



**UNIVERSITEIT
GENT**

ALGEMENE CHEMIE

Prof. dr. Isabel Van Driessche – Prof. dr. Klaartje De Buysser

COMBINATIES VAN ATOMEN

> 4. Formules en namen

> 5. Thermochemische begrippen

> 6. Ionaire binding

> 7. Covalente binding

> 8. Dipolaire binding

COMBINATIES VAN

ATOMEN

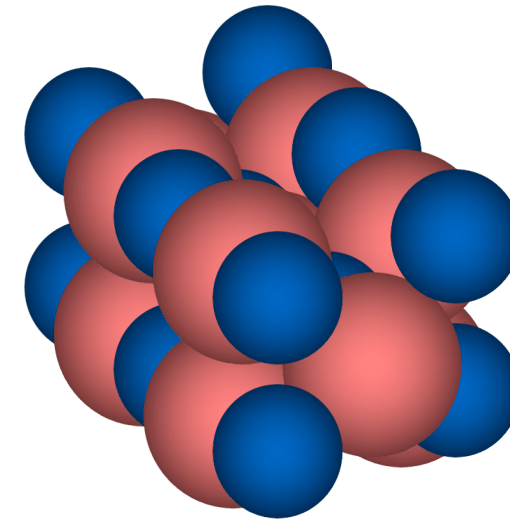
—

IONBINDING

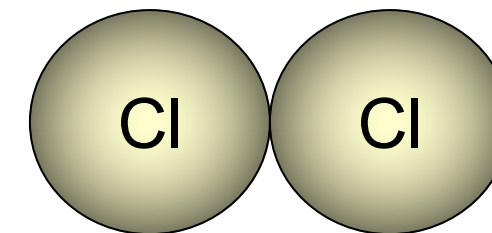
6.1 Atoomafmeting – Ionenstraal

Drie soorten bindingen

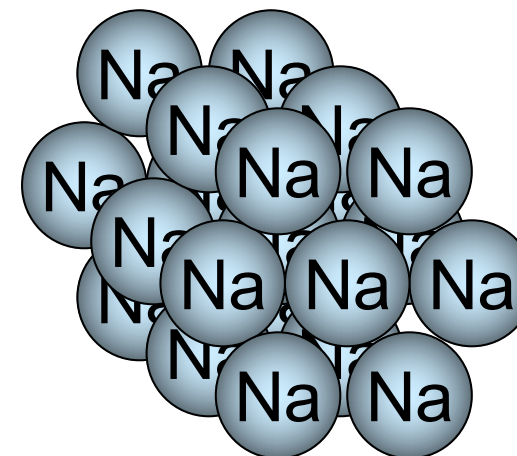
- Ionaire binding bv. NaCl



- Covalente binding bv. Cl₂



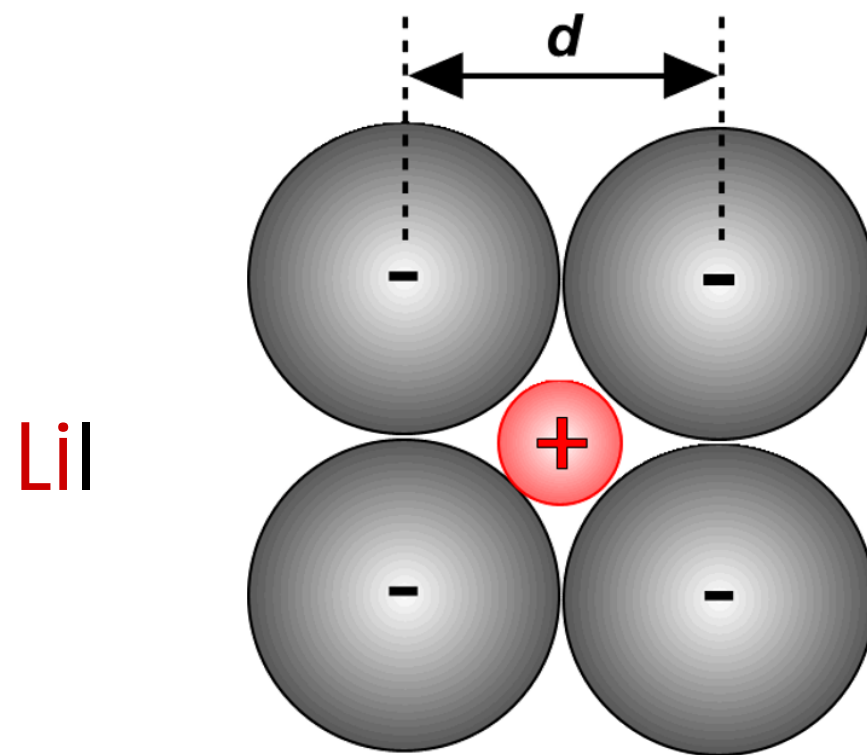
- Metaalbinding bv. Na



6.1 Ionenstraal

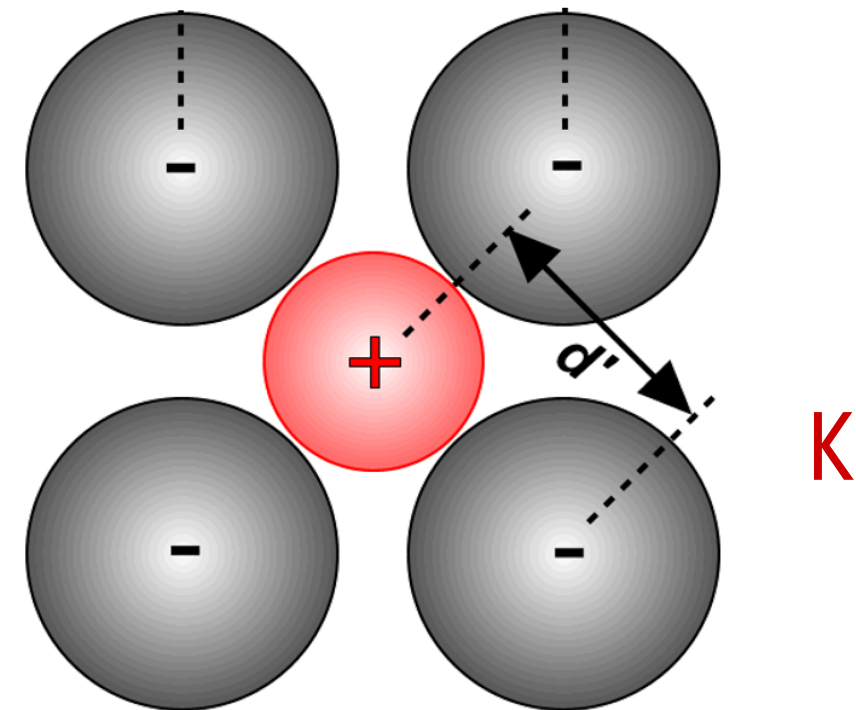
Via X-straaldiffractie: de afstand d tussen de atoomkernen van twee naast elkaar gelegen ionen in een kristal.

waaruit afzonderlijke ionenstralen af te leiden:



LiI

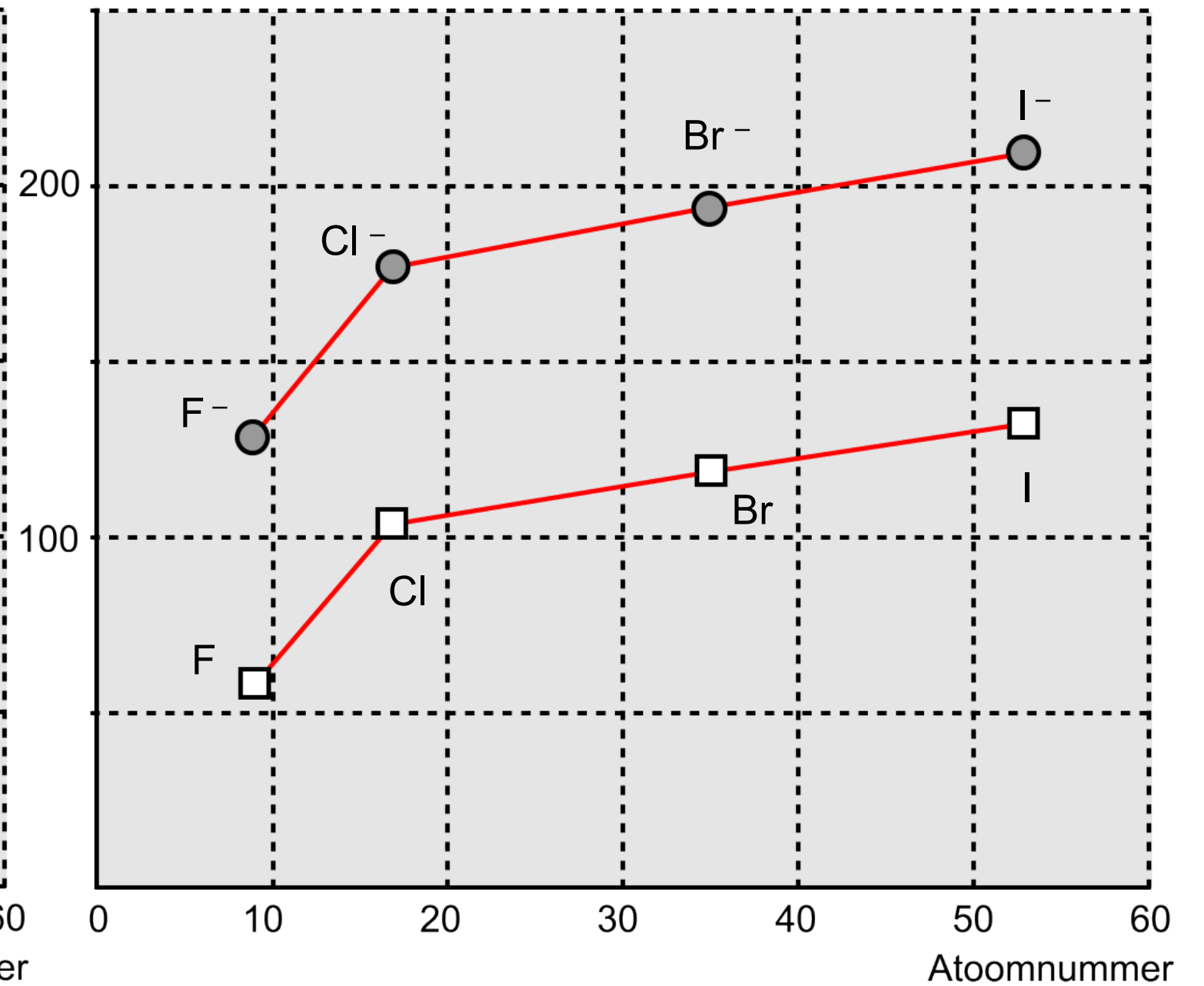
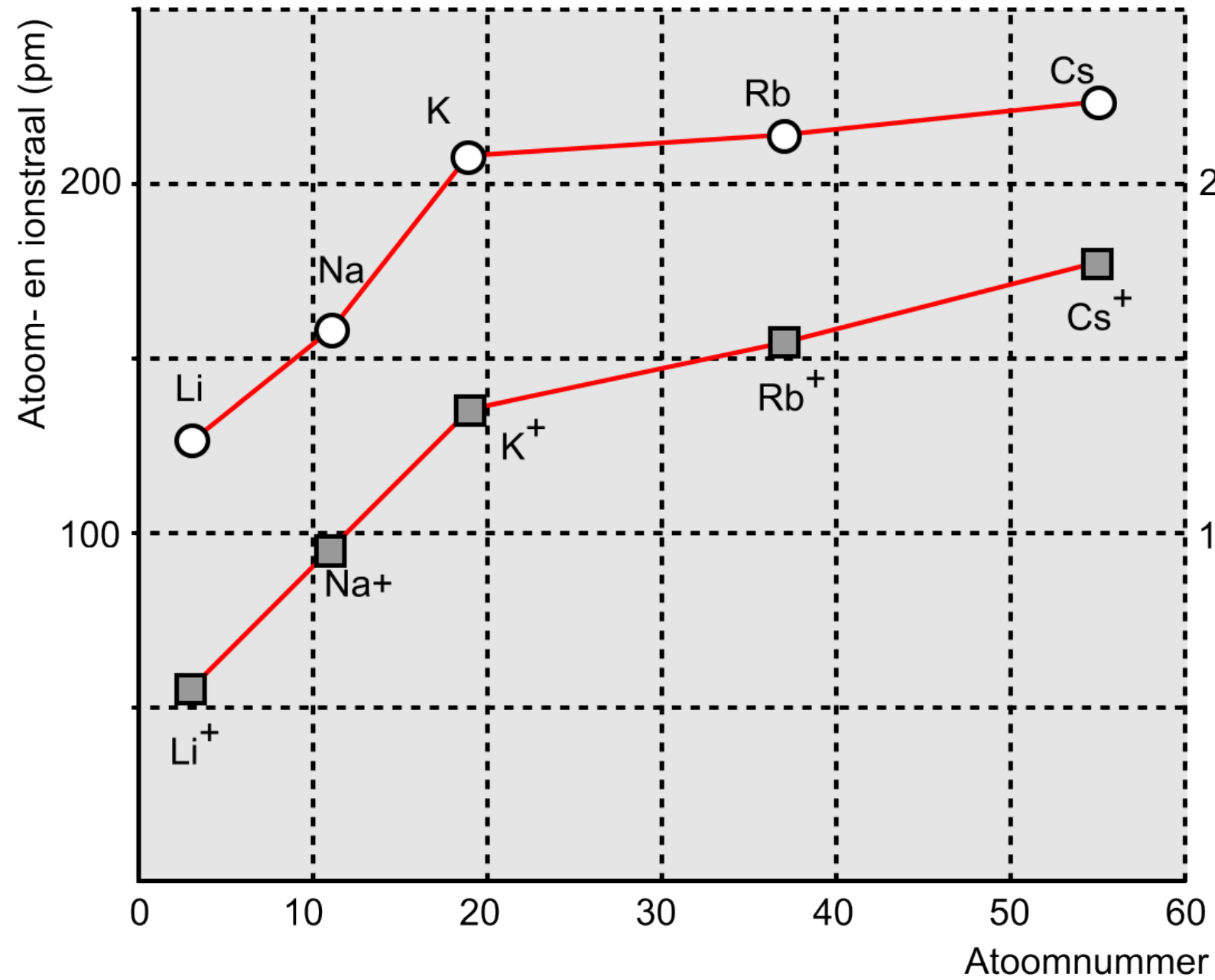
$$d = 2 \times r_{(I^-)}$$



KI

$$d' = r_{(I^-)} + r_{(K^+)}$$

6.1 Ionenstraal



6.1 Ionenstraal

Afmeting van een **positief ion is altijd kleiner** dan deze van het neutraal atoom

- door het verlies van het buitenste elektron zal de gelijkgebleven kernlading de resterende elektronen dichter naar zich toe trekken
- Z^* neemt toe
- Bv: K: 203 pm, K^+ : 133 pm

$$r \approx \frac{n^2}{Z^*}$$

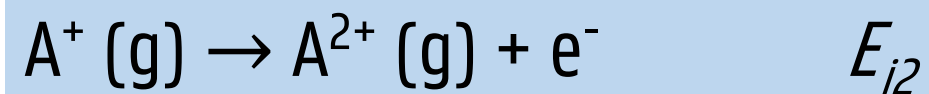
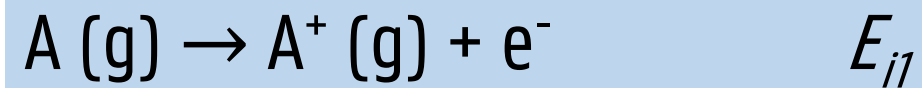
Afmeting van een **negatief ion is altijd groter** dan deze van het neutraal atoom

- door het bijkomend elektron wordt de repulsie tussen de valentie-elektronen groter, gevolg: expansie van de valentieschaal
- Z^* neemt af
- Bv: Cl: 99 pm, Cl^- : 181 pm

6.2 Ionisatie-energie (E_i) – Ionisatie-enthalpie ($\Delta_{E_i}H$)

E_i is de energieverandering wanneer in de gasfase een elektron wordt verwijderd uit een atoom in de grondtoestand.

$\Delta_{E_i}H$ is de enthalpieverandering bij dit proces. ($\Delta_{E_i}H > 0$)



De ionisatie-energie kan bepaald worden uit atoomspectra:

$$E_i = E_\infty - E_n = 0 - \left(-cte \frac{Z^{*2}}{n^2} \right)$$

$$E_i \approx \frac{Z^{*2}}{n^2}$$

6.2 Ionisatie-energie (E_i) – Ionisatie-enthalpie ($\Delta_{E_i}H$)

Trends in ionisatie-energie

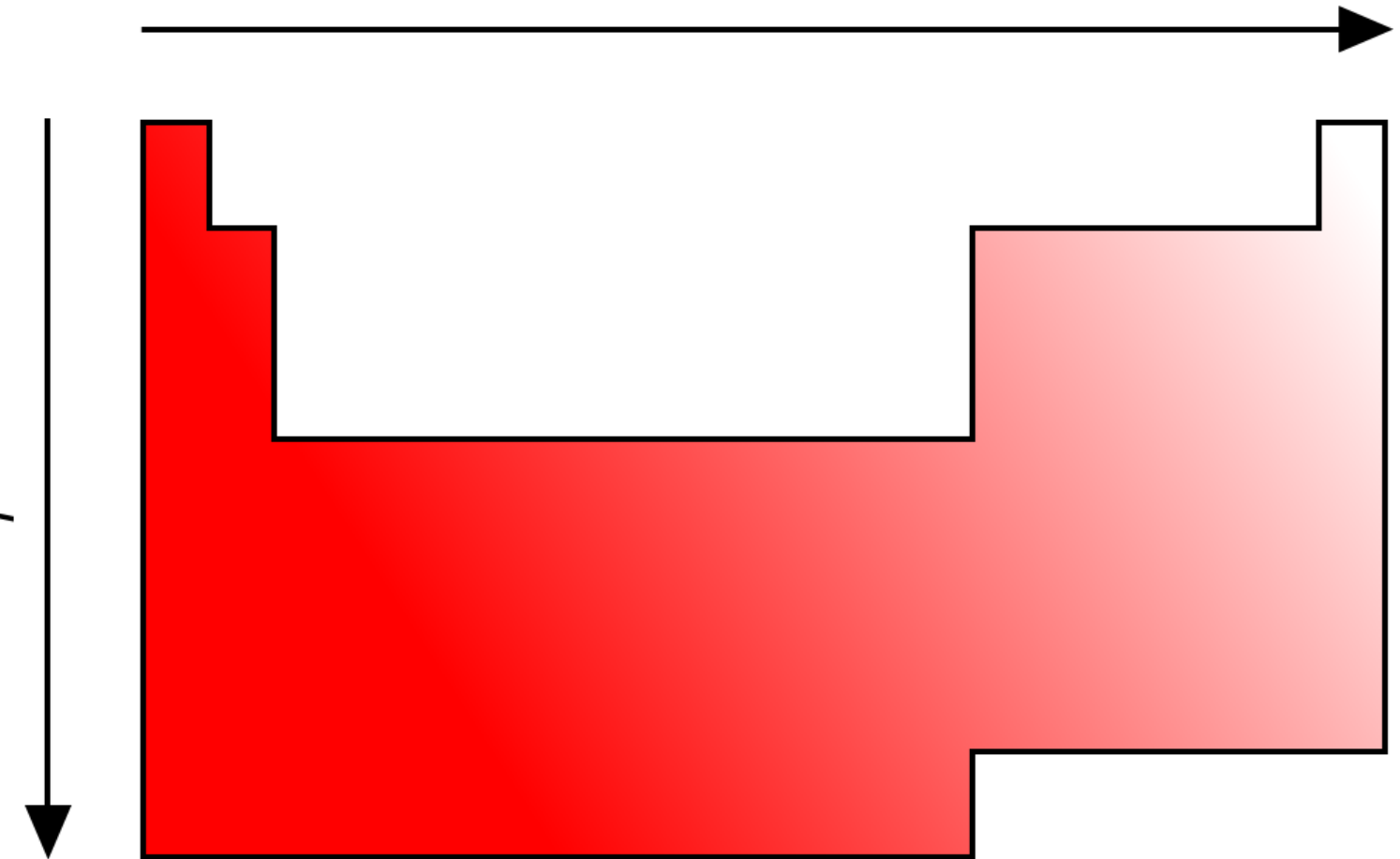
$$E_i \approx \frac{Z^{*2}}{n^2}$$

n stijgt, $Z^* = \text{cte}$

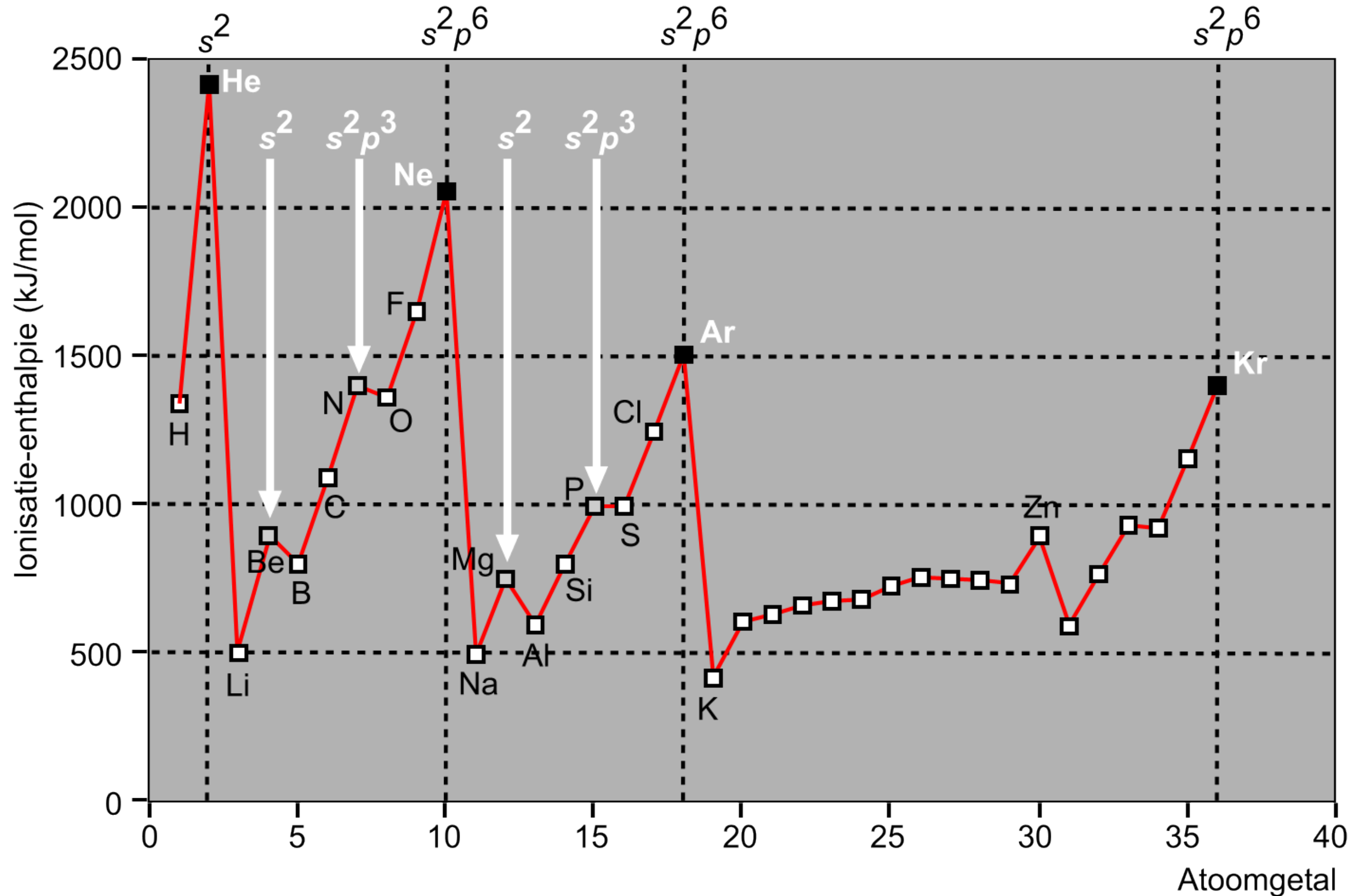
E_i daalt

$n = \text{cte}$, Z^* stijgt

E_i stijgt



6.2 Ionisatie-energie (E_i) – Ionisatie-enthalpie ($\Delta_{E_i}H$)



6.2 Ionisatie-energie (E_i) – Ionisatie-enthalpie ($\Delta_{E_i}H$)

Speciale kenmerken

- Edelgassen: hoogste E_i
zeer stabiele configuratie: s^2p^6
- Mg, Ca, Zn, Cd: hogere E_i dan daaropvolgend element
relatief stabiele configuratie: s^2
- N, P, As: hogere E_i dan daaropvolgend element
relatief stabiele configuratie: s^2p^3

6.2 Ionisatie-energie (E_i) – Ionisatie-enthalpie ($\Delta_{E_i}H$)

Naast een eerste elektron (E_{i1}) kan ook een tweede (E_{i2}), een derde (E_{i3}), etc. elektron verwijderd worden.

- Wegens grotere aantrekking elektronen: $E_{i1} < E_{i2} < E_{i3} < \dots$
- Wegens stabiele edelgasconfiguratie: $E_{i(\text{laatste valentie-elektron})} \ll E_{i(\text{eerste inner-elektron})}$

Element	#valentie-elektronen	$\Delta_{E_{i1}}H$ (kJ/mol)	$\Delta_{E_{i2}}H$ (kJ/mol)	$\Delta_{E_{i3}}H$ (kJ/mol)	$\Delta_{E_{i4}}H$ (kJ/mol)
Na	1	496	4563	6910	9544
Mg	2	738	1451	7733	10543
Al	3	578	1817	2745	11578

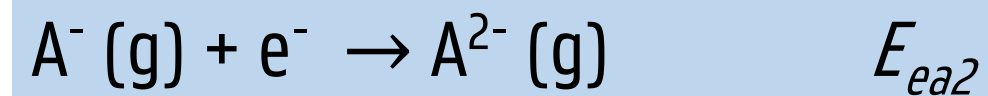
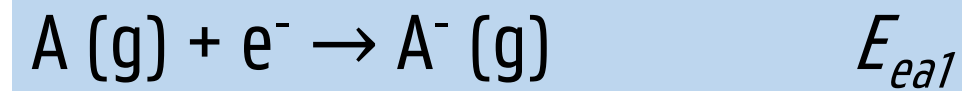
Laatste valentie-elektron

Eerste inner-elektron

6.3 Elektronenaffiniteit (E_{ea}) en -affiniteitsenthalpie ($\Delta_{Eea}H$)

E_{ea} is de energieverandering wanneer in de gasfase een elektron wordt toegevoegd aan een atoom in de grondtoestand.

$\Delta_{Eea}H$ is de enthalpieverandering bij dit proces. (meestal is $\Delta_{Eea}H < 0$)



6.3 Elektronenaffiniteit (E_{ea}) en -affiniteitsenthalpie ($\Delta_{E_{ea}}H$)

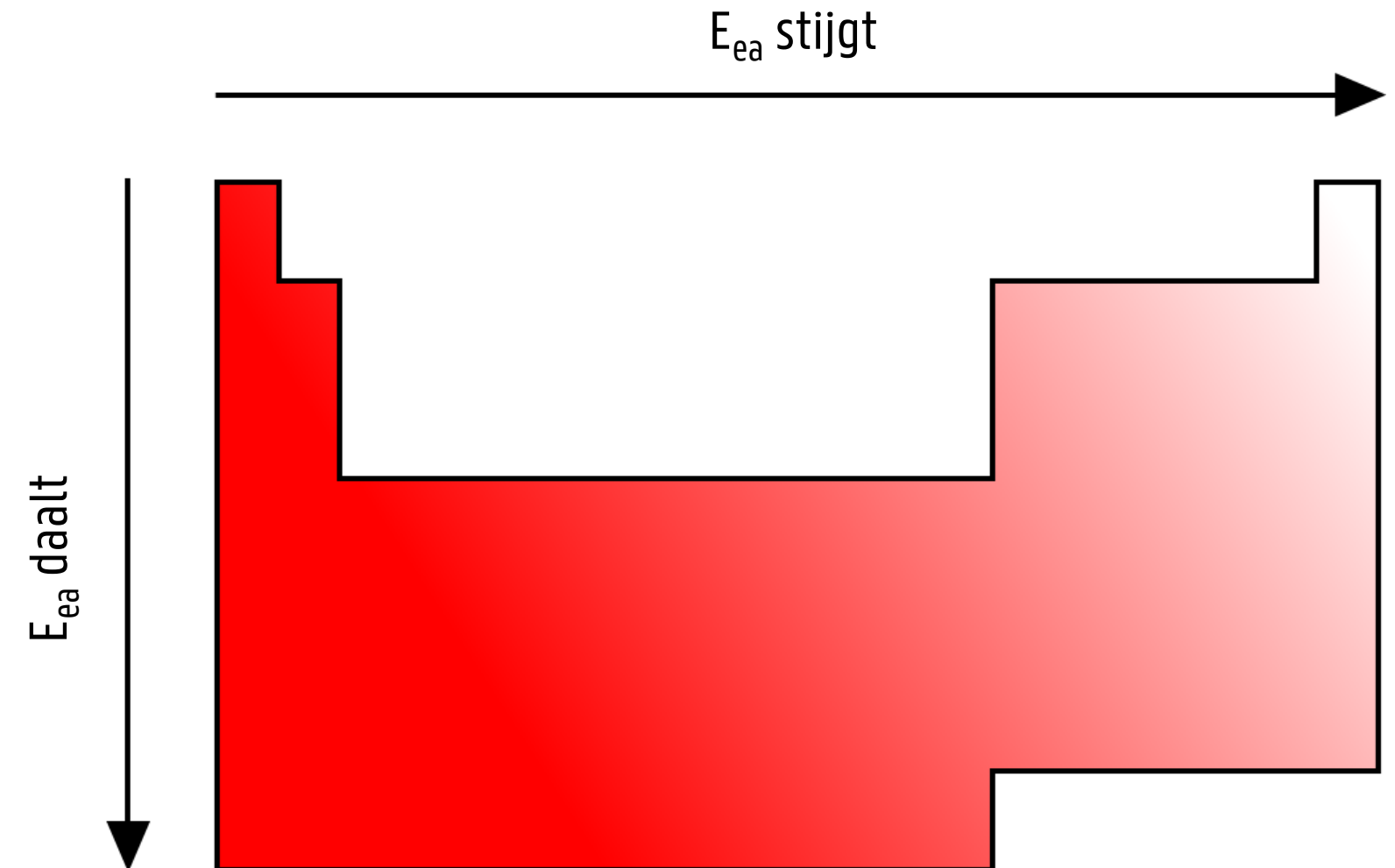
Trends in elektronenaffiniteit

E_{ea} daalt in een groep (minder exotherm)

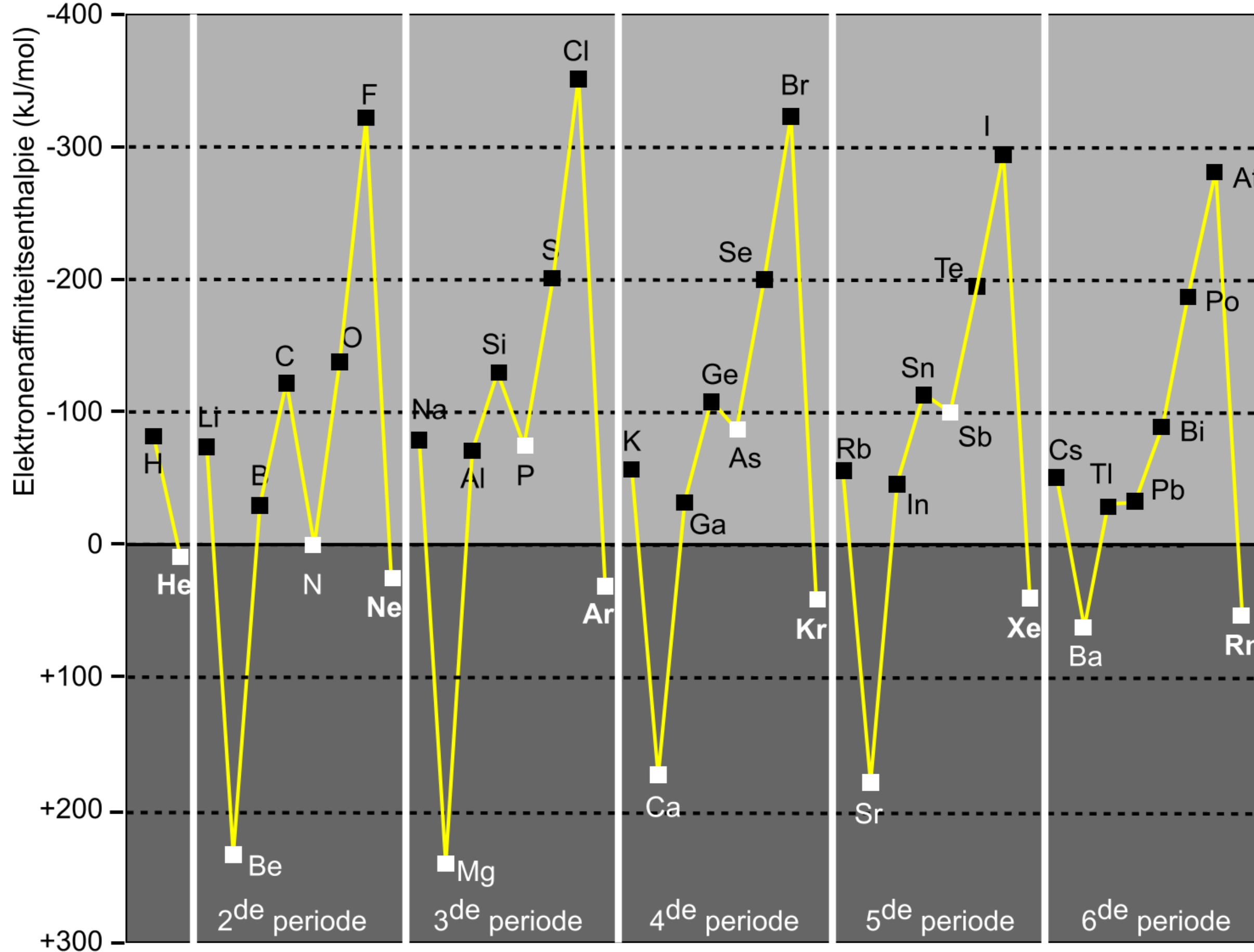
- zwakkere aantrekking kern-elektron
- n stijgt, $Z^* = \text{cte}$

E_{ea} stijgt in een periode

- sterkere aantrekking kern-elektron
- $n = \text{cte}$, Z^* stijgt



6.3 Elektronenaffiniteit (E_{ea}) en -affiniteitsenthalpie ($\Delta_{Eea}H$)



6.3 Elektronenaffiniteit (E_{ea}) en -affiniteitsenthalpie ($\Delta_{Eea}H$)

Speciale kenmerken

- Edelgassen: $E_{ea} > 0$
zeer stabiele configuratie: s^2p^6
- Mg, Ca, Zn, Cd: $E_{ea} > 0$
relatief stabiele configuratie: s^2
- N, P, As: weinig exotherme E_i
relatief stabiele configuratie: s^2p^3
- F: weinig exotherme E_i
klein element: sterke repulsie van andere elektronen

6.4 Ionbinding

Ionaire bestanddelen

- zijn samengesteld uit **kationen** en **anionen**
- gerangschikt volgens een welbepaald **geometrisch patroon**
- door elektrostatische **attractie** tussen deze positieve en negatieve ionen

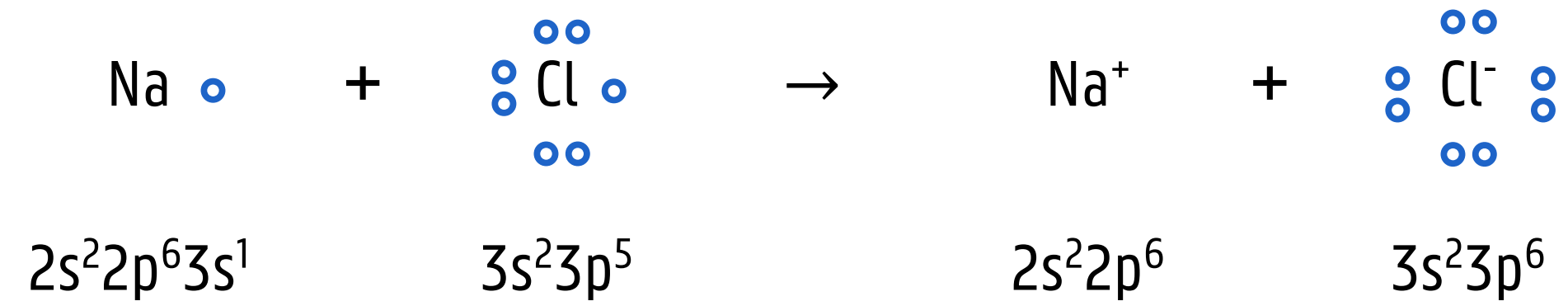
Minimale formule van een ionair bestanddeel: enkel eenvoudigste verhouding tussen kat- en anion

6.4 Ionbinding

Drijvende kracht voor vorming ionaire bestanddelen?

Metaal + niet-metaal → ionaire verbinding

Bv:

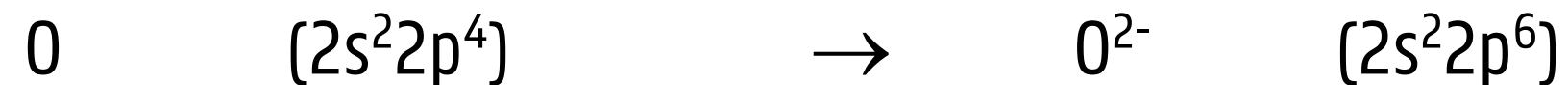
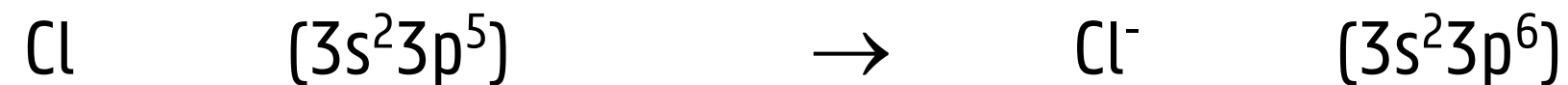


Uitwisselen van een elektron → Beide hebben een stabiele edelgasconfiguratie

6.4 Ionbinding

De vorming van ionaire bestanddelen is blijkbaar het gevolg van het streven van elementen naar stabiele elektronenconfiguraties door opname of afgifte van elektronen

- de edelgasconfiguratie: ns^2 of ns^2np^6



- andere relatief stabiele configuraties:



- Mogelijke verbindingen: NaCl, Na₂O, MgCl₂, MgO, CuCl, etc.

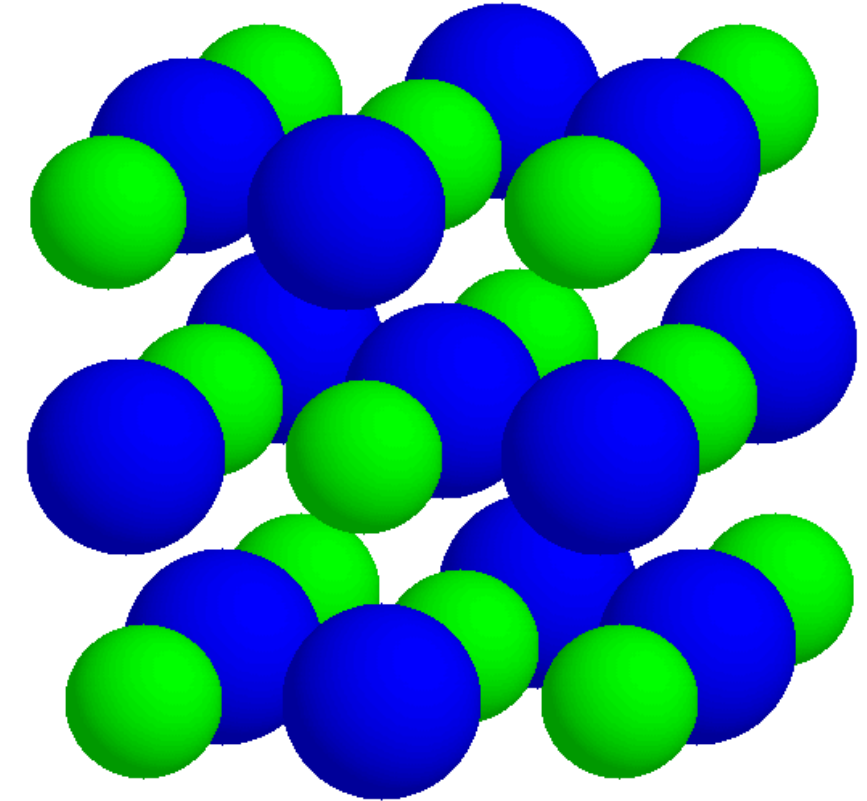
6.4 Ionbinding

I _a	II _a		III _a	IV _a	V _a	VI _a	VII _a	0		
H ¹⁺								He		
Li ¹⁺	Be ²⁺				N ³⁻	O ²⁻	F ⁻	Ne		
Na ¹⁺	Mg ²⁺	III _b	Al ³⁺		P ³⁻	S ²⁻	Cl ⁻	Ar		
K ¹⁺	Ca ²⁺	Sc ³⁺	I _b	II _b						
Rb ¹⁺	Sr ²⁺	Y ³⁺	Cu ¹⁺	Zn ²⁺	Ga ³⁺ / Ga ¹⁺	Ge ²⁺	As ³⁺	Se ²⁻	Br ⁻	Kr
Cs ¹⁺	Ba ²⁺	La ³⁺	Ag ¹⁺	Cd ²⁺	In ³⁺ / In ¹⁺	Sn ²⁺	Sb ³⁺	Te ²⁻	I ⁻	Xe
			Au ¹⁺	Hg ²⁺	Tl ³⁺ / Tl ¹⁺	Pb ²⁺	Bi ³⁺			
s^2 en s^2p^6			d^{10}		$d^{10}s^2$					

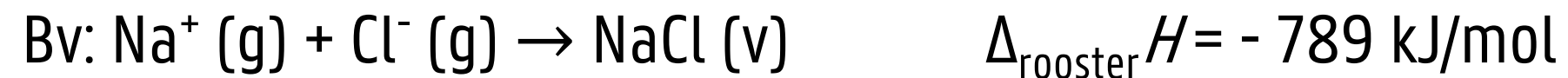
6.5 Roosterenthalpie ($\Delta_{\text{rooster}}H$)

Drijvende kracht voor vorming ionaire bestanddelen?

- NaCl kristal: elk ion omringd door 6 ionen met tegengestelde lading
- Elektrostatische krachten houden de ionen samen



De roosterenthalpie is de verandering geassocieerd met de condensatie van gasvormige ionen in een kristalrooster. ($\Delta_{\text{rooster}}H < 0$)



- maat voor elektrostatische aantrekking
- Bepaald (grotendeels) door lading en afmeting van ionen

6.5 Roosterenthalpie ($\Delta_{rooster}H$)

Kristal	Ionen	Ladingen	Ionstralen (pm)	$\Delta_{rooster}H$ (kJ/mol)
NaCl	Na ⁺ , Cl ⁻	1+, 1-	95 + 181 = 276	- 788
CsCl	Cs ⁺ , Cl ⁻	1+, 1-	169 + 181 = 350	- 669
Na ₂ O	2 Na ⁺ , O ²⁻	1+, 2-	95 + 140 = 235	- 2570
Cs ₂ O	2 Cs ⁺ , O ²⁻	1+, 2-	169 + 140 = 309	- 2090
MgCl ₂	Mg ²⁺ , 2 Cl ⁻	2+, 1-	65 + 181 = 246	- 2530
MgO	Mg ²⁺ , O ²⁻	2+, 2-	65 + 140 = 205	- 3890

- Hoe groter de ladingen → hoe groter de aantrekking → hoe groter $\Delta_{rooster}H$
- Hoe kleiner de ionen → hoe groter de aantrekking → hoe groter $\Delta_{rooster}H$

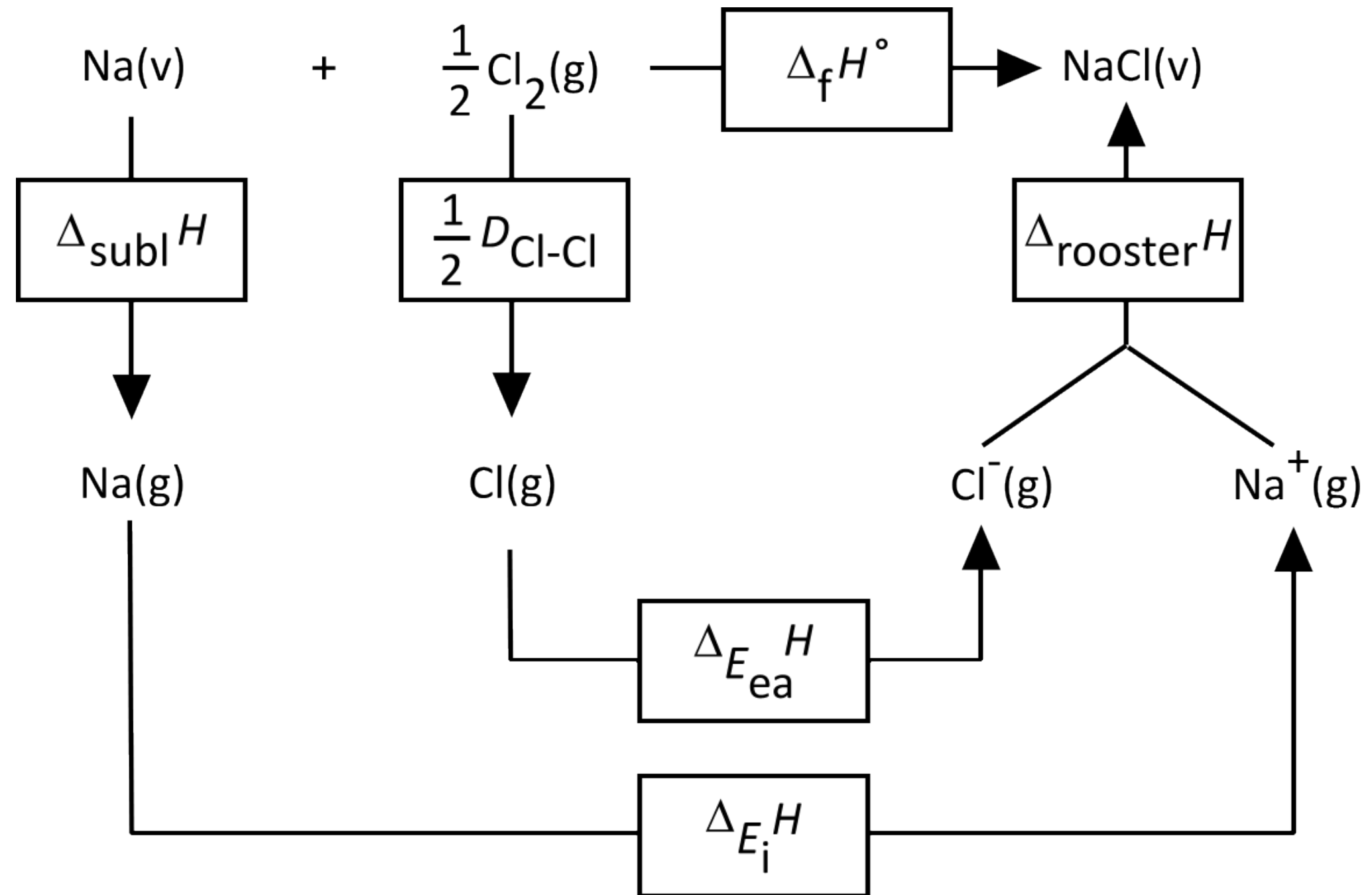
$$\Delta_{rooster}H \approx \frac{Q_{kation} Q_{anion}}{r}$$

- Lading blijkt belangrijkste factor!

6.6 Born-Habercyclus

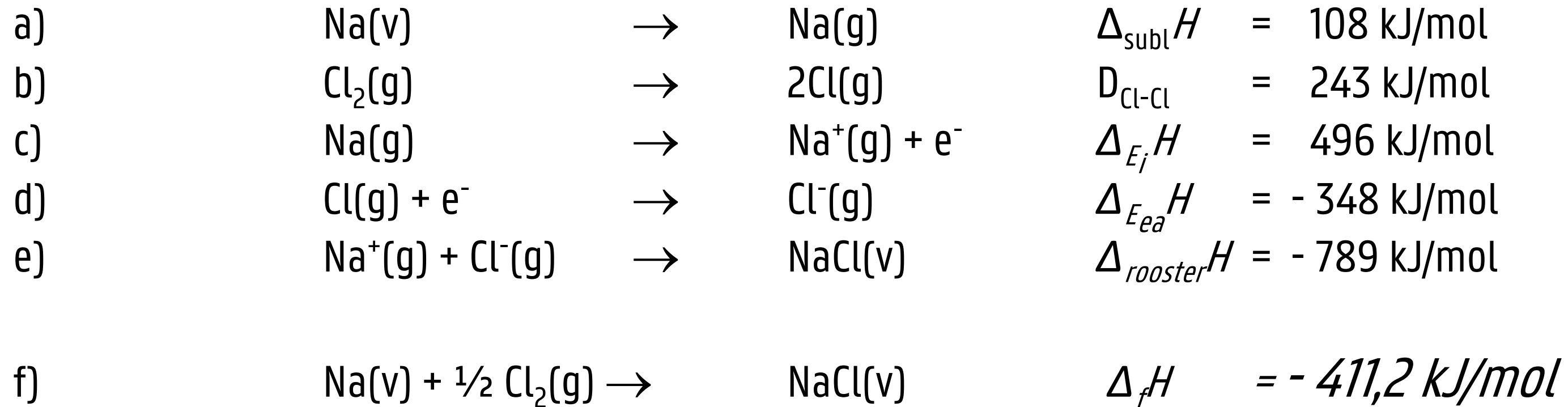
Zowel de vorming van stabiele elektronenconfiguraties als vorming van een ionrooster bepalen vormingsenthalpie.

Bv: vorming van NaCl



6.6 Born-Habercyclus

Born-Habercyclus van NaCl:



$$f) = a) + \frac{1}{2} b) + c) + d) + e)$$

Wet van Hess:

$$\Delta_fH = \Delta_{\text{subl}}H + \frac{1}{2} D_{\text{Cl-Cl}} + \Delta_{E_i}H + \Delta_{E_{ea}}H + \Delta_{\text{rooster}}H$$

6.6 Born-Habercyclus

Zowel de vorming van stabiele elektronenconfiguraties als vorming van een ionrooster bepalen vormingsenthalpie.

Bv: Waarom NaCl en geen NaCl₂?

- Born-Habercyclus voor NaCl:

$$\begin{aligned}\Delta_f H &= \Delta_{\text{subl}} H + \frac{1}{2} D_{\text{Cl-Cl}} + \Delta_{E_i} H + \Delta_{E_{ea}} H + \Delta_{\text{rooster}} H \\ &= 108 + 122 + 496 + (-348) + (-789) \\ &= -411 \text{ kJ/mol} \rightarrow \text{Exotherm, gunstig}\end{aligned}$$

- Born-Habercyclus voor NaCl₂: (Na²⁺ en Cl⁻)

$$\begin{aligned}\Delta_f H &= \Delta_{\text{subl}} H + D_{\text{Cl-Cl}} + \Delta_{E_{i1}} H + \Delta_{E_{i2}} H + 2 \Delta_{E_{ea}} H + \Delta_{\text{rooster}} H \\ &= 108 + 244 + 496 + 5463 + 2(-348) + (-2530) \\ &= 2181 \text{ kJ/mol} \rightarrow \text{Endotherm, ongunstig}\end{aligned}$$



Welke heeft de kleinste E_{IE} in volgende reeks? K Mn Ga

Welke heeft de kleinste E_{IE} in volgende reeks? Al, Si, P, S

Rangschik volgens toenemende atoomstraal : Rb, Na, Be

$$E_{IE,1}(\text{As}) = 947 \text{ kJ/mol}$$

$$E_{IE,1}(\text{Se}) = 941 \text{ kJ/mol}$$

Leg uit met behulp van de elektronenconfiguratie

Prof. dr. Klaartje De Buysser

Hoofddocent

VAKGROEP CHEMIE

E Klaartje.DeBuysser@ugent.be

T +32 9 264 44 41

 Ghent University

 @ugent

 Ghent University

www.ugent.be