

axiale bindingen langer dan equatoriale bindingen wegens grotere interactie van elektronenparen

7.24



$120^\circ > \text{HNN} > 109^\circ$

$\text{NNN} = 180^\circ$

middelste N-N-binding (dubbele/enkelvoudige) is langer dan de buitenste N-N-binding (dubbel/drievoudig)

7.25

BrF₅, $sp^3 d^2$, vierkant piramidaal, afstoting BE > BB

7.26

O₂ $\text{KK}, (\sigma_{2s})^2, (\sigma_{2s}^*)^2, (\sigma_{2p})^2, (\pi_{2p})^2 = (\pi_{2p}^*)^1, (\pi_{2p}^*)^1, \sigma_{2p}^*$

paramagnetisch, bindingsorde = 2

7.40

$$O_2^+ \quad KK, (\sigma_{2s})^2, (\sigma_{2s}^*)^2, (\sigma_{2p})^2, (\pi_{2p})^2 = (\pi_{2p})^2, (\pi_{2p}^*)^1 = \pi_{2p}^*, \sigma_{2p}^*$$

paramagnetisch, bindingsorde = 2,5

$$O_2^- \quad KK, (\sigma_{2s})^2, (\sigma_{2s}^*)^2, (\sigma_{2p})^2, (\pi_{2p})^2 = (\pi_{2p})^2, (\pi_{2p}^*)^2 = (\pi_{2p}^*)^1, \sigma_{2p}^*$$

paramagnetisch, bindingsorde = 1,5

7.27

$$N_2 \quad KK, (\sigma_{sp})^2, (\sigma_{sp}^*)^2, (\pi_{2p})^2 = (\pi_{2p})^2, (\sigma_{ps})^2, \pi_{2p}^* = \pi_{2p}^*, \sigma_{ps}^*$$

bindingsorde = 3

$$N_2^+ \quad KK, (\sigma_{sp})^2, (\sigma_{sp}^*)^2, (\pi_{2p})^2 = (\pi_{2p})^2, (\sigma_{ps})^1, \pi_{2p}^* = \pi_{2p}^*, \sigma_{ps}^*$$

bindingsorde = 2,5

Hoe groter de bindingsorde, hoe kleiner de bindingsafstand.

7.28

$$F_2 \quad KK, (\sigma_{2s})^2, (\sigma_{2s}^*)^2, (\sigma_{2p_z})^2, (\pi_{2p_x})^2 = (\pi_{2p_y})^2, (\pi_{2p_x}^*)^2 = (\pi_{2p_y}^*)^2, \sigma_{2p_z}^*$$

Bindingsorde = 1

$$C_2 \quad KK, (\sigma_{2s})^2, (\sigma_{2s}^*)^2, (\pi_{2p_y})^2 = (\pi_{2p_x})^2, \sigma_{2p_z}, \pi_{2p_y}^* = \pi_{2p_z}^*, \sigma_{2p_z}^*$$

Bindingsorde = 2

C₂ grotere bindingsorde, kleinere bindingsafstand

7.29

σ en σ^* ; $s(F_1) + s(F_2)$; $p_z(F_1) + p_z(F_2)$

π en π^* ; $p_x(F_1) + p_x(F_2)$; $p_y(F_1) + p_y(F_2)$

Niet-bindend: $s(F_1)$ en $p_x(F_2)$ of $p_y(F_2)$, en vice versa.

7.30

Bij F₂: de 2s- en 2p-atoomorbitalen van F liggen in energie verder uit mekaar dan bij N. Gevolg: bij F₂ is een overlap tussen bijv. een 2s van het ene F atoom met een 2p van het andere F atoom niet zo effectief en is elk M.O. bijgevolg in hoofdzaak te beschrijven als een combinatie van gelijkaardige A.O.'s, bijv. $\sigma_{2s} = c(2s_A) + c(2s_B)$ en $\sigma_{2p_z} = c(2p_{zA}) + c(2p_{zB})$. Bij N₂ daarentegen is een overlap tussen het 2s-orbitaal van het ene N atoom met het 2p-orbitaal van het andere N atoom veel effectiever, zodat elk M.O. best kan beschreven worden als een combinatie van én de 2s én de 2p orbitalen van beide N-atomen, bijv.

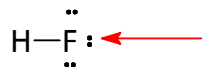
$$\sigma_{2sp} = c_1(2s_A) + c_1(2s_B) + c_2(2p_{zA}) + c_2(2p_{zB}) \text{ met } c_1 > c_2$$

$$\sigma_{2ps} = c_3(2s_A) + c_3(2s_B) + c_4(2p_{zA}) + c_4(2p_{zB}) \text{ met } c_3 < c_4$$

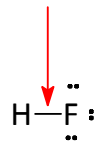
Dit heeft een moeilijk te voorspellen volgorde van de M.O.'s voor gevolg.

7.31

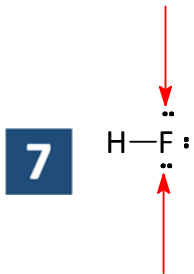
$\sigma_{s,s}$: hoofdzakelijk $2s(F)$ -karakter, niet bindend, bevat 2 elektronen



$\sigma_{p,s}$: meer $2p_z(F)$ - dan $1s(H)$ -karakter, alhoewel duidelijk bindend, doch het elektronenpaar verschoven naar F toe (cfr zeer grote χ_F)



π_x en $\pi_y = 2p_x(F)$ en $2p_y(F)$, onveranderd, loodrecht op de bindingsas, zero overlap, bevatten elk twee elektronen

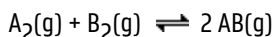


Hoofdstuk 13

Reacties en energie > Chemisch evenwicht

13.1 Afleiding van de evenwichtstoestand

Beschouwen we de reactie:



Stel dat de reactie in beide richtingen zou verlopen in een éénstapsmechanisme en dat

$$\text{bij } t=0 \quad [\text{A}_2] = 0,20 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$[\text{B}_2] = 0,20 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$[\text{AB}] = 0,00 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

dan is voor de voorwaartse reactie: $v_f = k_f \times [\text{A}_2] \times [\text{B}_2] > 0$

en voor de terugwaartse reactie: $v_r = k_r \times [\text{AB}]^2 = 0$

Na verloop van tijd daalt $[\text{A}_2]$ en $[\text{B}_2]$ en stijgt $[\text{AB}]$, afneemt en v_f alsmaar toeneemt, en het

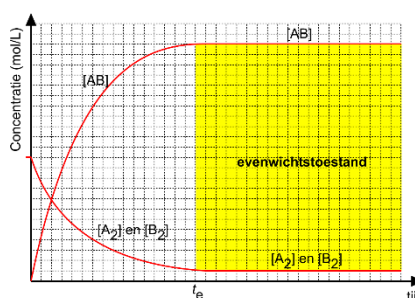
concentratiequotiënt $Q = \frac{[\text{AB}]^2}{[\text{A}_2] \times [\text{B}_2]}$ alsmaar

Op een bepaald ogenblik is $v_f = v_r$

$$\text{of } k_f \times [\text{A}_2] \times [\text{B}_2] = k_r \times [\text{AB}]^2$$

Dit is de zogenaamde dynamische macroscopisch gezien blijven de concentraties aan reactieproducten constant:

$$K_c = \frac{k_f}{k_r} = \frac{[\text{AB}]_{\text{ev}}^2}{[\text{A}_2]_{\text{ev}} \times [\text{B}_2]_{\text{ev}}} = Q_{\text{ev}}$$



Figuur 13. 1 - Concentratieverandering van reagentia en reactieproducten met de tijd

waardoor v_f alsmaar verandert (stijgt).

evenwichtstoestand: uitgangsstoffen en

13

Elk reactiemengsel streeft naar een evenwichtstoestand waar het concentratiequotiënt Q een welbepaalde waarde bereikt, Q_{ev} , die men de evenwichtsconstante K noemt.

$$K_c = \frac{[\text{C}]_{\text{ev}}^c \times [\text{D}]_{\text{ev}}^d}{[\text{A}]_{\text{ev}}^a \times [\text{B}]_{\text{ev}}^b} = Q_{\text{ev}}$$

Voor de reactie $a \text{A} + b \text{B} \rightleftharpoons c \text{C} + d \text{D}$ geldt bij evenwicht:

$$K'_c = \frac{[\text{A}]_{\text{ev}}^a \times [\text{B}]_{\text{ev}}^b}{[\text{C}]_{\text{ev}}^c \times [\text{D}]_{\text{ev}}^d} = \frac{1}{K_c}$$

Voor de omgekeerde reactie $c \text{C} + d \text{D} \rightleftharpoons a \text{A} + b \text{B}$ geldt bij evenwicht:

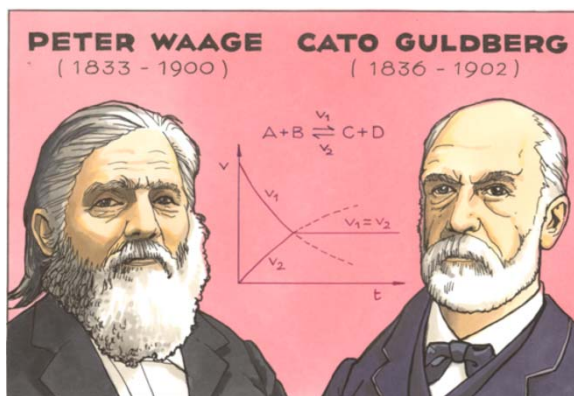
13.2 De evenwichtsconstante K - Begrip Activiteit (Guldberg en Waage, 1864)

Om correct te zijn zou men in vorig voorbeeld de concentraties van de reagentia in feite moeten vervangen door de overeenstemmende activiteiten:

$$a = \gamma \frac{c}{c_0} = \gamma \frac{1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} = \gamma_{\text{ev}}, \text{ waardoor de}$$

thermodynamische evenwichtsconstante in feite luidt:

$$K = \frac{(a_{AB})_{\text{ev}}^2}{(a_{A_2})_{\text{ev}} \times (a_{B_2})_{\text{ev}}} = \frac{\gamma_{AB}^2 \left(\frac{[AB] \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} \right)^2}{\gamma_{A_2} \gamma_{B_2} \left(\frac{[A_2] \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} \right) \times \left(\frac{[B_2] \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} \right)} = K_c \times \frac{\gamma_{AB}^2}{\gamma_{A_2} \times \gamma_{B_2}}$$



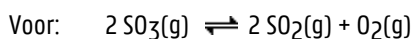
Figuur 13.2 – Noorwegen
Guldberg is wiskundige, zijn zwager Waage chemicus. Ze vinden een verband tussen de concentraties van de reagerende stoffen en de reactieproducten bij in evenwicht verkerende omkeerbare reacties. Hun 'wet' wordt ook de wet van de massawerking genoemd.

Als we in vorig voorbeeld veronderstellen dat we in

verder de toestand werken zodat de activiteitscoëfficiënten $\gamma = 1$, mogen we ook aannemen dat in de concentratieschaal

13 c_0 (zie hoger) zodat $K = K_c$ en zodat K_c in feite dimensieloos is. De gekozen standaardtoestand wordt daarbij vermeld (bijv. $1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ of $1 \frac{\text{mol}}{\text{kg}}$, of in de drukschaal: 1 bar).

13.2.1 De evenwichtsconstante in termen van concentraties: K_c



kan men de evenwichtsconstante K_c weergeven in de concentratieschaal:

$$K_c = \frac{[\text{SO}_2]_{\text{ev}}^2 \times [\text{O}_2]_{\text{ev}}}{[\text{SO}_3]_{\text{ev}}^2} = 0,027 \text{ (bij 1100K)}$$

13.2.2 De evenwichtsconstante in termen van drukken: K_p

Dezelfde evenwichtstoestand kan men weergeven met een evenwichtsconstante waarbij de activiteiten weergegeven zijn

$$K_p = \frac{p_{\text{SO}_2}^2 \times p_{\text{O}_2}^{\text{ev}}}{p_{\text{SO}_3}^{\text{ev}^2}} = 2,47 \quad (\text{bij } 1100\text{K})$$

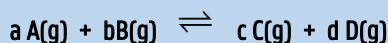
Aangezien uit de gaswet volgt dat $p = \frac{n}{V} \times RT = [\dots] \times RT$ waarbij $\frac{n}{V}$ de concentratie voorstelt, geldt:

$$K_p = \frac{p_{\text{SO}_2}^{\text{ev}^2} \times p_{\text{O}_2}^{\text{ev}}}{p_{\text{SO}_3}^{\text{ev}^2}} = \frac{[\text{SO}_2]_{\text{ev}}^2 \times [\text{O}_2]_{\text{ev}}}{[\text{SO}_3]_{\text{ev}}^2} \times \frac{(RT)^2 \times (RT)}{(RT)^2} = K_c \times RT$$

$$K_p = K_c \times RT = 0,027 \times 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol.K}} \times 1100\text{K} = 2,47$$

13.2.3 Verband K_p - K_c

In het algemeen geldt voor reacties in de gasfase:



$$K_p = K_c \times (RT)^{\Delta n(g)}$$

$\Delta n(g)$ = de toename van het aantal mol gas = $(c + d) - (a + b)$

13.2.4 Verband reactievergelijkingen - evenwichtsconstanten

Tussen reactievergelijkingen bestaat eenzelfde verband als tussen de logaritme van de desbetreffende evenwichtsconstanten.

Voorbeeld



$$K_{c_a} = \frac{[W]_{\text{ev}}^x \times [Y]_{\text{ev}}^y}{[W]_{\text{ev}}^w}$$



$$K_{c_b} = \frac{[Y]_{\text{ev}}^y}{[Z]_{\text{ev}}^z}$$



$$K_{c_c} = \frac{[W]_{\text{ev}}^x \times [Z]_{\text{ev}}^z}{[W]_{\text{ev}}^w}$$

$$c = a + b \Rightarrow \log K_c = \log K_a + \log K_b \quad \text{of} \quad \ln K_c = \ln K_a + \ln K_b$$

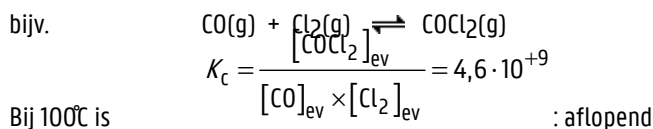
Ander voorbeeld

Stel dat $c = 2 \times a - 3 \times b$

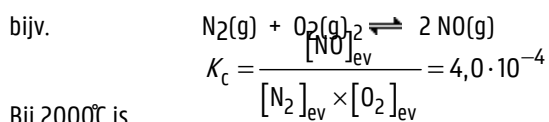
dan is $\log K_c = 2 \log K_a - 3 \log K_b$ of $\ln K_c = 2 \ln K_a - 3 \ln K_b$

13.2.5 Interpretatie van de getalwaarde van de evenwichtsconstante

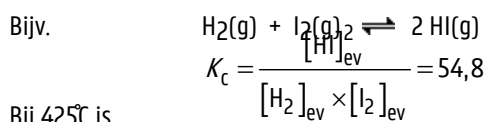
Indien **K zeer groot** is duidt dit op een **evenwicht dat ver naar rechts ligt**, in het limietgeval op een **aflopende reactie**:



Indien **K zeer klein** is duidt dit op een **evenwicht dat ver naar links ligt**, in het limietgeval op een reactie die **niet doorgaat**:



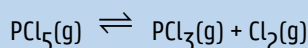
Indien **K noch zeer groot, noch zeer klein** is hebben we te doen met een reactie die leidt tot een **merkbaar evenwicht** tussen uitgangsstoffen en reactieproducten.



13.2.6 K, Q en de richting van een reactie

Door vergelijking van $K = Q_{\text{ev}}$ en Q_{actueel} kan de richting waarin een reactie verloopt voorspeld worden.

Voorbeeld



Bij 250°C is $K_c = 0,0415$

Als we in een vat van 2,00 L samenbrengen: 0,200 mol PCl_5 , 0,200 mol PCl_3 en 0,200 mol Cl_2 , in welke richting verloopt de reactie dan?

Oplossing

Het actuele concentratiequotient is

$$Q = \frac{[\text{PCl}_3] \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{0,100 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,100 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{0,100 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} = 0,100 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3]_{\text{ev}} \times [\text{Cl}_2]_{\text{ev}}}{[\text{PCl}_5]_{\text{ev}}} = 0,0415$$

Bij evenwicht is

Daaruit volgt dat $Q > K_c$, dus moet, om het evenwicht te bereiken, de teller afnemen en de noemer toenemen, of m.a.w. de reactie naar links doorgaan.

$Q < K \Rightarrow$ reactie naar rechts $Q > K \Rightarrow$ reactie naar links $Q = K \Rightarrow$ evenwichtstoestand**Toepassing**

Voor $\text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$ geldt bij 750°C : $K_c = 0,771$. Als bij deze temperatuur $0,0050 \text{ mol H}_2$, $0,0100 \text{ mol CO}_2$, $0,0150 \text{ mol H}_2\text{O}$ en $0,0200 \text{ mol CO}$ samengebracht worden in een vat van $0,500 \text{ L}$, wat is na evenwichtinstelling de concentratie van elk bestanddeel in dat vat?

Oplossing

	H_2	CO_2	H_2O	CO
Begintoestand	$0,0100 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$	$0,0200 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$	$0,0300 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$	$0,0400 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$

$$Q = \frac{[\text{H}_2\text{O}] \times [\text{CO}]}{[\text{H}_2] \times [\text{CO}_2]} = \frac{0,0300 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 0,0400 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{0,0100 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 0,0200 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} = 6$$

In de begintoestand is dus $Q > K_c$. Aangezien $Q > K_c$ treedt reactie op

naar links.

Daardoor nemen de concentraties van H_2O en CO af met $x \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ en stijgen de concentraties aan H_2 en CO_2 in dezelfde mate, zodat bij evenwicht geldt:

	H_2	CO_2	H_2O	CO
Begintoestand	$0,0100 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$	$0,0200 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$	$0,0300 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$	$0,0400 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$
Δ	$+x \frac{\text{mol}}{\text{L}}$	$+x \frac{\text{mol}}{\text{L}}$	$-x \frac{\text{mol}}{\text{L}}$	$-x \frac{\text{mol}}{\text{L}}$
Evenwicht	$(0,0100 + x) \frac{\text{mol}}{\text{L}}$	$(0,0200 + x) \frac{\text{mol}}{\text{L}}$	$(0,0300 - x) \frac{\text{mol}}{\text{L}}$	$(0,0400 - x) \frac{\text{mol}}{\text{L}}$

$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}]_{\text{ev}} \times [\text{CO}]_{\text{ev}}}{[\text{H}_2]_{\text{ev}} \times [\text{CO}_2]_{\text{ev}}} = \frac{(0,0300 - x) \times (0,0400 - x)}{(0,0100 + x) \times (0,0200 + x)} = 0,771$$

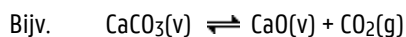
$$0,229 x^2 - 0,09313 x + 0,0010458 = 0$$

Oplossen van deze vierkantsvergelijking levert twee oplossingen: $x = 0,395 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ en $x = 0,01156 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$. Vermits x kleiner moet zijn dan $0,0300 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$, is enkel de tweede oplossing chemisch aanvaardbaar.

	H ₂	CO ₂	H ₂ O	CO
Evenwicht	0,02156 $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$	0,03156 $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$	0,01844 $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$	0,02844 $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$

13.2.7 De evenwichtsconstante voor heterogene evenwichten

Evenwichtstoestanden waarbij bestanddelen in meerdere fasen voorkomen noemt men heterogene evenwichten.



Bij dit evenwicht zijn 3 fasen en 3 componenten betrokken:

1. de component CaCO₃ in de vaste fase CaCO₃,
2. de component CaO in de andere vaste fase CaO,
3. de component CO₂ in de gasfase.

De activiteit van CaO in de vaste fase CaO is gelijk aan 1 ([CaO(v)]/concentratie van CaO(v) in de standaardtoestand = 1, want de standaardtoestand is zuiver CaO(v)). Hetzelfde geldt voor CaCO₃(v).

Voor dit heterogeen evenwicht geldt:

$$K_c = [\text{CO}_2]_{\text{ev}} \quad \text{en} \quad K_p = P_{\text{CO}_2}^{\text{ev}}$$

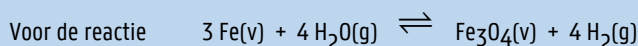
Zo geldt voor het heterogeen evenwicht:

$$3 \text{Fe}(\text{s}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + 4 \text{H}_2(\text{g})$$

$$K_c = \frac{[\text{H}_2]_{\text{ev}}^4}{[\text{H}_2\text{O}]_{\text{ev}}^4} \quad \text{en} \quad K_p = \frac{P_{\text{H}_2}^{\text{ev} 4}}{P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ev} 4}}$$

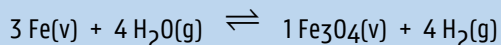
13

Toepassing



bedraagt bij 900 °C $K_c = 5,1$. Als 0,050 mol H₂O(g) en 1,00 mol ijzer geplaatst worden in een vat van 1,000 L bij 900 °C, wat zijn na evenwichtinstelling de concentraties van H₂(g) en H₂O(g) en hoeveel gram Fe₃O₄ is dan gevormd?

Oplossing



	Fe(v)	H ₂ O(g)	Fe ₃ O ₄ (v)	H ₂ (g)
Begintoestand	1,00 mol	0,050 $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$	0 mol	0 mol
Δ	- 3x mol	- 4x $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$	+ x mol	+ 4x $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$

Evenwicht	$(1,00 - 3x) \text{ mol}$	$(0,050 - 4x) \frac{\text{mol}}{\text{L}}$	$x \text{ mol}$	$4x \frac{\text{mol}}{\text{L}}$
$K_c = \frac{[\text{H}_2]_{\text{ev}}^4}{[\text{H}_2\text{O}]_{\text{ev}}^4} = \frac{(4x)^4}{(0,050 - 4x)^4} = 5,1$				
Bij evenwicht geldt:				
$\Rightarrow \frac{(4x)}{(0,050 - 4x)} = \sqrt[4]{5,1} = 1,50$				
$\Rightarrow 4x = 0,075 - 6x \Rightarrow x = 0,0075$				
	Fe(v)	H ₂ O(g)	Fe ₃ O ₄ (v)	H ₂ (g)
Evenwicht		$0,020 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$	$\Downarrow x \cdot 231,5 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ 1,74 g	$0,030 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$

Besluit

In de uitdrukking voor K staan de activiteiten van de reactieproducten in de teller, deze van de uitgangsstoffen in de noemer, elk verheven tot de exponent gelijk aan de coëfficiënt in de reactievergelijking.

De activiteiten van vaste producten en vloeistoffen (bijv. oplosmiddelen) worden in de uitdrukking weggelaten (activiteit gelijk aan 1).

Voor een bepaald evenwicht is de waarde van K constant! K varieert alleen met de temperatuur.

De grootte van K geeft een aanduiding over de ligging van het evenwicht:

rechts als K groot is,

links als K klein is,

merkbaar evenwicht als K intermediair is.

In verdunde omstandigheden is $\gamma = 1$ zodat we de getalwaarden van de concentraties (K_c – mol/L) of partiedrukken (K_p – bar) mogen invullen.

13.3 Het principe van Le Chatelier

Een systeem in evenwicht waarop een invloed van buitenaf wordt uitgeoefend reageert zo dat het die invloed zal tegenwerken ter bereiking van een nieuw evenwicht.

13.3.1 Concentratieveranderingen

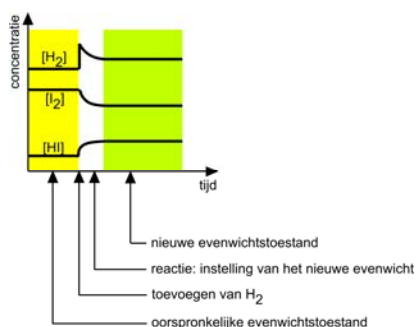
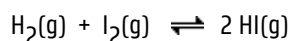


Fig.16.2 Principe van Le Chatelier - Invloed van het van buitenaf toevoegen van reagens: herinstelling van het evenwicht zodat het systeem streeft naar een afname van het toegevoegde reagens.

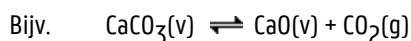
evenwichtsmengsel:



een extra hoeveelheid H_2 toevoegen zal, volgens Le Chatelier, het systeem zo reageren dat de $[\text{H}_2]$ afneemt. Dit kan alleen door reactie naar rechts, om zo

een nieuwe evenwichtstoestand te bereiken waarbij opnieuw aan de evenwichtsvoorwaarde voldaan is.

Omgekeerd kan ook het wegnemen van een van de reactieproducten een merkbaar reversibel evenwicht volledig aflopend maken:



Door afzuigen van het gevormde $\text{CO}_2(\text{g})$ kan deze in se reversibele reactie compleet aflopend gemaakt worden.

13.3.2 Druk- en volumeveranderingen

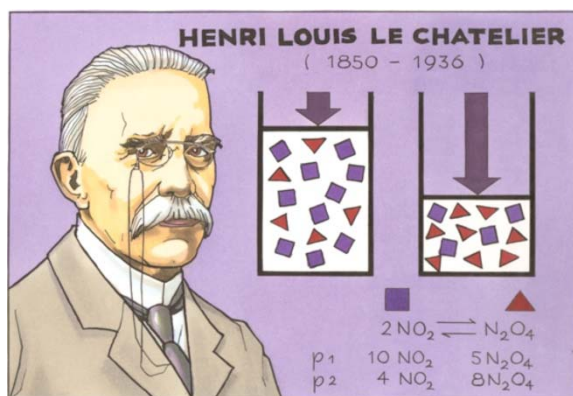
13

Voor bijv. $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$ $K_c = 4,76 \cdot 10^{-2}$ bij 333 K

is $\Delta n(\text{g}) = +1$ $K_p = 1,32$

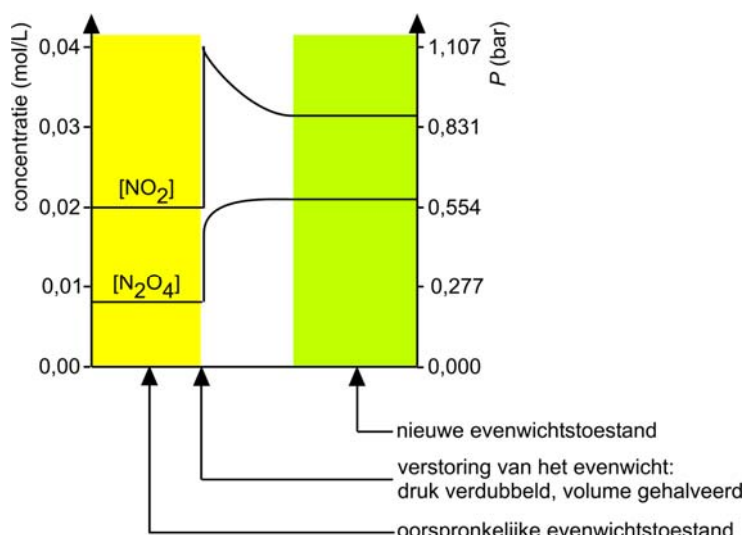
Daar in het rechterlid het aantal gasmoleculen groter is dan in het linkerlid, zal een uitwendige drukverhoging (of volumeafname) volgens Le Chatelier een inwendige drukverlaging bij het systeem opwekken, wat kan door de reactie naar links te laten opgaan.

$V = 2 \text{ L}$						$V = 1 \text{ L}$					
$n_{\text{N}_2\text{O}_4}$	0,0166	$[\text{N}_2\text{O}_4]$	0,0083	$p_{\text{N}_2\text{O}_4}$	0,231	$n_{\text{N}_2\text{O}_4}$	0,0208	$[\text{N}_2\text{O}_4]$	0,0208	$p_{\text{N}_2\text{O}_4}$	0,575
n_{NO_2}	0,0400	$[\text{NO}_2]$	0,0200	p_{NO_2}	0,554	n_{NO_2}	0,0315	$[\text{NO}_2]$	0,0315	p_{NO_2}	0,871
n_{tot}	0,0566	$[\text{tot}]$	0,0283	p_{tot}	0,785	n_{tot}	0,0523	$[\text{tot}]$	0,0523	p_{tot}	1,446



Figuur 13. 3 – Frankrijk

Hij bepaalt de warmtecapaciteit van gassen en silicaten. Hij verklaart de invloed van uitwendige factoren (druk, temperatuur) en de concentratie op het evenwicht van een chemische reactie (beginsel van de kleinste dwang).



$$T = 333\text{K}$$

$$K_c = 4,76 \cdot 10^{-2}$$

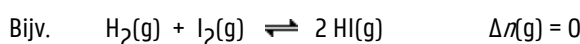
$$K_p = 1,32$$

Verstoring:

$$P_{\text{ext}} \times 2$$

$$V/2$$

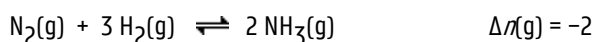
Voor sommige reacties is $\Delta n(g) = 0$ en heeft de drukverandering geen invloed op de ligging van het evenwicht.



Voor systemen waar uitsluitend vaste stoffen of vloeistoffen bij betrokken zijn is het effect van de druk uiteraard gering en meestal te verwaarlozen.

Voor evenwichten waar gassen bij betrokken zijn is de invloed van de druk veel groter en is dan ook van groot belang om de voorwaarden te bepalen waarin de productie van een bestanddeel optimaal verloopt.

Zo zal de productie van NH_3 :

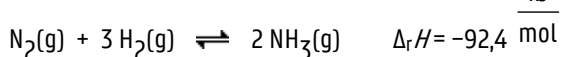


bevordert worden bij hoge druk.

13.3.3 Invloed van de temperatuur op de ligging van het evenwicht

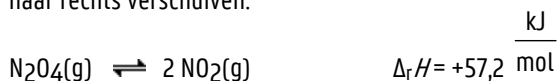
De temperatuursinvloed wordt bepaald door het warmte-effect dat aan de reactie gekoppeld is.

Bij exotherme reacties zal bij temperatuurverhoging het reactie-evenwicht naar links verschuiven.

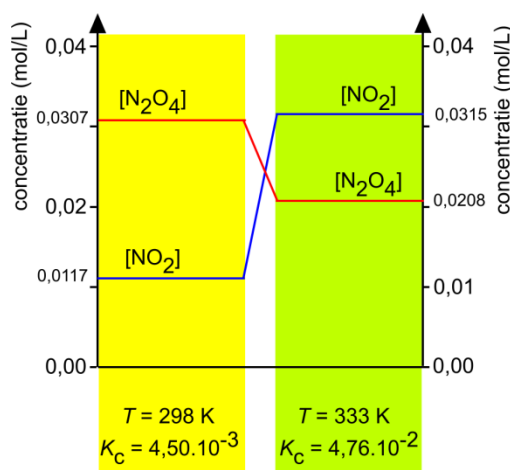


De voorwaartse reactie produceert warmte. Als bijgevolg van buitenaf warmte aan het systeem toegevoegd wordt (waardoor de temperatuur stijgt) zal het systeem daarop reageren door die warmte weg te werken, wat kan door de reactie naar links te laten opgaan.

Bij endotherme reacties zal temperatuurverhoging het evenwicht naar rechts verschuiven:



Let wel: ook de evenwichtsconstante is op dezelfde manier van de temperatuur afhankelijk (zie verder hoofdstuk Thermodynamica):



13

Voor exotherme reacties daalt K met de temperatuur.

Voor endotherme reacties stijgt K met de temperatuur.

13.3.4 Invloed van een katalysator op de ligging van het evenwicht

Een katalysator heeft geen invloed op de ligging van het evenwicht, maar bevordert alleen de snelheid waarmee het evenwicht bereikt wordt.

Toepassing

Voor $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ bedraagt bij een bepaalde temperatuur $K_p = 2,280$.

Als bij die temperatuur een bepaalde hoeveelheid PCl_5 in een fles gebracht wordt, is na evenwichtinstelling de druk van PCl_5 0,253 bar.

- Wat zijn de evenwichtsdrukken van $\text{PCl}_3(\text{g})$ en $\text{Cl}_2(\text{g})$?
- Wat was voor evenwichtinstelling de druk van $\text{PCl}_5(\text{g})$?
- Hoeveel (mol)procent PCl_5 is gedissocieerd?

Oplossing

$$K_p = \frac{P_{\text{PCl}_3}^{\text{ev}} \times P_{\text{Cl}_2}^{\text{ev}}}{P_{\text{PCl}_5}^{\text{ev}}} = 2,28$$

Bij evenwicht geldt:

	$\text{PCl}_5(\text{g})$	$\text{PCl}_3(\text{g})$	$\text{Cl}_2(\text{g})$
Begintoestand	P_{oorspr}	0	0
Δ	- x bar	+ x bar	+ x bar
Evenwicht	0,253 bar	x bar	x bar

$$K_p = \frac{P_{\text{PCl}_3}^{\text{ev}} \times P_{\text{Cl}_2}^{\text{ev}}}{P_{\text{PCl}_5}^{\text{ev}}} = 2,280 = \frac{x^2}{0,253} \Rightarrow x^2 = 0,577 \Rightarrow x = 0,759$$

a)

	$\text{PCl}_5(\text{g})$	$\text{PCl}_3(\text{g})$	$\text{Cl}_2(\text{g})$
Evenwicht	0,253 bar	0,759 bar	0,759 bar

b) $P_{\text{oorspr}} = P_{\text{evenwicht}} + P_{\text{verdwenen}} = 0,253 \text{ bar} + 0,759 \text{ bar} = \mathbf{1,012 \text{ bar}}$

c) % gedissocieerd: $\frac{0,759}{1,012} \times 100\% = \mathbf{75 \text{ mol\%}}$

13.4 Probleemstellingen en vraagstukken

13.1

Voor de reactie $2\text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$ is $K_c = 17$ bij een bepaalde temperatuur. Als de beginconcentraties zijn:
 $\text{NH}_3 = 0,200 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$; $\text{N}_2 = 1,000 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$; $\text{H}_2 = 1,000 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$, hoeveel bedraagt het concentratiequotiënt en in welke richting verloopt de reactie?

13.2

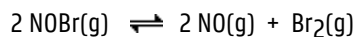
Voor de reactie $2\text{NO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NOCl}(\text{g})$ is $K_c = 4,6 \cdot 10^4$

Schrijf de betrekking op om de evenwichtsconcentraties te berekenen (Enkel de betrekkingen opschrijven, berekenen zelf is niet nodig!), vertrekkende van

- a) 2,0 mol zuiver NOCl in een 1,000 L vat
- b) $4,0 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ NO en $2,0 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ Cl₂ in een 0,500 L vat
- c) $2,0 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ NO en $2,0 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ NOCl
- d) $2,0 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ NO, $2,0 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ Cl₂ en $2,0 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ NOCl
- e) 1,0 mol NO, 1,0 mol Cl₂ en 2,0 mol NOCl in een 2,000 L vat

13.3

Gasvormig nitrosylbromide NOBr wordt in een vat gebracht waar het bij 25°C gedeeltelijk ontleedt:

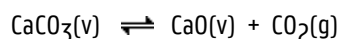


Bij evenwicht bedraagt de dichtheid 0,1861 g/L en de totale druk 0,0522 bar.

Bereken K_p voor bovenstaande reactie.

13.4

Vast CaCO₃ wordt in een vacuüm gezogen vat gebracht bij 800 K.



De evenwichtsdruck van CO₂ bedraagt 0,220 bar. Hoeveel bedraagt K_p en K_c ?

13.5

In een evenwichtsmengsel $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ bedraagt de partiële druk van N₂O₄ 0,50 bar en deze van NO₂ ook 0,50 bar bij een bepaalde temperatuur. Als de totale druk opgedreven wordt tot 2,00 bar bij constante temperatuur, wat zijn dan de partiële drukken van elke component?

13.5 Antwoorden en oplossingen**13.1**

25; naar links

13.2

a) $1,84 \cdot 10^5 x^3 - 4x^2 + 8,0 x - 4,0 = 0$ (vergelijking van de derde graad)

b) $x^3 - 11,999978 x^2 + 48 x - 64 = 0$ (vergelijking van de derde graad)

c) $x^3 + 1,9999783 x^2 + 1,00004 x - 2,17391 \cdot 10^{-5} = 0$ (vergelijking van de derde graad)

d) $x^3 - 3,9999783 x^2 + 5,0000435 x - 1,9999783 = 0$ (vergelijking van de derde graad)

e) $x^3 - 0,999978 x^2 + 0,312522 x - 0,0312446 = 0$ (vergelijking van de derde graad)

13.3

$9,35 \cdot 10^{-3}$

13.4

$K_p = 0,220$; $K_c = 0,00331$

13.5

$P(\text{N}_2\text{O}_4) = 1,22 \text{ bar}$; $P(\text{NO}_2) = 0,78 \text{ bar}$