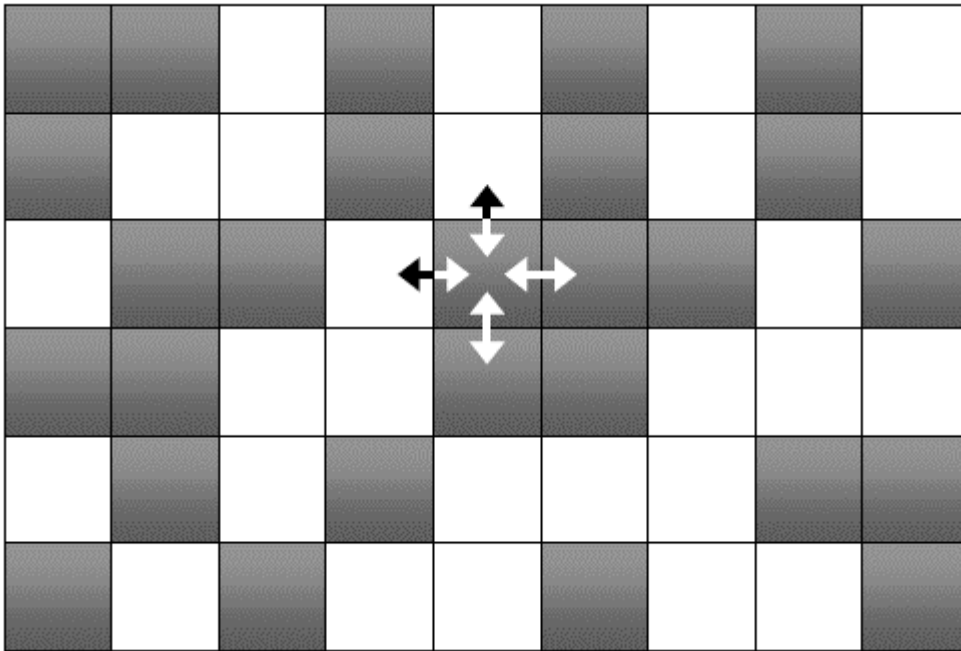


# chemisch evenwicht

## *Activiteit van opgeloste stoffen*



### Roostermodel 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 gasen 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:

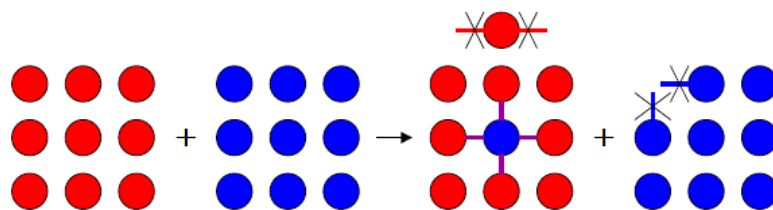
$$m_{AB} = \frac{zN_A N_B}{N}$$

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*  $\chi_{AB}$  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 roostermodel:  $k_B T \chi_{AB}$  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:

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

# chemisch evenwicht

## *Activiteit van opgeloste stoffen*

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

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

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):

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

# Chemisch evenwicht

## *Activiteit van opgeloste stoffen*

thermodynamische beschrijving

grootheid	chemische potentiaal
$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}$	$\mu_B = \underbrace{\mu_B^* + RT \ln \frac{K_B}{p_B^*}}_{\mu_{(x)B}^0} + RT \ln x_B$
$m_B = \frac{n_B}{W_A} \cong \frac{x_B}{M_A}$	$\mu_B = \underbrace{\mu_{(x)B}^0 + RT \ln M_A}_{\mu_{(m)B}^0} + RT \ln m_B$
$[B] = \frac{n_B}{V} \cong \frac{\rho_A x_B}{M_A}$	$\mu_B = \underbrace{\mu_{(x)B}^0 + RT \ln \frac{M_A}{\rho_A}}_{\mu_{(c)B}^0} + RT \ln [B]$



# chemisch evenwicht

## *reacties in de vloeibare fase*

### EVENWICHTSVERGELIJKING

opgeloste stoffen

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

evenwichtsvergelijking

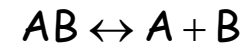
$$Q_c = \frac{\prod_P [P]^{\nu_P}}{\prod_R [R]^{\nu_R}} = K_c^{\circ}$$

$K_c^{\circ}$  laat zich rechtstreeks uit getabelleerde thermodynamische data bepalen

### MASSABALANS

Vorderingsgraad per volume-eenheid  $\xi$

$$\begin{aligned} [R] &= [R]_0 - \nu_R \xi \\ [P] &= \nu_P \xi \end{aligned}$$

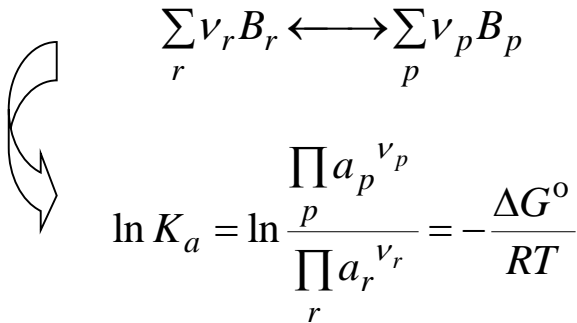


VG	AB	A	B
0	$[AB]_0$	0	0
$\xi$	$[AB]_0 - \xi$	$\xi$	$\xi$



# chemisch evenwicht

## *invloed van temperatuur*



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

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

### 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↑

evenwicht naar producten

T↑

evenwicht naar reagentia

T↓

evenwicht naar reagentia

T↓

evenwicht naar producten



**Principe van Le Châtelier**

# chemisch evenwicht

## *temperatuur en reacties in ideale gasmengsels*

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

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

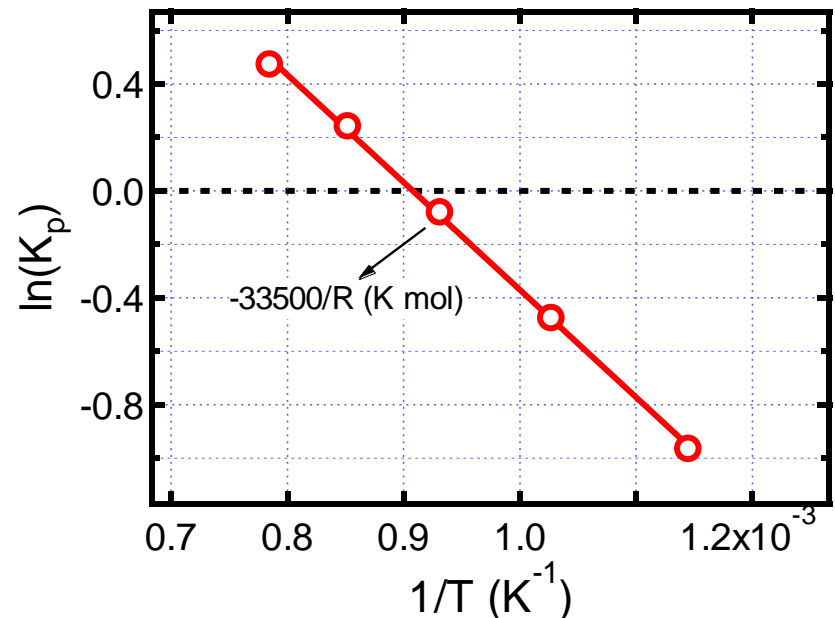
$$K_c = \frac{K_p}{(RT)^{\Delta \nu}} \Rightarrow \frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{d \ln K_p}{dT} - \frac{\Delta \nu}{T}$$

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



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

het water gas evenwicht bij 1 atm



# chemisch evenwicht

## *invloed van druk*

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

$$K_x = \frac{K_p}{(p_{tot})^{\Delta \nu}}$$

↓

$$\left( \frac{\partial \ln K_x}{\partial p} \right)_T = -\frac{\Delta \nu}{p}$$

### invloed van drukverandering

$$\Delta \nu > 0$$

$$\Delta \nu < 0$$

$$(\partial \ln K_x / \partial p)_T < 0$$

$$(\partial \ln K_x / \partial p)_T > 0$$

p↑

evenwicht naar reagentia

p↑

evenwicht naar producten

p↓

evenwicht naar producten

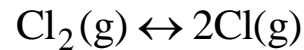
p↓

evenwicht naar reagentia

**Principe van Le Châtelier**

# chemisch evenwicht

## *dissociatie in gasmengsels*



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

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

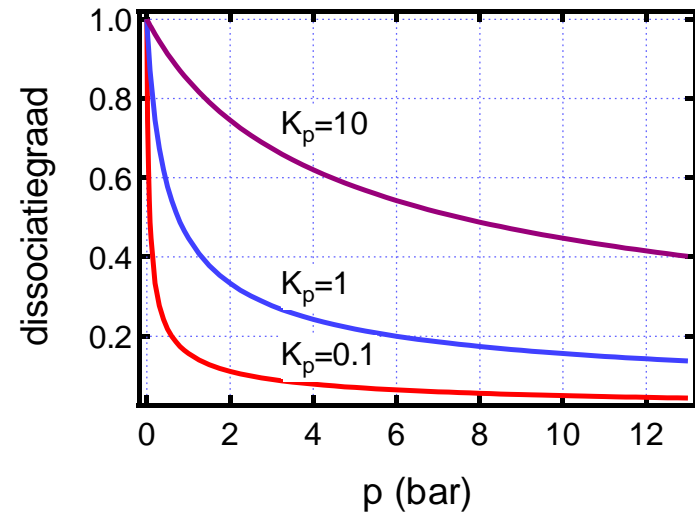
**dissociatiegraad  $\alpha$**

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

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

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

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



# chemisch evenwicht

## *invloed van verdunning*

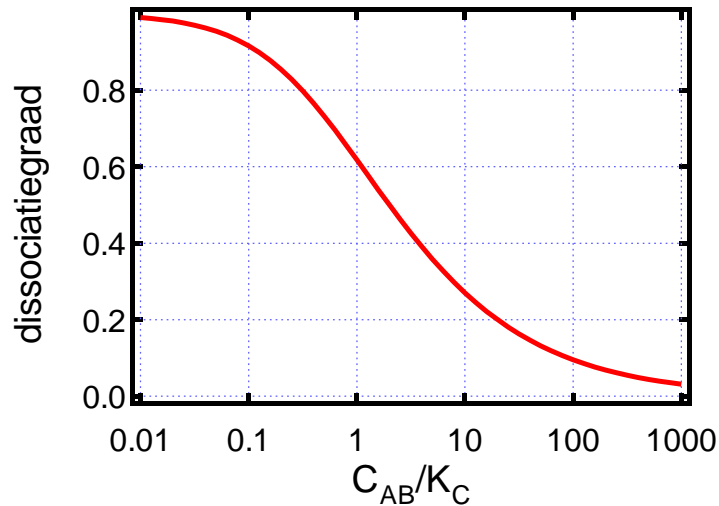


**dissociatiegraad  $\alpha$**

$$c_{AB} = (1 - \alpha)c_{AB}(0) \quad c_A = c_B = \alpha c_{AB}$$



$$K_c = \frac{c_A c_B}{c_{AB}} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} c_{AB}$$



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

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

voorbeeld: zwakke zuren & basen