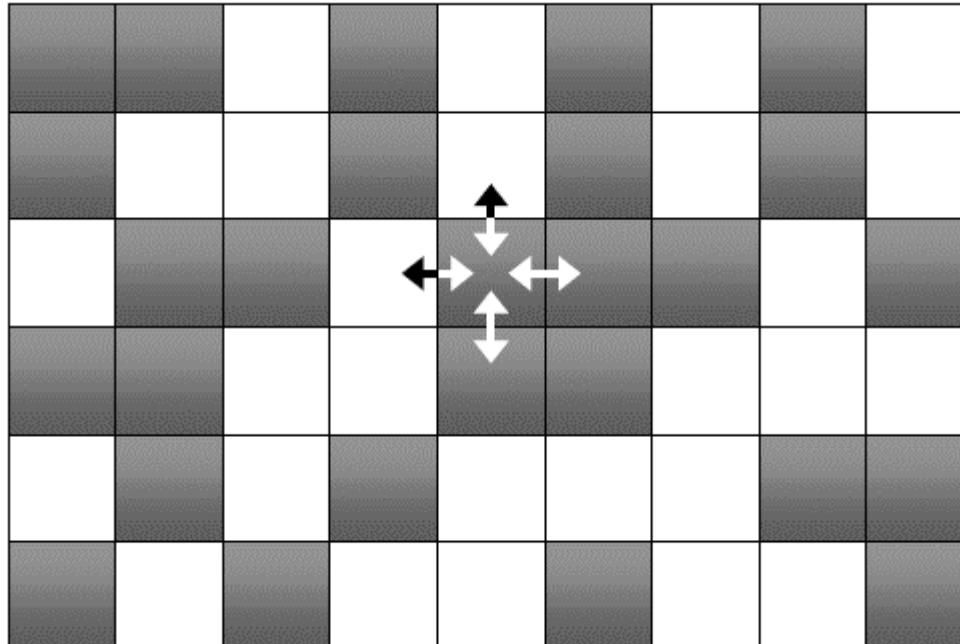


chemisch evenwicht

Activiteit van opgeloste stoffen



Roostermode voor
vloeibaar mengsel

- Cellen bezet door A of B moleculen
- Entropie ~ schikkingsmogelijkheden
- Enthalpie ~ som van intermoleculaire interacties

chemisch evenwicht

Activiteit van opgeloste stoffen

De N_A moleculen A en N_B moleculen B vullen samen de N plaatsen in het een rooster. De entropie van dergelijk (geïdealiseerd) mengsel volgt uit de formule van Boltzmann: het aantal manieren W om N_A moleculen A en N_B moleculen B over de roosterplaatsen te verdelen is gelijk aan:

$$W = \frac{N!}{N_A! N_B!}$$

Gezien het niet-gemengde systeem slechts op één enkele manier kan gerealiseerd worden, bedraagt de mengentropie $\Delta_{mix}S$ ($\ln N! \simeq N \ln N - N$ [Stirling]):

$$\Delta_{mix}S = k (N_A \ln N + N_B \ln N - N_A \ln N_A - N_B \ln N_B)$$

Per mol deeltjes vinden we:

$$\Delta_{mix}S_m = -R (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (4.6)$$

Deze uitdrukking voor $\Delta_{mix}S_m$ hebben we reeds teruggevonden voor het mengen van ideale gassen en ideaal vloeibare mengsels bij constante druk.

chemisch evenwicht

Activiteit van opgeloste stoffen

De enthalpie in het roostermodel zit in de bindingen die moleculen met elkaar aangaan. Voor een rooster met m_{AA} A-A bindingen, m_{BB} B-B bindingen en m_{AB} A-B bindingen vinden we:

$$H = m_{AA}w_{AA} + m_{BB}w_{BB} + m_{AB}w_{AB}$$

Hierbij staan w_{AA} , w_{BB} en w_{AB} respectievelijk voor de enthalpie van de A – A, de B – B en de A – B binding. Onderstellen we dat elke molecule van het rooster met z andere moleculen een binding aangaat. Het aantal A-zijden dat een binding aangaat is bijgevolg gelijk aan $z \times N_A$. Gezien een A – A binding telkens twee A-zijden verbindt geldt:

$$zN_A = 2m_{AA} + m_{AB}$$

Een analoge uitdrukking vinden we voor de B-moleculen:

$$zN_B = 2m_{BB} + m_{AB}$$

De enthalpie in het roostermodel kunnen we bijgevolg schrijven als (oefening!):

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

chemisch evenwicht

Activiteit van opgeloste stoffen

Een belangrijke (en beperkende) benadering bestaat er in te onderstellen dat de deeltjes volledig stochastisch mengen. Het aantal A – B bindingen m_{AB} is dan gelijk aan het product van het aantal A-zijden en de kans N_B/N dat de aangrenzende cel door een B molecule wordt bezet:

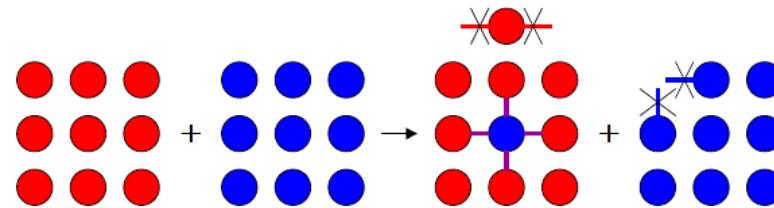
$$m_{AB} = \frac{zN_A N_B}{N}$$

Deze onderstelling is van toepassing op ideale mengsels en ideaal-verdunde mengsels. We vinden voor de enthalpie van het mengsel:

$$H = \frac{zw_{AA}}{2}N_A + \frac{zw_{BB}}{2}N_B + \left(w_{AB} - \frac{w_{AA} + w_{BB}}{2} \right) \frac{zN_A N_B}{N}$$

chemisch evenwicht

Activiteit van opgeloste stoffen



Definiëren we tot slot de *uitwisselingsparameter* χ_{AB} als:

$$\chi_{AB} = \frac{z}{k_B T} \left(w_{AB} - \frac{w_{AA} + w_{BB}}{2} \right) \quad (8.12)$$

Dit is de centrale grootheid in het roostermmodel: $k_B T \chi_{AB}$ is het enthalpieverschil voor het proces waarbij $z/2$ B – B bindingen en $z/2$ A – A bindingen worden verbroken en z A – B bindingen worden gevormd. Dit is gelijk aan het enthalpieverschil voor het overbrengen van 1 molecule B van zuiver B naar zuiver A of omgekeerd (zie Fig. 8.5). Met deze definitie kunnen we de enthalpie per mol van het mengsel in molaire grootheden schrijven als:

$$H = \frac{zw_{AA,m}}{2} x_A + \frac{zw_{BB,m}}{2} x_B + RT\chi_{AB}x_Ax_B \quad (8.13)$$

chemisch evenwicht

Activiteit van opgeloste stoffen

De vrije enthalpie per mol mengsel volgens het roostermodel volgt uit de combinatie van vgln. 4.6 en 8.13. We vinden:

$$G = \frac{zw_{AA,m}}{2}x_A + \frac{zw_{BB,m}}{2}x_B + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) + RT\chi_{AB}x_Ax_B \quad (8.14)$$

De chemische potentiaal van A en B in het mengsel vindt men door G (vgl. 8.14) af te leiden naar respectievelijk n_A en n_B . Voor component A vindt men (een analoge uitdrukking geldt voor component B):

$$\mu_A = \frac{zw_{AA,m}}{2} + RT \ln x_A + RT\chi_{AB}(1 - x_A)^2 \quad (8.15)$$

Chemisch evenwicht

Activiteit van opgeloste stoffen

thermodynamische beschrijving

grootheid	chemische potentiaal
$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}$	$\mu_B = \mu_B^* + RT \ln \underbrace{\frac{K_B}{p_B^*}}_{\mu_{(x)B}^o} + RT \ln x_B$
$m_B = \frac{n_B}{M_A} \cong \frac{x_B}{M_A}$	$\mu_B = \mu_{(x)B}^o + RT \ln \underbrace{M_A}_{\mu_{(m)B}^o} + RT \ln m_B$
$[B] = \frac{n_B}{V} \cong \frac{\rho_A x_B}{M_A}$	$\mu_B = \mu_{(x)B}^o + RT \ln \underbrace{\frac{M_A}{\rho_A}}_{\mu_{(c)B}^o} + RT \ln [B]$



chemisch evenwicht

reacties in de vloeibare fase

EVENWICHTSVERGELIJKING

opgeloste stoffen

$$\mu_i = \mu_{(c)i}^\circ + RT \ln \frac{c_i}{c^\circ}$$

evenwichtsvergelijking

$$Q_c = \frac{\prod_P [P]^{\nu_P}}{\prod_R [R]^{\nu_R}} = K_c^\circ$$

K_c° laat zich rechtstreeks uit getabellleerde thermodynamische data bepalen

MASSABALANS

Vorderingsgraad per volume-eenheid ξ

$$[R] = [R]_0 - \nu_R \xi$$

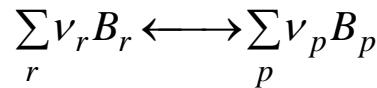
$$[P] = \nu_P \xi$$



VG	AB	A	B
0	$[AB]_0$	0	0
ξ	$[AB]_0 - \xi$	ξ	ξ

chemisch evenwicht

invloed van temperatuur



$$\ln K_a = \ln \frac{\prod_p a_p^{v_p}}{\prod_r a_r^{v_r}} = -\frac{\Delta G^\circ}{RT}$$



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

$$\ln K_a \approx -\frac{\Delta H^\circ}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

invloed van temperatuurstijging

endotherme reacties

$$\Delta H^\circ > 0$$

$$(\partial \ln K_a / \partial T)_p > 0$$

exotherme reacties

$$\Delta H^\circ < 0$$

$$(\partial \ln K_a / \partial T)_p < 0$$

T↑

T↑

evenwicht naar producten evenwicht naar reagentia

T↓

T↓

evenwicht naar reagentia evenwicht naar producten



Principe van Le Châtelier

chemisch evenwicht

temperatuur en reacties in ideale gasmengsels

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

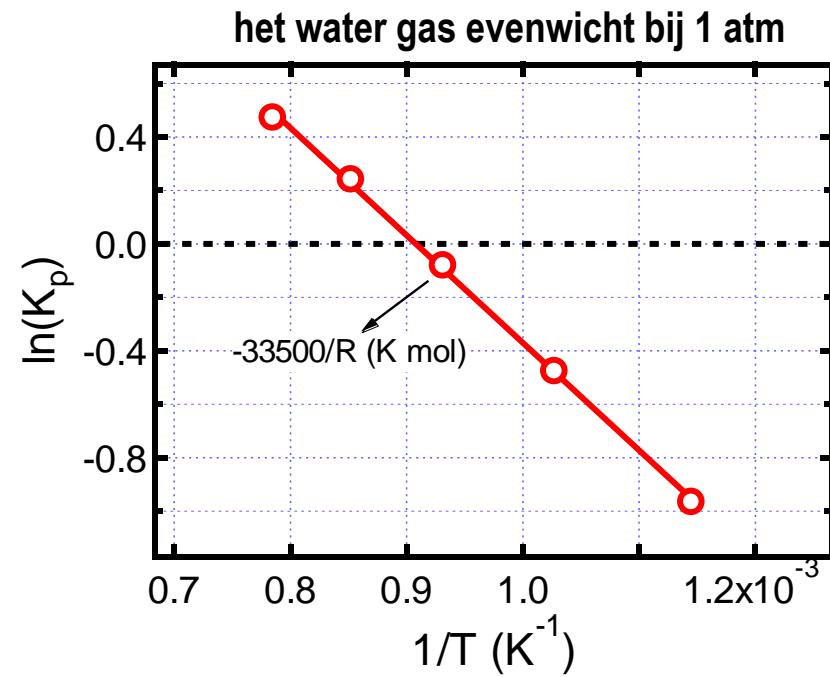
$$K_x = \frac{K_p}{(p_{tot})^{\Delta v}} \Rightarrow \left(\frac{d \ln K_x}{dT} \right)_p = \frac{d \ln K_p}{dT}$$

$$K_c = \frac{K_p}{(RT)^{\Delta v}} \Rightarrow \frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{d \ln K_p}{dT} - \frac{\Delta v}{T}$$

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U^\circ}{RT^2}$$



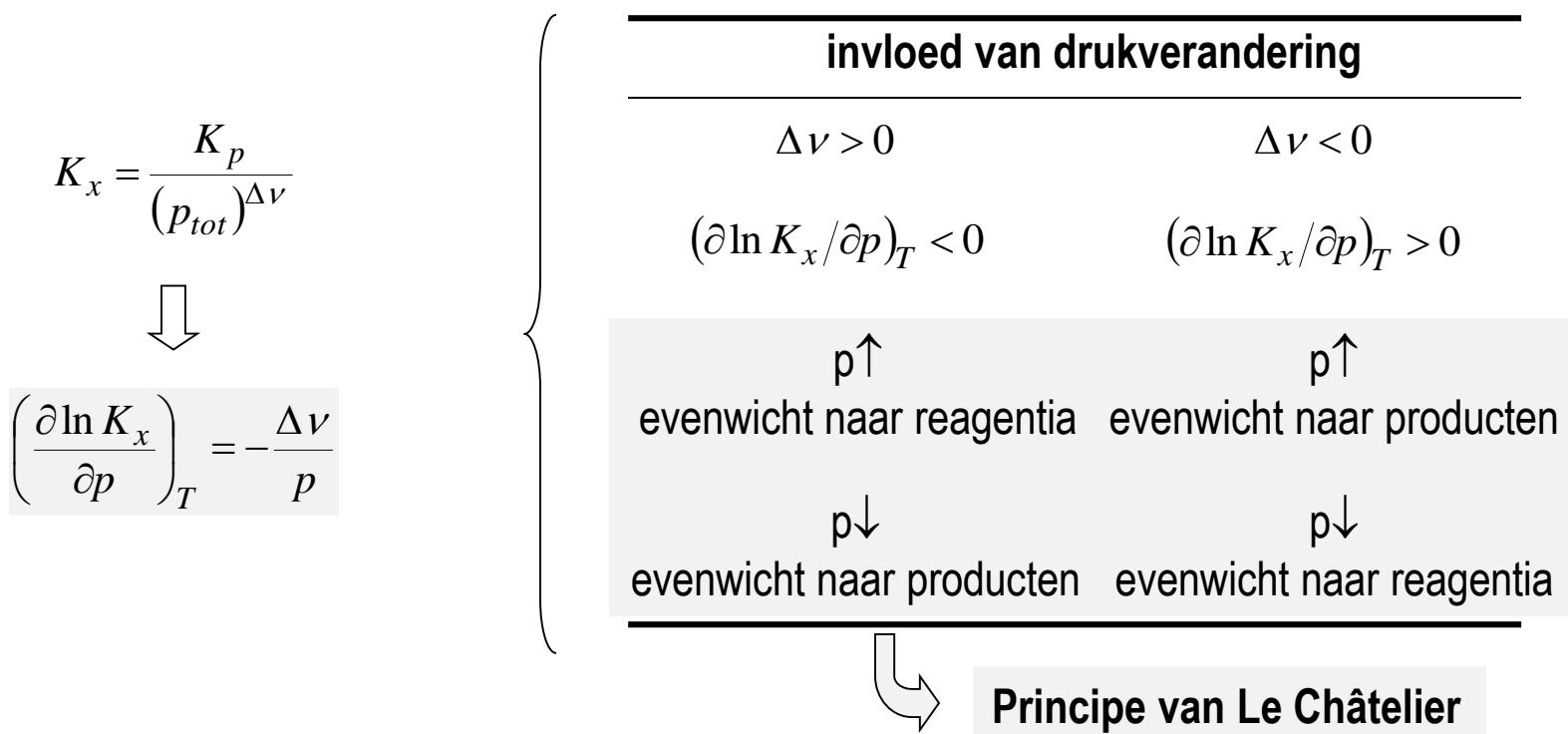
$$\Delta H^\circ = 41.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$



chemisch evenwicht

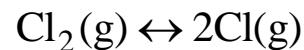
invloed van druk

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} \Rightarrow \text{DRUKONAFHANKELIJK}$$



chemisch evenwicht

dissociatie in gasmengsels



$$K_x = \frac{x_{\text{Cl}}^2}{x_{\text{Cl}_2}} = \frac{K_p}{p}$$

dissociatiegraad α

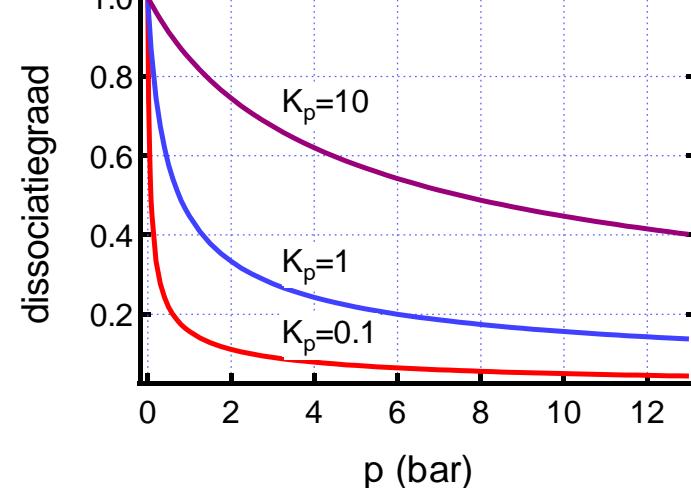
$$n_{\text{Cl}_2} = (1 - \alpha)n_{\text{Cl}_2}(0)$$

$$n_{\text{Cl}} = 2\alpha n_{\text{Cl}_2}(0)$$

$$x_{\text{Cl}_2} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}$$

$$x_{\text{Cl}} = \frac{2\alpha}{1 + \alpha}$$

$$\alpha = \left(1 + 4 \frac{p}{K_p} \right)^{-1/2}$$



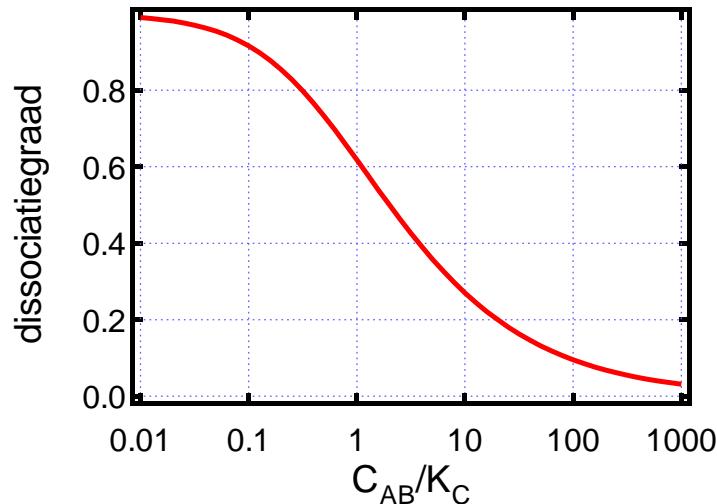
chemisch evenwicht

invloed van verdunning



dissociatiegraad α

$$\left. \begin{array}{l} c_{AB} = (1 - \alpha)c_{AB}(0) \\ c_A = c_B = \alpha c_{AB} \end{array} \right\} \quad \rightarrow \quad K_c = \frac{c_A c_B}{c_{AB}} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} c_{AB}$$



$$c_{AB} \gg K_c \quad \alpha \rightarrow 0$$

$$c_{AB} \ll K_c \quad \alpha \rightarrow 1$$

voorbeeld: zwakke zuren & basen