

HC13–HC14 — Thermodynamica: F, G, , activiteiten, evenwicht (samenvatting)

1) Hoofdwetten + evolutieprincipe

1e hoofdwet (conventie les): warmte en arbeid positief als ze U_{sys} doen stijgen

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

2e hoofdwet (reversibel):

$$dS = \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T}$$

Evolutie/evenwicht (systeem + omgeving):

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{omg}} \geq 0$$

Probleem: je moet de omgeving mee modelleren → opgelost door toestandfuncties F en G .

2) Helmholtz vrije energie F (of A)

Definitie

$$F \equiv U - TS$$

Differentiaal

$$dF = dU - T dS - S dT$$

Temperatuurcontrole ($dT = 0$):

$$dF = dU - T dS$$

Bij T, V -controle + enkel pV -arbeid:

$$\Delta F \leq 0$$

Evenwicht: F minimaal (bij vaste T, V).

Werk-interpretatie (reversibel = “gelijkheidsdenken”): ΔF geeft de arbeidsgrens (maximaal haalbare arbeid onder de gekozen randvoorwaarden).

3) Gibbs vrije enthalpie G

Definitie

$$G \equiv H - TS = U + PV - TS$$

Algemene differentiaal

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

Voor eenvoudig pV -werksysteem (vaste samenstelling):

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

Bij T, P -controle + enkel pV -arbeid:

$$\Delta G \leq 0$$

Evenwicht: G minimaal (bij vaste T, P).

Werkbetekenis (PT): bij T, P constant is $-\Delta G$ de maximaal haalbare *niet-pV* arbeid (bv. elektrische) voor een reversibel proces.

4) Afgeleiden: T- en P-afhankelijkheid van G

Uit

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

volgt

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

Dus: $S > 0$ G daalt met stijgende T .

5) Drukafhankelijkheid: ideaal gas vs. gecondenseerde fasen

Ideaal gas (molaire vorm)

$$\left(\frac{\partial G_m}{\partial P}\right)_T = V_m = \frac{RT}{P}$$

Integratie:

$$G_m(T, P) = G_m^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right)$$

Ideaal gasmengsel: vervang P door partiële druk P_i :

$$G_{m,i} = \mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{P_i}{P^\circ}\right)$$

Gecondenseerde fasen (vloeistof/vaste stof)

V_m klein $V \Delta P$ klein vaak:

$$G_m(T, P) \approx G_m^\circ(T)$$

(drukafhankelijkheid verwaarloosbaar in veel problemen)

6) Samenstelling → chemische potentiaal μ_i

Bij T, P vast is G homogeen van graad 1 in n_i (verdubbel alles G verdubbelt).

Definitie

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i}$$

Euler (homogeniteit):

$$G = \sum_i n_i \mu_i$$

Volledige differentiaal (met samenstelling):

$$dG = -S dT + V dP + \sum_i \mu_i dn_i$$

7) Gibbs–Duhem relatie

Start met:

$$G = \sum_i n_i \mu_i \Rightarrow dG = \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i n_i d\mu_i$$

Vergelijk met

$$dG = -S dT + V dP + \sum_i \mu_i dn_i$$

⇒

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

Bij vaste T, P :

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0$$

Dus μ_i zijn niet onafhankelijk.

8) Activiteiten: universele vorm voor μ

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$$

waar a_i dimensieloos is.

Gekende activiteiten: - Zuivere gecondenseerde fase: $a_i = 1 \Rightarrow \mu_i = \mu_i^\circ$ - **Ideaal gas (zuiver of mengsel):** $a_i = P_i / P^\circ$

Valkuil: in \ln mag enkel dimensieloos:

$$\ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right) \text{ niet } \ln(P)$$

9) Fase-evenwicht = gelijkheid van chemische potentialen

Voor component A in twee fasen α, β bij T, P constant:

$$\mu_A^{(\alpha)} = \mu_A^{(\beta)}$$

Materie gaat spontaan naar de fase met lagere μ tot gelijkheid.

10) Dampdruk (voorbeeld water) via μ en activiteit

Evenwicht vloeistof gas:

$$\mu_g = \mu_l$$

Invullen:

$$\mu_g^\circ + RT \ln\left(\frac{P^*}{P^\circ}\right) = \mu_l^\circ$$

Dus

$$\begin{aligned} \ln\left(\frac{P^*}{P^\circ}\right) &= -\frac{\mu_g^\circ - \mu_l^\circ}{RT} = -\frac{\Delta G_{\text{vap}}^\circ}{RT} \\ P^* &= P^\circ \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{vap}}^\circ}{RT}\right) \end{aligned}$$

11) Temperatuursafhankelijkheid van evenwichten

$$\Delta G^\circ(T) = \Delta H^\circ(T) - T\Delta S^\circ(T)$$

Via Hess-cyclus met opwarmen/afkoelen:

$$\frac{d(\Delta H^\circ)}{dT} = \Delta C_p, \quad \frac{d(\Delta S^\circ)}{dT} = \frac{\Delta C_p}{T}$$

Vaak eerste benadering (beperkt T -interval): $\Delta H^\circ, \Delta S^\circ$ ongeveer constant.

Kookpunt bij 1 bar (evenwicht vloeistof-gas):

$$\Delta G^\circ(T_b) = 0 \Rightarrow T_b \approx \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ}$$

Mini-cheatsheet (must know)

- $F = U - TS$, bij T, V const + enkel pV : $\Delta F \leq 0$
- $G = H - TS = U + PV - TS$, bij T, P const + enkel pV : $\Delta G \leq 0$
- $dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$
- $\mu_i = (\partial G / \partial n_i)_{T,P}$ en $G = \sum_i n_i \mu_i$
- Gibbs-Duhem: $\sum_i n_i d\mu_i = -SdT + VdP$ (bij T, P const: $= 0$)
- $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$ met a_i dimensieloos
- Ideaal gas: $a_i = P_i / P^\circ$; zuivere condensed fase: $a = 1$
- Fase-evenwicht: $\mu^{(\alpha)} = \mu^{(\beta)}$

HC15 — Chemisch evenwicht (thermodynamische afleiding)

1) Kernprincipe (PT-controle)

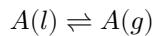
Bij constante druk en temperatuur wil een systeem zijn Gibbs vrije energie minimaliseren:

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i \quad (T, p \text{ constant})$$

Dus: de enige “knop” om G te verlagen is de **samenstelling** n_i .

2) Fysisch evenwicht (fase-evenwicht) als prototype

Voor een zuivere stof A die kan uitwisselen tussen vloeistof en gas:



Evenwicht wanneer uitwisseling dn geen daling van G meer geeft:

$$\mu_A^{(l)} = \mu_A^{(g)}.$$

Ideaal gas + zuivere vloeistof

- Zuivere vloeistof: drukafhankelijkheid vaak verwaarloosbaar (klein molair volume) \rightarrow neem $\mu_A^{(l)} \approx \mu_{A,l}^\circ(T)$.
- Ideaal gas:

$$\mu_A^{(g)} = \mu_{A,g}^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{p_A}{p^\circ}\right).$$

Dan volgt voor de dampdruk:

$$\frac{p_A^{eq}}{p^\circ} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{vap}^\circ(T)}{RT}\right), \quad \Delta G_{vap}^\circ = \mu_{A,g}^\circ - \mu_{A,l}^\circ.$$

Temperatuurcorrectie (als tabellen bij 298 K staan):

$$\Delta G^\circ(T) = \Delta H^\circ(T) - T\Delta S^\circ(T),$$

en vaak (over tientallen K) nemen we bij benadering:

$$\Delta H^\circ(T) \approx \Delta H^\circ(298), \quad \Delta S^\circ(T) \approx \Delta S^\circ(298),$$

maar **nooit** ΔG° als constant nemen omdat $T\Delta S^\circ$ meespeelt.

3) Dynamisch evenwicht (interpretatie)

Evenwicht betekent niet “niets gebeurt”, maar: - heen- en terugproces lopen nog, - **flux heen = flux terug**, - macroscopisch stationair (tijdonafhankelijk).

Dit geldt zowel voor fase-evenwichten als chemische reacties.

4) Chemisch evenwicht: reactie-extensie ξ (vorderingsgraad)

Voor een algemene reactie:

$$\sum_r \nu_r R_r \rightleftharpoons \sum_p \nu_p P_p$$

Definieer reactie-extensie ξ zodat:

$$dn_i = \nu_i d\xi$$

met $\nu_i > 0$ voor producten en $\nu_i < 0$ voor reagentia (tekenconventie).

Dan:

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i = \left(\sum_i \nu_i \mu_i \right) d\xi.$$

Reactie-Gibbsenergie

Definieer:

$$\Delta_r G \equiv \sum_i \nu_i \mu_i.$$

Dan: - $\Delta_r G = 0 \rightarrow$ evenwicht - $\Delta_r G < 0 \rightarrow$ reactie gaat **voorwaarts** (toename ξ verlaagt G) - $\Delta_r G > 0 \rightarrow$ reactie gaat **achterwaarts**

Grafisch: $G(\xi)$ heeft een minimum waar $\Delta_r G = 0$.

Waarom is $G(\xi)$ soms krom en soms lineair? - Als μ_i afhangt van samenstelling (bv. gassen/opl.) $\rightarrow G(\xi)$ typisch **krom** en minimum kan bij $\xi \neq 0, 1$ liggen. - Als alle betrokken stoffen zuiver vast/vloeibaar zijn ($a = 1$) $\rightarrow \mu_i \sim \text{constant} \rightarrow G(\xi)$ **lineair** \rightarrow minimum op een uiteinde (alles reagentia of alles producten).

5) Chemische potentiaal en activiteit

Algemene splitsing:

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln a_i.$$

Invullen in $\Delta_r G$ geeft:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q,$$

waar

$$\Delta_r G^\circ = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ, \quad Q = \frac{\prod_p a_p^{\nu_p}}{\prod_r a_r^{\nu_r}}$$

het **reactiequotiënt** is.

Evenwicht betekent $\Delta_r G = 0$, dus:

$$0 = \Delta_r G^\circ + RT \ln K \Rightarrow K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right),$$

en bij evenwicht:

$$Q = K.$$

Interpretatie: - $Q < K \rightarrow$ voorwaarts - $Q > K \rightarrow$ achterwaarts - $Q = K \rightarrow$ evenwicht

6) Gasevenwichten: twee “modellen” (consistent blijven!)

(A) Partiële-druk model (K_p°)

Voor ideale gassen:

$$a_i = \frac{p_i}{p^\circ}.$$

Dan:

$$K_p^\circ = \prod_i \left(\frac{p_i}{p^\circ} \right)^{\nu_i} = \exp \left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT} \right).$$

Belangrijk: K_p° is **druk-onafhankelijk** (standaardtoestand $p^\circ = 1$ bar zit erin).

(B) Molfractie model (K_x)

Gebruik $p_i = x_i p_{tot}$ en schrijf:

$$Q = \frac{\prod_p x_p^{\nu_p}}{\prod_r x_r^{\nu_r}} \left(\frac{p_{tot}}{p^\circ} \right)^{\Delta\nu}, \quad \Delta\nu = \sum_p \nu_p - \sum_r \nu_r.$$

Dus:

$$K_p^\circ = K_x \left(\frac{p_{tot}}{p^\circ} \right)^{\Delta\nu} \Rightarrow K_x = K_p^\circ \left(\frac{p_{tot}}{p^\circ} \right)^{-\Delta\nu}.$$

Vuistregel: kies Q in termen van p_i of in termen van x_i , maar gebruik dan ook de bijhorende constante.

7) Oplosstrategie met een massa-balans (en ξ of α)

1. Schrijf de reactie en Q (met juiste machten ν_i).
2. Introduceer reactie-extensie (in HC15 vaak “ α ”):

- $n_i = n_{i,0} + \nu_i \alpha$

3. Bereken molfracties:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_j n_j}$$

4. Vul in in $Q(\alpha)$ en los $Q(\alpha) = K$ op.
5. Gebruik α om alle x_i of p_i te bepalen.

Praktisch: vaak kan je met limieten werken: - als K extreem klein \rightarrow productfractie ≈ 0 - als K extreem groot \rightarrow reagentiafractie ≈ 0 Dat is ook een snelle check tegen rekenfouten (bv. “factor 1000” door kJ i.p.v. J).

8) Temperatuurafhankelijkheid (Gibbs–Helmholtz / van 't Hoff)

Uit

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right)$$

volgt bij vaste druk:

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}.$$

Dus: $-\Delta_r H^\circ > 0$ (endotherm) $\rightarrow K$ stijgt met $T \rightarrow$ meer producten bij hogere T . $-\Delta_r H^\circ < 0$ (exotherm) $\rightarrow K$ daalt met $T \rightarrow$ minder producten bij hogere T .

Dit is de nette, foutbestendige versie van “Le Châtelier”.

9) Drukafhankelijkheid (via K_x en $\Delta\nu$)

Hoewel K_p° druk-onafhankelijk is, verschuift het evenwicht met p_{tot} via:

$$K_x = K_p^\circ \left(\frac{p_{tot}}{p^\circ}\right)^{-\Delta\nu}.$$

- $\Delta\nu < 0$ (minder mol gas aan productzijde) \rightarrow hogere druk maakt K_x groter \rightarrow evenwicht naar **producten**.
- $\Delta\nu > 0$ \rightarrow hogere druk duwt naar **reagentia**.

Ook hier: dit is Le Châtelier, maar dan in rekenvorm.

10) Voorbeelden uit HC15 (conceptueel)

Ozonvorming (typisch heel klein bij 298 K)

Afhankelijk van gekozen stoichiometrie verandert K mee (kwadrateren, wortel nemen), maar **evenwichtssamenstelling blijft dezelfde** zolang je consistent blijft.

Haber–Bosch (NH_3)

Thermodynamisch gunstig bij lage T (grote K), maar kinetisch traag (N_2 sterk) \rightarrow katalysator nodig.
Hogere T versnelt kinetiek maar werkt tegen evenwicht als de reactie exotherm is; daarom combineer je met hoge druk als $\Delta\nu < 0$.

11) Examenvallen (HC15-klassiekers)

- **kJ vs J:** in $K = \exp(-\Delta G^\circ/RT)$ moet ΔG° in **J/mol**.
- K_p° is **niet** hetzelfde als K_x als $\Delta\nu \neq 0$ en $p_{tot} \neq p^\circ$.
- Grote/kleine K geeft vaak sterke intuïtie, maar let op: standaardtoestanden beïnvloeden absolute grootte; veranderingen van K met T zijn het betrouwbaarst.

Hoorcollege (vermoedelijk 18 → HC16 en mss 17) — Oplossingen, activiteiten, oplosbaarheid, Ksp, Henry

Captions zijn automatisch gegenereerd; hieronder staat de **examenwaardige kern**.

1) Oplos-evenwicht: “suiker blijft niet eindeloos oplossen”

Voor een **moleculair** oplos-evenwicht (bv. suiker):

$$A(s) \rightleftharpoons A(aq)$$

Evenwichtsvoorwaarde in termen van **activiteiten**:

$$K = \frac{a_{A(aq)}}{a_{A(s)}}.$$

Voor een **zuivere gecondenseerde fase** (vaste stof, zuivere vloeistof) geldt:

$$a = 1 \quad \Rightarrow \quad K = a_{A(aq)}.$$

Interpretatie: bij gegeven T is er **één** activiteit (dus één concentratie) waarvoor vaste stof en opgeloste stof in evenwicht zijn → **verzadiging / oplosbaarheid**.

2) Waarom een roostermode? (ideaal-gas-analogie voor vloeistoffen)

Doel: begrijpen wat de **activiteit** is van stoffen in oplossing, zodat je

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$$

concreet kan gebruiken.

2.1 Roostermode (A = oplosmiddel, B = opgeloste stof)

- Vloeibare oplossing voorgesteld als een rooster met N cellen.
- Elke cel is bezet door **A** of **B**.
- Coördinatiegetal z = aantal eerste naburen per cel.

2.2 Enthalpie: enkel contactinteracties (eerste buren)

Drie types contacten: - AA met contact-enthalpie h_{AA} - BB met contact-enthalpie h_{BB} - AB met contact-enthalpie h_{AB}

Waarom enkel eerste buren? - Van der Waals-interacties schalen typisch als $\propto 1/r^6$ → tweede buren zijn snel veel zwakker (bij $2r$ al $64\times$ kleiner).

Fysische interpretatie bij mengen: - Je “breekt” een deel van AA en BB contacten - Je “vormt” AB contacten - Het menggedrag hangt af van hoe sterk AB is t.o.v. het gemiddelde van AA en BB.

Vaak wordt dit samengevat met een **uitwisselingsparameter** (in de les aangeduid als g):

$$g \sim \frac{h_{AB} - \frac{1}{2}(h_{AA} + h_{BB})}{kT}$$

(dimensieloos: “hoe belangrijk is het bindingsverschil t.o.v. thermische energie kT ? ”)

2.3 Entropie van mengen (Boltzmann + combinatoriek)

Aantal configuraties:

$$W = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!}$$

Met Stirling:

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B).$$

2.4 Chemische potentialen uit G

Vanuit $G = H - TS$:

$$\mu_A = \left(\frac{\partial G}{\partial n_A} \right)_{T,p,n_B}, \quad \mu_B = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T,p,n_A}.$$

In de limieten: - **Oplosmiddel** ($x_A \rightarrow 1$): $\mu_A \approx$ waarde van **zuivere vloeistof** activiteit oplosmiddel vaak ≈ 1 . - **Opgeloste stof** ($x_B \rightarrow 0$): logterm blijft belangrijk (activiteitenmodel nodig).

3) Activiteitsmodellen: molfracties vs concentraties (en waarom tabellen hier “strikt” zijn)

Altijd:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$$

Maar: je kan **kiezen** hoe je a_i definieert \rightarrow dan verandert ook wat je bedoelt met μ_i° .

3.1 Molfractiemodel

Voor (bijna) ideaal gedrag:

$$a_i \approx x_i.$$

3.2 Concentratiemodel (wat tabellen doorgaans gebruiken voor opgeloste soorten)

Bij sterke verdunning geldt ruwweg:

$$x_B \approx \frac{n_B}{n_A} \propto c_B$$

Daarom gebruikt men vaak:

$$[B] \equiv \frac{c_B}{c^\circ}, \quad c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}.$$

Dan:

$$\mu_B = \mu_B^{\circ,c} + RT \ln[B].$$

Cruciale examenvuistregel: > Als je μ° of ΔG° uit standaardtabellen haalt voor opgeloste ionen/stoffen, neem dan de activiteit als **onbenoemde concentratie** [] (tenzij de opgave explicet iets anders zegt).

4) Oplosbaarheid als evenwicht: Q vs K

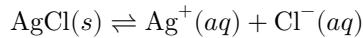
Voor het oplos-evenwicht geldt bij evenwicht:

$$Q = K.$$

- $Q < K$: systeem kan G verlagen door **voorwaarts** te gaan → **meer oplossen** (onverzadigd)
 - $Q > K$: systeem verlaagt G door **achterwaarts** te gaan → **neerslag/kristallisatie** (oververzadigd)
-

5) Zouten in water: oplosbaarheidsproduct K_{sp}

Voor ionaire zouten is het oplos-evenwicht bv.:



Met a (vaste stof) = 1 en verdund $a \approx []$:

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-].$$

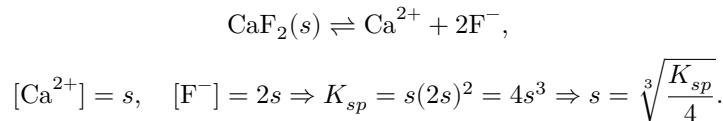
5.1 Van K_{sp} naar oplosbaarheid: massabalans (vorderingsgraad)

Definieer s = molaire oplosbaarheid (mol/L).

AgCl

$$[\text{Ag}^+] = s, \quad [\text{Cl}^-] = s \Rightarrow K_{sp} = s^2 \Rightarrow s = \sqrt{K_{sp}}.$$

CaF₂



Examenvalkuil: $> K_{sp}$ is een **product** van concentraties (met machten). Oplosbaarheid s krijg je pas na de juiste wortel ($\sqrt{ }, \sqrt[3]{ }, \dots$) via de stoichiometrie.

5.2 Gemeenschappelijk-ion-effect (oplosbaarheid is niet “één getal”)

K_{sp} blijft hetzelfde, maar als je al een ion toevoegt (bv. AgNO₃ geeft Ag⁺):

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Ag}^+]_0 + s, \quad [\text{Cl}^-] = s$$

$$K_{sp} = ([\text{Ag}^+]_0 + s)s \approx [\text{Ag}^+]_0 s$$

Dus s wordt **veel kleiner** → oplosbaarheid daalt sterk.

Interpretatie via Q : - extra Ag⁺ verhoogt Q - als $Q > K_{sp}$ → neerslag totdat $Q = K_{sp}$.

Toepassing: zware metalen uit oplossing halen door een geschikt tegenion toe te voegen (precipitatie).

6) Temperatuursafhankelijkheid van oplosbaarheid (van 't Hoff-idee)

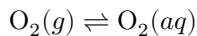
Algemeen:

$$\ln K = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} \approx -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}.$$

Dus bij (ongeveer) constante ΔH° : - $\ln K$ (en vaak ook $\ln(\text{oplosbaarheid})$) is \sim lineair in $1/T$. - Endotherm oplossen ($\Delta H^\circ > 0$): oplosbaarheid \uparrow bij hogere T . - Exotherm oplossen ($\Delta H^\circ < 0$): oplosbaarheid \downarrow bij hogere T .

7) Opgeloste gassen: Henry

Voor een gas (bv. zuurstof):



Activiteit gasfase:

$$a_g = \frac{p}{p^\circ}.$$

Voor verdund opgelost gas (vaak als concentratie):

$$c = K_H p \quad (\text{Henry's law}).$$

Interpretatie: - hogere partiële druk $p \rightarrow$ hogere opgeloste concentratie c . - oplossen van gassen in water is vaak **exotherm** \rightarrow bij hogere T lost **minder** gas op.

Opmerking uit de les: databanken (bv. NIST) geven Henry-constanten soms in molaliteit (mol/kg), maar bij water en lage concentraties is dat numeriek dicht bij mol/L.

8) Examenrecept (altijd toepasbaar)

1. **Schrijf reactie** (oplossen, dissociatie, gas-oplossing).
2. **Zet activiteiten**:
 - vaste stof / zuivere vloeistof: $a = 1$
 - verdunde opgeloste soorten: meestal $a \approx [i] = c_i/c^\circ$
 - gasfase: $a = p/p^\circ$
3. **Schrijf evenwichtsrelatie** (K , K_{sp} , Henry).
4. **Maak massabalans** (vorderingsgraad + beginconcentraties).
5. **Los op** (let op machten \rightarrow juiste wortel).
6. **Interpreteer met Q vs K** (richting, neerslag, over-/onderverzadigd).

HC19–20 — Oplosbaarheid (K) & gemeenschappelijk-ion-effect (examengericht)

1) Wat de prof echt wil dat je snapt

- **Oplosbaarheid is een evenwichtsprobleem.** Een slecht oplosbaar zout staat in evenwicht tussen vaste stof en ionen in oplossing.

- Het **oplosbaarheidsproduct** K_s is een evenwichtsconstante (dus thermodynamisch gelinkt aan $\Delta_r G^\circ$):

$$K_s = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right)$$

- K_s “**oplosbaarheid**”. K_s zegt iets over het evenwicht, maar de *molaire oplosbaarheid* S (mol/L) hangt ook af van:

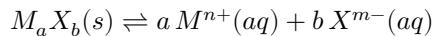
- **stoichiometrie** van het zout
- **samenstelling** van de oplossing (gemeenschappelijke ionen, complexvorming, pH, ...)
- **temperatuur**

Cruciale examenvuistregel:

> Je mag K_s van verschillende zouten **niet** zomaar onderling vergelijken om te zeggen welk zout het “meest oplosbaar” is, tenzij je eerst de **molaire oplosbaarheid** S uitrekent.

2) Basisopstelling: hoe je altijd start

Neem een algemeen zout:



Dan (in verdunde oplossingen, met activiteiten \approx concentraties):

$$K_s = [M^{n+}]^a [X^{m-}]^b$$

Molaire oplosbaarheid S in zuiver water

Laat $S = x$ mol/L zout oplossen. Dan:

- $[M^{n+}] = ax$
- $[X^{m-}] = bx$

Dus:

$$K_s = (ax)^a (bx)^b \Rightarrow x = S$$

Mini-cheatsheet (komt rechtstreeks uit de slides/oefeningen):

- $MX(s) \rightleftharpoons M^+ + X^-$
 $K_s = x^2 \Rightarrow S = \sqrt{K_s}$
- $M_2X(s) \rightleftharpoons 2M^+ + X^{2-}$
 $K_s = (2x)^2 x = 4x^3 \Rightarrow S = \left(\frac{K_s}{4}\right)^{1/3}$

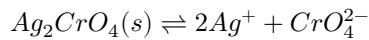
- $M_2X_3(s) \rightleftharpoons 2M^{3+} + 3X^{2-}$
 $K_s = (2x)^2(3x)^3 = 108x^5 \Rightarrow S = \left(\frac{K_s}{108}\right)^{1/5}$

Waarom dit belangrijk is: in de slides staat expliciet een oefening waar zouten met verschillende stoichiometrie een K_s krijgen en je moet rangschikken op oplosbaarheid. Dat kan enkel via S .

3) Gemeenschappelijk-ion-effect (dé klassieker)

Als er al een ion aanwezig is dat in het evenwicht voorkomt, dan verschuift het evenwicht **naar links oplosbaarheid daalt**.

Voorbeeldtype uit de slides: Ag_2CrO_4



$$K_s = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}]$$

Stel: je hebt al 0,10 mol/L Ag^+ in oplossing, en extra oplosbaarheid is x :

- $[Ag^+] = 0,10 + 2x$
- $[CrO_4^{2-}] = x$

Dan:

$$K_s = (0,10 + 2x)^2x$$

De exametruct die de prof toont:

Als $0,10 \gg 2x$, dan:

$$(0,10 + 2x) \approx 0,10 \quad \Rightarrow \quad K_s \approx (0,10)^2x \Rightarrow x \approx \frac{K_s}{(0,10)^2}$$

Altijd doen op examen: check achteraf of $2x \ll 0,10$ echt klopt.

Als dat niet klopt → geen benadering, dan los je exact op (vaak een kubiek/kwadratisch, maar meestal is de benadering juist gekozen).

4) Stappenplan dat bijna elke oefening oplost

1. **Schrijf de oplosreactie correct (met stoichiometrie).**
2. **Schrijf K_s als product van ionconcentraties met machten.**
3. **ICE/massabalans:** zet beginconcentraties + verandering door oplossen (x).

4. **Substitueer** alles in K_s .
 5. **Kies (indien mogelijk) een benadering** (bv. gemeenschappelijk ion domineert).
 6. **Los op voor x** ($= S$).
 7. **Consistentiecheck** van je benadering.
-

5) Typische valkuilen (waar punten verdampen)

- K_s -waarden vergelijken zonder naar stoichiometrie te kijken.
 - Vergeten dat bij M_2X : $[M] = 2S$ en niet S .
 - Benadering maken (“ $0,10 + 2x \approx 0,10$ ”) en **niet** checken.
 - Denken dat “groter K_s altijd groter S ” is — *soms*, maar niet universeel.
-

6) Wat je “paraat” wil hebben voor het examen

- Definitie: K_s als evenwichtsconstante van oplossen.
 - Omzetting $K_s \leftrightarrow S$ via stoichiometrie (voor 1:1, 2:1, 2:3 moet je dit snel kunnen).
 - Gemeenschappelijk-ion-effect kunnen opstellen én benaderen.
 - Het mantra: “ K_s is **niet oplosbaarheid**; S is **oplosbaarheid**.”
-

HC21 – Elektrochemie (examengerichte samenvatting)

1) De kernidee (wat je *altijd* moet kunnen)

Een **galvanische (volta-)**cel zet een **spontane redoxreactie** om in **elektrische arbeid** via elektronen die door een uitwendig circuit lopen.

Spontaniteit-criteria (cruciaal):

- **Spontaan:** $E_{\text{cel}} > 0 \Leftrightarrow \Delta G < 0$
- **Evenwicht / cel “plat”:** $E_{\text{cel}} = 0 \Leftrightarrow \Delta G = 0$ en dan geldt $Q = K$

Anode/Kathode (altijd examenvalkuil):

- **Anode = oxidatie**

- **Kathode = reductie**
 - In een **galvanische cel**: anode is typisch **negatief**, kathode **positief**.
-

2) Opbouw van een galvanische cel (Daniell/Zn–Cu is het archetype)

- **2 halfcellen** (elk een elektrode + elektrolyt).
- **Zoutbrug** (bv. KNO₃ of NH₄NO₃ in gel) zorgt voor ionenmigratie zodat elke halfcel elektrisch neutraal blijft.
- **Uitwendig circuit**: elektronen lopen van anode → kathode.

Actieve vs inerte elektroden

- Actief: de elektrode doet mee in de redox (bv. Zn(s), Cu(s)).
 - Inert: geleidt enkel elektronen, doet niet mee (bv. Pt(s), grafiet).
-

3) Elektrodepotentialen en celspanning (rekenrecept)

Standaardreductiepotentialen E° zijn gedefinieerd t.o.v. de **standaard-waterstofelektrode (SHE)** met $E^\circ = 0,000$ V.

Belangrijkste formule:

$$E_{\text{cel}}^\circ = E_{\text{kathode (reductie)}}^\circ - E_{\text{anode (reductie)}}^\circ$$

Examenschema om E_{cel}° te vinden

1. Schrijf beide halfreacties als **reducties** (zoals in de tabel met E°).
 2. De halfreactie met **grootste E°** wordt de **kathode** (gaat effectief als reductie).
 3. De andere wordt **anode** (gaat effectief als oxidatie; teken keert om in je reactie, maar je gebruikt in de formule nog steeds het *reductie- E°*).
 4. Bereken E_{cel}° met de formule hierboven.
 5. Balanceer elektronen voor de totale reactie, maar let op:
 - **Je vermenigvuldigt E° nooit met stoichiometrische factoren.**
-

4) Link met thermodynamica: arbeid, vrije energie en evenwicht

Elektrische arbeid en vrije energie hangen samen via:

$$\Delta G = -nFE_{\text{cel}}$$

waar n = aantal uitgewisselde elektronen en F = Faraday-constante.

Standaardrelaties (super-examenwaardig):

$$\Delta G^\circ = -nFE_{\text{cel}}^\circ$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

$$E_{\text{cel}}^\circ = \frac{RT}{nF} \ln K$$

Interpretatie in één oogopslag:

- $\Delta G^\circ < 0 \Rightarrow K > 1 \Rightarrow E_{\text{cel}}^\circ > 0$ (spontaan in standaardcondities)
 - $\Delta G^\circ = 0 \Rightarrow K = 1 \Rightarrow E_{\text{cel}}^\circ = 0$ (evenwicht)
 - $\Delta G^\circ > 0 \Rightarrow K < 1 \Rightarrow E_{\text{cel}}^\circ < 0$ (niet spontaan)
-

5) Nernstvergelijking: niet-standaard condities

Als concentraties/drukken afwijken van standaardcondities, gebruik je **Nernst**:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

Bij 25°C vaak als:

$$E = E^\circ - \frac{0,05916}{n} \log_{10} Q$$

Wat is Q ?

Het reactiequotiënt: producten / reactanten met macht volgens stoichiometrie.

- Zuivere vaste stoffen en vloeistoffen komen **niet** in Q .
-

6) Concentratiecellen (klassiek examenvraagstuk)

Een **concentratiecel** heeft dezelfde halfreactie links en rechts, maar met **verschillende concentraties**.

Voorbeeldnotatie:



Belangrijk:

- De celspanning is typisch **klein**.
- Je berekent elke halfcelpotentiaal met **Nernst**, en dan:

$$E_{\text{cel}} = E_{\text{rechts}} - E_{\text{links}}$$

(of consistent met kathode-anode)

- De kant met **hogere reductiepotentiaal** fungeert als **kathode**.
-

7) Commerciële voltacellen (wat je moet herkennen + kernreacties)

Je hoeft dit meestal niet hyper-diep af te leiden, maar je moet het **type, de idee en vaak de halfreacties kunnen plaatsen**.

Loodaccumulator (auto, ~12 V totaal)

- Ongeveer **2 V per cel**, typisch 6 cellen in serie.
- Bij ontlading wordt H_2SO_4 **verbruikt** (dichtheid daalt).
- Oplaadbaar: reacties omkeerbaar via externe stroombron.
- Bij laden kan water-elektrolyse (H_2/O_2) optreden → veiligheidsaspect.

Droge cellen (1,25–1,50 V)

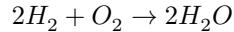
- **Leclanché-element** (klassieke “zink-kool”-achtige cel).
- **Alkalische batterij**: langere levensduur (zinkanode corrodeert trager in basisch milieu).
- **Zilvercel**: gebruikt in kleine toestellen (uurwerken, pacemakers, hoorapparaten, ...).

Nikkel-cadmium (Ni–Cd, ~1,4 V)

- Oplaadbaar (producten blijven aan elektroden “kleven” volgens de cursuscontext).
- Toepassingen: boormachines, scheerapparaten, ...

Brandstofcel (H_2/O_2 , $E_{\text{cel}} \approx 1,2 \text{ V}$)

- Reagentia worden continu aangevoerd.
- Nettoreactie:



- Efficiëntie-idee: groot deel van theoretische $\Delta G \rightarrow$ elektrische energie.
- Nadelen: opslag van reagentia en dure elektroden.

Li-ion (conceptueel herkennen)

- **Anode:** grafiet
 - **Kathode:** LiCoO₂
 - **Li -transport** tussen elektroden (intercalatie/de-intercalatie als idee).
-

8) Examenvallen & mini-checklist

- **Anode altijd positief:** in een galvanische cel is de anode typisch **negatief** (oxidatie), kathode **positief** (reductie).
- **E° nooit schalen met coëfficiënten.**
- **Tabelwaarden zijn reductiepotentialen:** als je een oxidatie gebruikt, keer je de reactie om maar je werkt nog steeds met reductie- E° in

$$E_{\text{cel}}^\circ = E_{\text{kath}}^\circ - E_{\text{an}}^\circ.$$

- **Standaardcondities:** opgeloste species 1 M, gassen 1 bar, zuivere vaste stoffen/vloeistoffen activiteit 1.
 - Bij “cel plat”: $E_{\text{cel}} = 0$ én $\Delta G = 0$ én $Q = K$.
-

9) Snelle “rekenflow” (wat je op je kladpapier wil)

1. Identificeer halfreacties + E° uit tabel.
2. Kies kathode = hoogste E° .
3. Bereken $E_{\text{cel}}^\circ = E_{\text{kath}}^\circ - E_{\text{an}}^\circ$.
4. Balanceer de volledige reactie → bepaal n .

5. Indien niet-standaard: gebruik

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q.$$

6. Gebruik $\Delta G = -nFE$ en eventueel

$$E_{\text{cel}}^\circ = \frac{RT}{nF} \ln K$$

om K te vinden.