

Fasenevenwicht bij zuivere stoffen

oefeningen

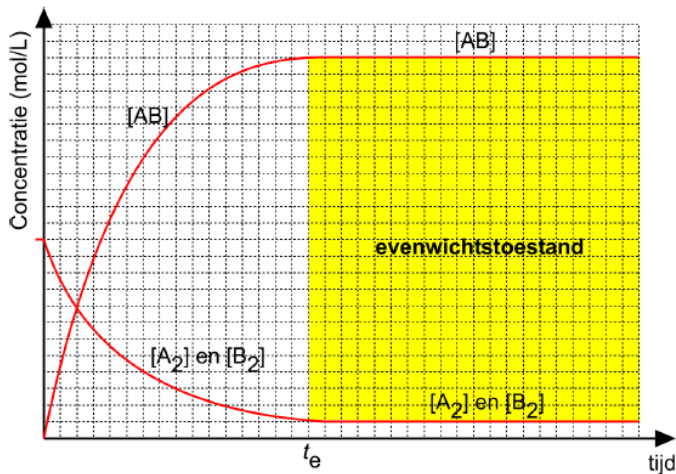
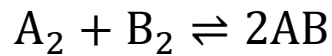
Bepaal het standaard kookpunt en de dampdruk bij 298 K van onderstaande oplosmiddelen. Zoek de chemische formule en structuur van de moleculen op.

| | $\Delta_f^\circ H_l$ (kJ/mol) | S_l° (kJ/K · mol) | $\Delta_f^\circ H_g$ (kJ/mol) | S_g° (kJ/K · mol) |
|-----------------------|-------------------------------|--------------------------|-------------------------------|--------------------------|
| aceton | -249.4 | 103.5 | -217.5 | 200.4 |
| chloroform | -134.2 | 202.9 | -103.2 | 295.6 |
| heptaan | -225.4 | 328.6 | -188.5 | 427.9 |
| methanol | -239 | 127.2 | -205 | 227.9 |
| water | -285.8 | 70.0 | -241.8 | 187.8 |
| koolstoftetrachloride | -317 | 180.6 | -272.8 | 304.9 |
| tolueen | -173.5 | 261.4 | -146.8 | 347.8 |
| bromobenzeen | 58.6 | 219.2 | 103.1 | 322.9 |



chemisch evenwicht

inleiding



Wet van de massawerking (Guldberg-Waage)

$$\frac{[AB]^2}{[A_2][B_2]} = K$$

- chemische evenwicht = dynamisch evenwicht
- voorwaartse snelheid = achterwaartse snelheid

$$r_v = k_v[A_2][B_2]$$

$$r_a = k_a[AB]^2$$

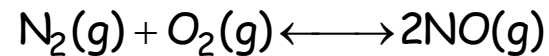


REDENERING SLECHTS BEPERKT GELDIG

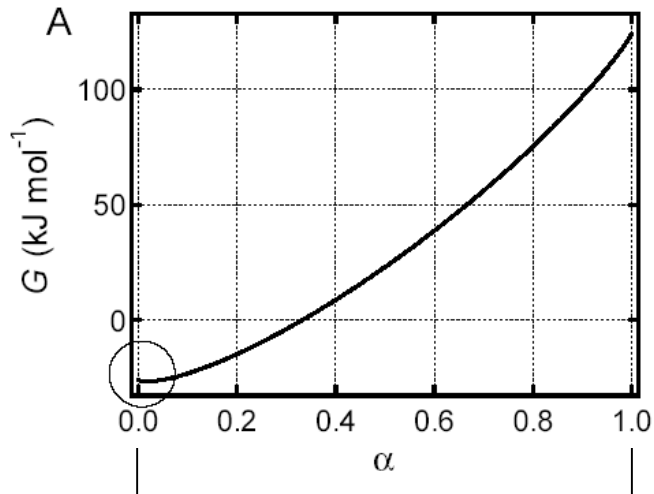


chemisch evenwicht

vorming van NO

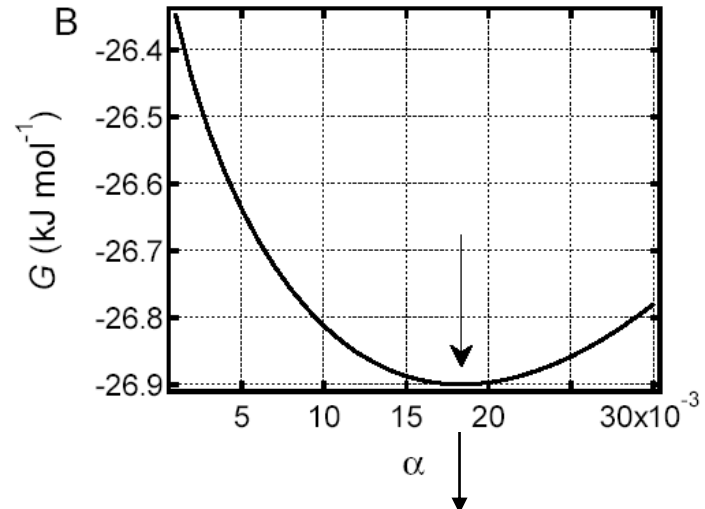


$$G(\alpha) = (1 - \alpha)\mu_{\text{N}_2} + (1 - \alpha)\mu_{\text{O}_2} + 2\alpha\mu_{\text{NO}}$$



$\alpha=0$
enkel N_2 en O_2

$\alpha=1$
enkel NO



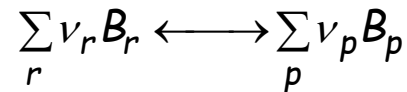
$\alpha=0.018$

G minimaal: N_2 , O_2 en NO in evenwicht



chemisch evenwicht

formele behandeling - vorderingsgraad



$$(dG)_{p,T} = \sum_r \mu_r dn_r + \sum_p \mu_p dn_p = 0$$

vorderingsgraad ξ

$$\xi_p = \frac{n_p}{\nu_p} = \frac{n_r(0) - n_r}{\nu_r} \quad d\xi_p = \frac{dn_p}{\nu_p} = -\frac{dn_r}{\nu_r}$$

$$(dG)_{p,T} = \left(\sum_p \nu_p \mu_p - \sum_r \nu_r \mu_r \right) d\xi = \Delta_r G d\xi$$

$$\Delta_r G < 0$$

reactie spontaan in
voorwaartse zin

$$\Delta_r G = \sum_p \nu_p \mu_p - \sum_r \nu_r \mu_r = 0$$

reactie in evenwicht

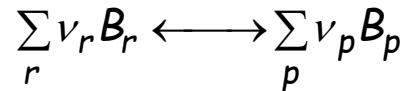
$$\Delta_r G > 0$$

reactie spontaan in
achterwaartse zin



chemisch evenwicht

formele behandeling - evenwichtsvergelijking



$$\Delta_r G = \sum_p \nu_p \mu_p - \sum_r \nu_r \mu_r = 0$$

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

✓ activiteit

evenwichtsvoorwaarde

$$\Delta G^\circ + RT \left(\sum_p \nu_p \ln a_p - \sum_r \nu_r \ln a_r \right) = 0$$

$$\Delta G^\circ = \sum_p \nu_p \mu_p^\circ - \sum_r \nu_r \mu_r^\circ$$

veralgemeende evenwichtsconstante

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

- superscript ° duidt op directe link met ΔG°
- subscript a duidt op gekozen activiteitsmodel

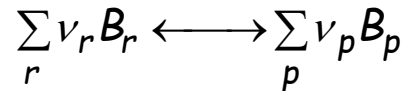
evenwichtsvergelijking

$$K_a^\circ = \frac{\prod_p a_p^{\nu_p}}{\prod_r a_r^{\nu_r}} = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right)$$



chemisch evenwicht

formele behandeling - reactiequotiënt



$$\Delta_r G = \sum_p \nu_p \mu_p - \sum_r \nu_r \mu_r = 0$$

veralgemeende evenwichtsconstante

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

- superscript ° duidt op directe link met ΔG°
- subscript a duidt op gekozen activiteitsmodel

evenwichtsvergelijking

$$K_a^\circ = \frac{\prod_p a_p^{\nu_p}}{\prod_r a_r^{\nu_r}} = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right)$$

reactiequotiënt

$$Q_a = \frac{\prod_p a_p^{\nu_p}}{\prod_r a_r^{\nu_r}}$$

| | |
|-------------------|----------------------|
| $Q_a < K_a^\circ$ | reactie voorwaarts |
| $Q_a > K_a^\circ$ | reactie achterwaarts |
| $Q_a = K_a^\circ$ | reactie in evenwicht |



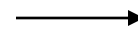
chemisch evenwicht

reacties in gasmengsels – ideale gassen

Evenwicht bij ideale gassen

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln p_i$$

$$Q_p = \frac{\prod p_p^{\nu_p}}{\prod p_r^{\nu_r}} = K_p^{\circ}$$



- standaardtoestand=ideaal gas bij 1 bar
- p steeds relatief t.o.v. $p^{\circ}=1$ bar

Alternatieve formulering: molfractiemodel



$$x_A = p_A / p$$

$$Q_x = \frac{\prod x_p^{\nu_p}}{\prod x_r^{\nu_r}} = K_p^{\circ} \left(\frac{p^{\circ}}{p} \right)^{\Delta \nu} = K_x \longrightarrow K_x: \text{niet direct gekoppeld aan standaardtoestand}$$



chemisch evenwicht

reacties in gasmengsels – massabalans

Omzettingsgraad α

Aantal keer dat de reactie is doorgegaan van links naar rechts per mol initieel reagens

$$n_R = n_{R,0} - \alpha n_0 \nu_R$$

$$n_P = \alpha n_0 \nu_P$$

Voorbeeld: massabalans NO

| VG | N ₂ | O ₂ | NO | ‡ mol |
|--------------|--------------------------|--------------------------|---------------|-------------------------------|
| 0 | $n_{N_2,0}$ | $n_{O_2,0}$ | 0 | $n_{N_2,0} + n_{O_2,0} = n_0$ |
| αn_0 | $n_{N_2,0} - \alpha n_0$ | $n_{O_2,0} - \alpha n_0$ | $2\alpha n_0$ | n_0 |
| molfractie | $x_{N_2,0} - \alpha$ | $1 - x_{N_2,0} - \alpha$ | 2α | |



chemisch evenwicht

reacties in gasmengsels – ΔG°

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

Per definitie:
DRUKONAFHANKELIJK

Onvermijdelijk:
TEMPERATUURSAFHANKELIJK

$$\frac{d(\Delta H^\circ(T))}{dT} = \Delta C_{p,m}^\circ$$

$$\frac{d(\Delta S^\circ(T))}{dT} = \frac{\Delta C_{p,m}^\circ}{T}$$

Speciaal geval:

$$\Delta C_{p,m}^\circ \approx 0$$

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

Algemeen

$$\Delta C_{p,m}^\circ \neq 0$$

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