

Fasenevenwicht bij zuivere stoffen

oefeningen

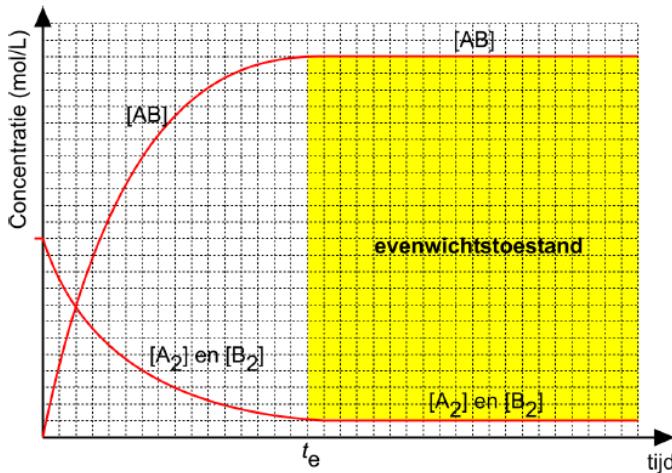
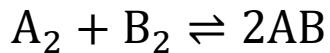
Bepaal het standaard kookpunt en de dampdruk bij 298 K van onderstaande oplosmiddelen. Zoek de chemische formule en structuur van de moleculen op.

	$\Delta_f^{\text{o}}H_l$ (kJ/mol)	S_l^{o} (kJ/K · mol)	$\Delta_f^{\text{o}}H_g$ (kJ/mol)	S_g^{o} (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
koolstofftetrachloride	-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

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

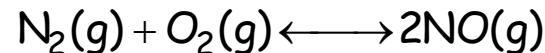
$$r_a = k_a[AB]^2$$

REDENERING SLECHTS BEPERKT GELDIG

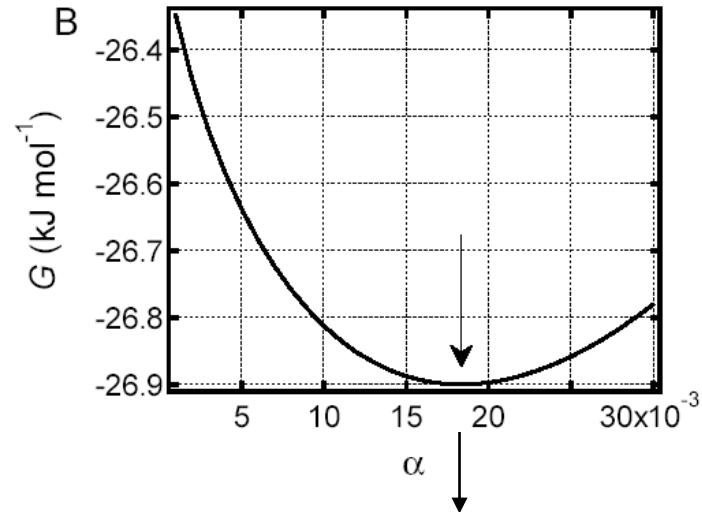
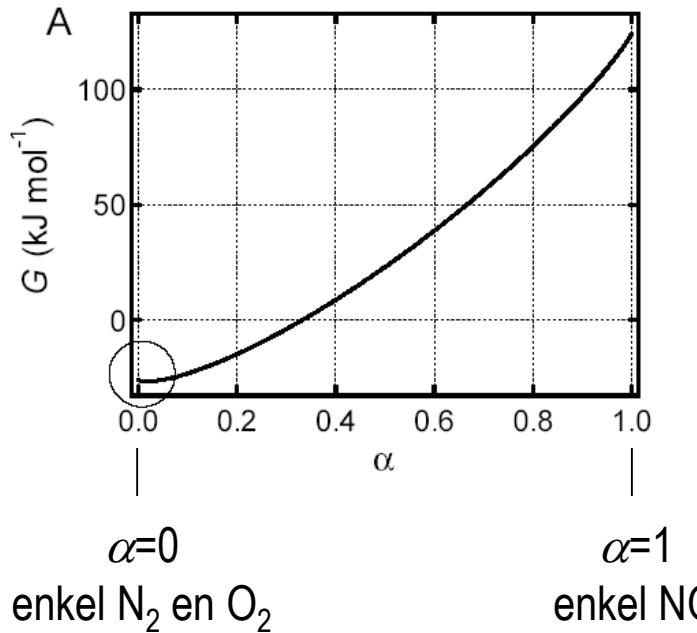


chemisch evenwicht

vorming van NO



$$G(\alpha) = (1 - \alpha)\mu_{N_2} + (1 - \alpha)\mu_{O_2} + 2\alpha\mu_{NO}$$



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

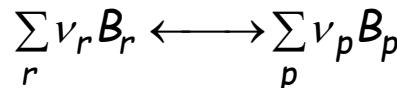
$$\Delta_r G > 0$$

reactie spontaan in
achterwaartse zin



chemisch evenwicht

formele behandeling - evenwichtsvergelijking



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

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

✓ activiteit



evenwichtsvoorwaarde

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

$$\Delta G^\circ = \sum_p \nu_p \mu_p^0 - \sum_r \nu_r \mu_r^0$$

veralgemeende evenwichtsconstante

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

- superscript \circ duidt op directe link met DG°
- subscript a duidt op gekozen activiteitsmodel

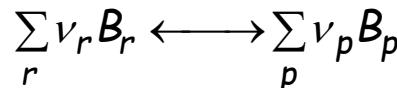
evenwichtsvergelijking

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



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 \circ duidt op directe link met DG°
- 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



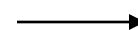
chemisch evenwicht

reacties in gasmengsels – ideale gassen

Evenwicht bij ideale gassen

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln p_i$$

$$Q_p = \frac{\prod_p p_p^{v_p}}{\prod_r p_r^{v_r}} = K_p^o$$



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

Alternatieve formulering: molfractiemodel $\longrightarrow x_A = p_A / p$

$$Q_x = \frac{\prod_p x_p^{v_p}}{\prod_r x_r^{v_r}} = K_p^o \left(\frac{p^o}{p} \right)^{\Delta v} = K_x \longrightarrow K_x: \text{niet direct gekoppeld aan standaardtoestand}$$



chemisch evenwicht

reacties in gasmengsels – massabalans

Omvormingsgraad α

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

$$\begin{aligned}n_R &= n_{R,0} - \alpha n_0 v_R \\n_P &= \alpha n_0 v_P\end{aligned}$$

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

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

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