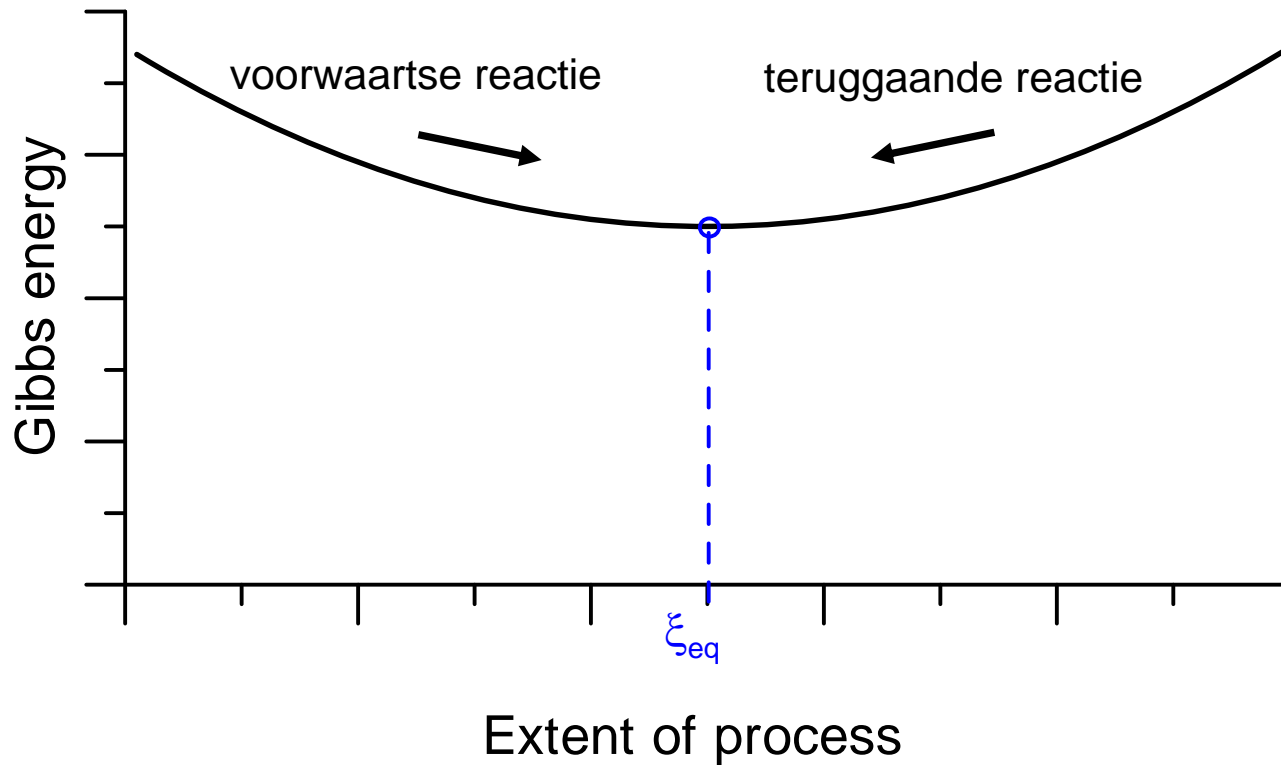


Inleiding Evenwichten

Chemisch evenwicht

Evenwicht bij een Gibbs energieminimum

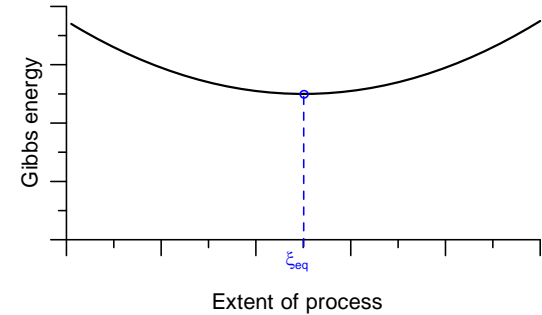


Gibbs reactie-energie

$$\text{Gibbs energie } G = \sum_j n_j \mu_j$$

$$\text{Reactievoortgangsparameter } n_j = n_j^0 + \nu_j \xi$$

$$\text{Helling van Gibbs energie } \frac{\partial G}{\partial \xi} = \sum_j \nu_j \mu_j \equiv \Delta_r G$$



Vergelijk met

- Gibbs energie-verschil $\Delta G = G_B - G_A = \sum_j \beta_j \mu_{j,B} - \sum_j \alpha_j \mu_{j,A}$
- Gibbs vormings-energie $\Delta_f G^\ominus = \Delta_r G^\ominus$ voor "reactie"

Gibbs reactie-energie

Form	$\Delta_{f,298}G^\ominus$ (kJ/mol)	S_{298}^\ominus (J/(K mol))
N ₂	0	191.6
H ₂	0	130.7
NH ₃	-16.4	192.8
H ₂ O	-228.6	188.8

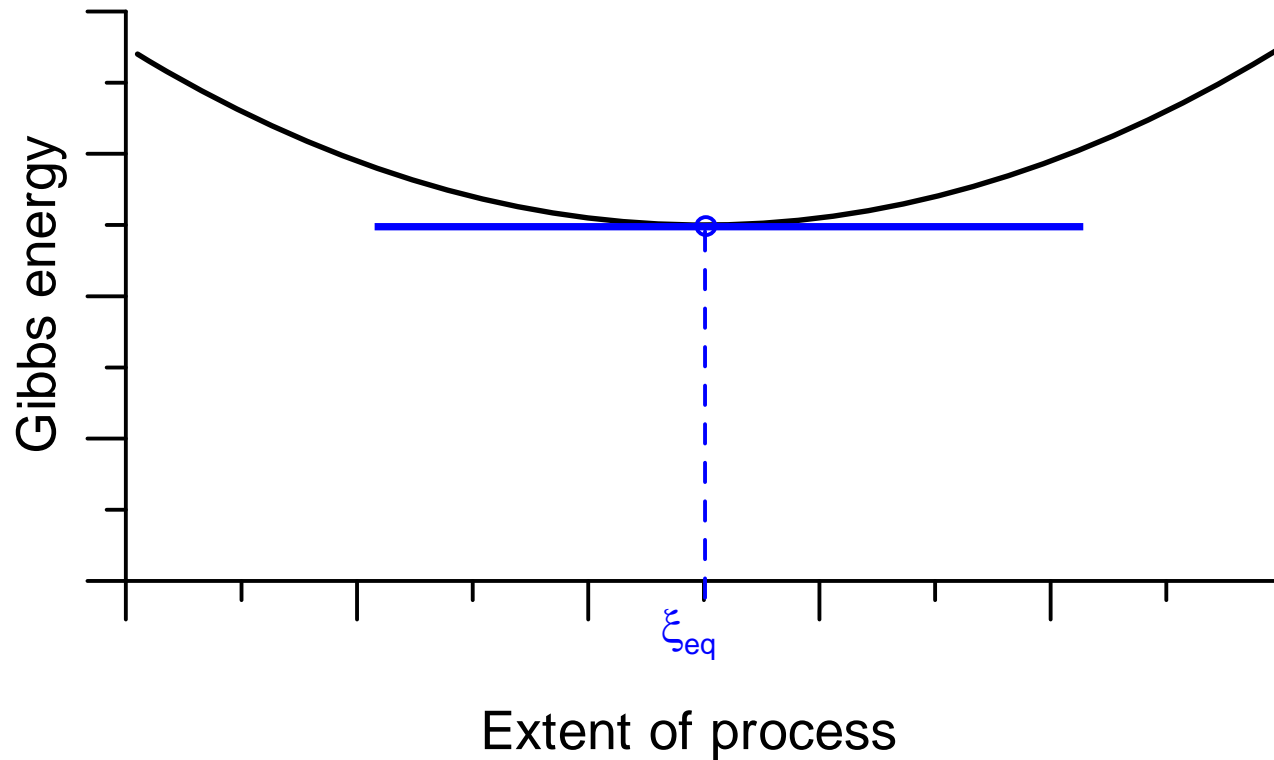
Voorbeeld: ammonia synthese: $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \leftrightarrow 2 \text{NH}_3$

Bij 298 K:

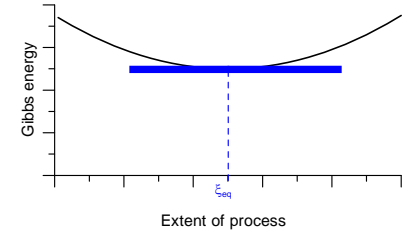
en bij 323 K:

Chemisch evenwicht

Evenwichtsvoorwaarde: $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{\text{eq}} = 0$ en $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right)_{\text{eq}} < 0$



Gassen



Evenwichtsvoorwaarde geeft $\frac{\partial G}{\partial \xi} = \Delta_r G = 0$

Voor een verdund gas mengsel $\mu_j = \mu_j^\ominus + RT \ln \frac{p_j}{p^\ominus}$

invullen geeft $\Delta_r G = \sum_j \nu_j \mu_j^\ominus + RT \sum_j \nu_j \ln \frac{p_j}{p^\ominus} = 0$

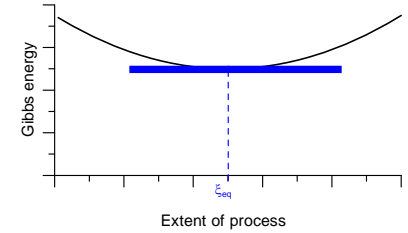
hieruit volgt voor de “thermodynamische evenwichtsconstante”

$$\prod_j \left(\frac{p_j}{p^\ominus} \right)^{\nu_j} = K = e^{-\Delta_r G^\ominus / (RT)}$$

Hangt niet af van druk
wel van temperatuur

Gassen

Voorbeeld: ammonia synthese: $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \leftrightarrow 2 \text{NH}_3$



Evenwichtsconstante $K = \frac{x_{\text{NH}_3}^2}{x_{\text{N}_2} x_{\text{H}_2}^3}$ voor $p = p^\ominus$

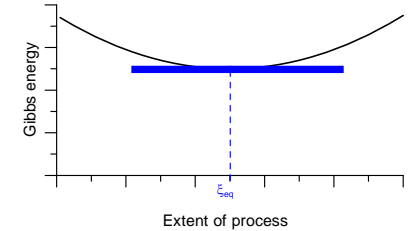
voor 298 K:

en voor 323 K:

Let op: volume verandert !

Gassen

Voorbeeld: ammonia synthese: $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \leftrightarrow 2 \text{NH}_3$



Met andere druk $p \neq p^\ominus$ is de evenwichtsconstante

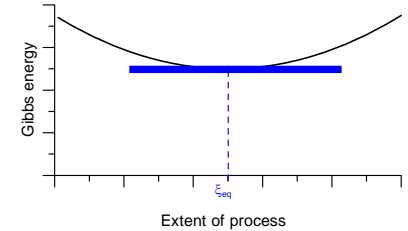
$$K = \frac{\left(\frac{p_{\text{NH}_3}}{p^\ominus}\right)^2}{\left(\frac{p_{\text{N}_2}}{p^\ominus}\right)\left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p^\ominus}\right)^3} = \left(\frac{p}{p^\ominus}\right)^{-2} \frac{\left(\frac{p_{\text{NH}_3}}{p}\right)^2}{\left(\frac{p_{\text{N}_2}}{p}\right)\left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p}\right)^3} = \left(\frac{p}{p^\ominus}\right)^{-2} \frac{x_{\text{NH}_3}^2}{x_{\text{N}_2} x_{\text{H}_2}^3}$$

Drukafhankelijkheid

Principe van Le Chatelier:

een systeem dat uit evenwicht verstoord wordt reageert zodanig dat het evenwicht hersteld wordt.

Oplossingen



Evenwichtsvoorwaarde $\Delta_r G = 0$

Voor een verdunde oplossing $\mu_j = \mu_j^\ominus + RT \ln a_j \approx \mu_j^\ominus + RT \ln x_j$

invullen geeft $\Delta_r G = \sum_j \nu_j \mu_j^\ominus + RT \sum_j \nu_j \ln a_j = 0$

“activiteit”

$$\lim_{x \rightarrow 0} a_j = x_j$$

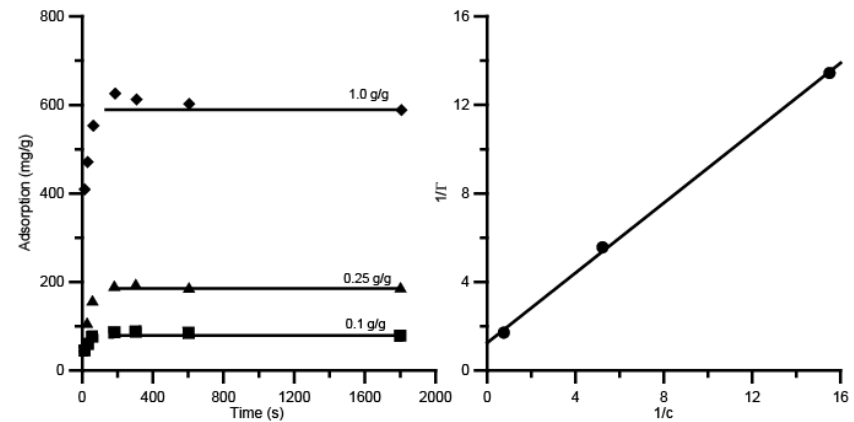
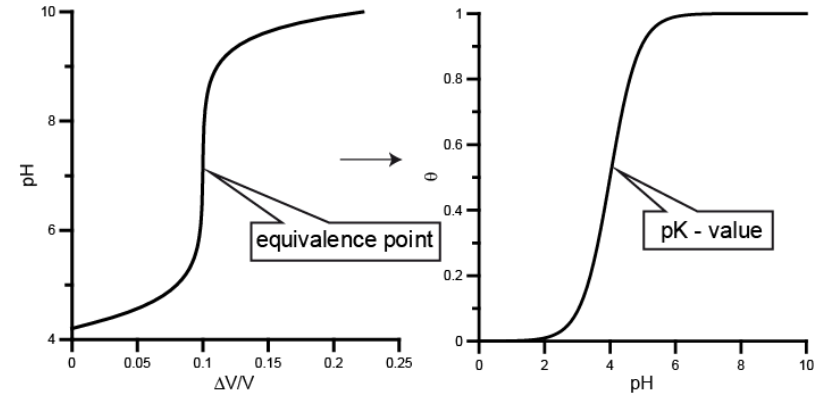
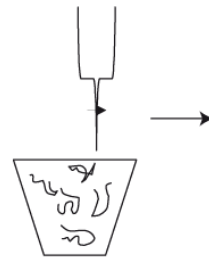
hieruit volgt voor de evenwichtsconstante

$$\prod_j a_j^{\nu_j} = K = e^{-\Delta_r G^\ominus / (RT)}$$

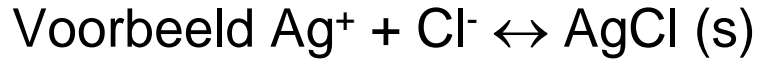
Oplossingen

Voorbeelden

- Oplosbaarheidsproducten
- Bindings-isothermen
 - titratiecurves
- Adsorptie-isothermen
- Partitionering
- Associatie-evenwichten

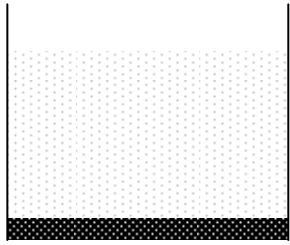


Oplosbaarheidsproduct



Evenwichtsconstante

$$K = \frac{a(\text{Ag}^+)a(\text{Cl}^-)}{a(\text{AgCl})} \approx x_{\text{Ag}^+} x_{\text{Cl}^-} = x^2$$



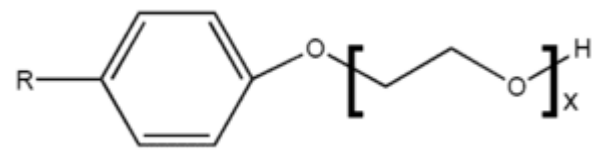
“solubility”

$$s = \sqrt{K_{sp}} =$$

Compound	Formula	K_{sp}
Radium iodate	$\text{Ra}(\text{IO}_3)_2$	$1.16 \cdot 10^{-9}$
Radium sulfate	RaSO_4	$3.66 \cdot 10^{-11}$
Rubidium perchlorate	RbClO_4	$3.00 \cdot 10^{-3}$
Scandium fluoride	ScF_3	$5.81 \cdot 10^{-24}$
Scandium hydroxide	$\text{Sc}(\text{OH})_3$	$2.22 \cdot 10^{-31}$
Silver(I) acetate	AgCH_3COO	$1.94 \cdot 10^{-3}$
Silver(I) arsenate	Ag_3AsO_4	$1.03 \cdot 10^{-22}$
Silver(I) bromate	AgBrO_3	$5.38 \cdot 10^{-5}$
Silver(I) bromide	AgBr	$5.35 \cdot 10^{-13}$
Silver(I) carbonate	Ag_2CO_3	$8.46 \cdot 10^{-12}$
Silver(I) chloride	AgCl	$1.77 \cdot 10^{-10}$
Silver(I) chromate	Ag_2CrO_4	$1.12 \cdot 10^{-12}$

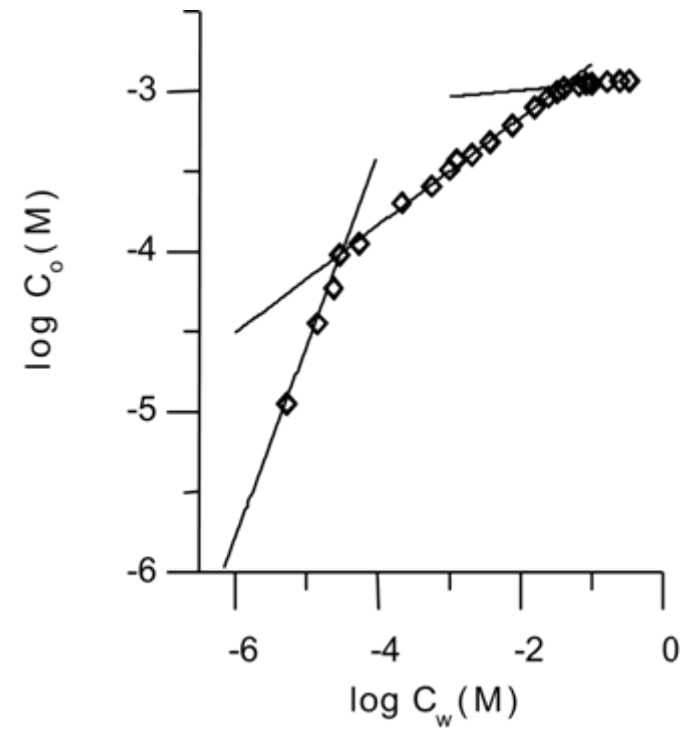
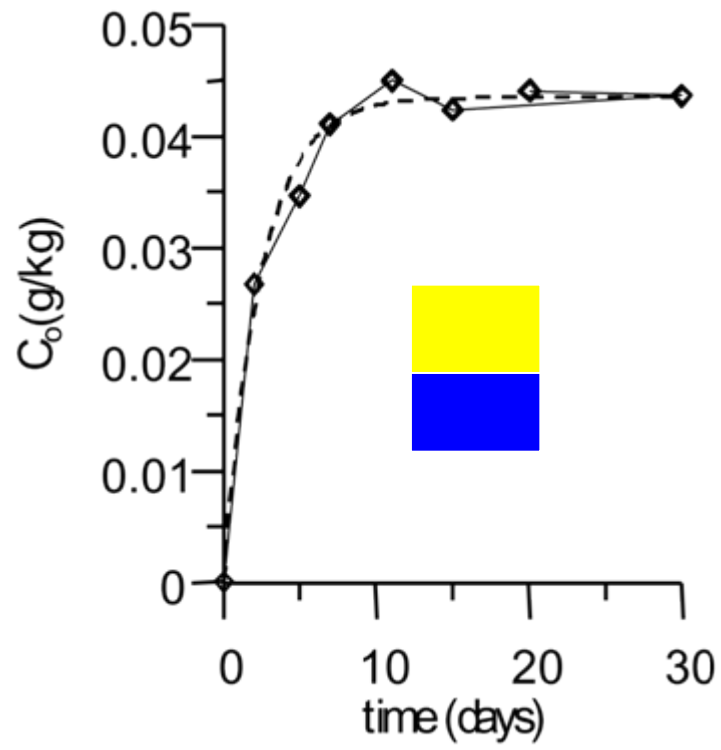
Partitioneringsevenwicht

Voorbeeld: Triton X100 in water/paraffine



Triton X-100. R = 1,1,3,3-tetramethylbutyl

$$K_{w/o} = \frac{X_{TX100,w}}{X_{TX100,o}} \approx 1.2$$



Evenwichtsconstante: temperatuureffect

Evenwichtsconstante

$$\ln K = -\frac{\Delta_r G^\ominus}{RT}$$

Gibbs – Helmholtz relatie

$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T\Delta_r S^\ominus$$

Van 't Hof relatie

$$\ln K = -\frac{\Delta_r H^\ominus}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta_r S^\ominus}{R}$$



J. H. van 't Hoff (1852 – 1911)

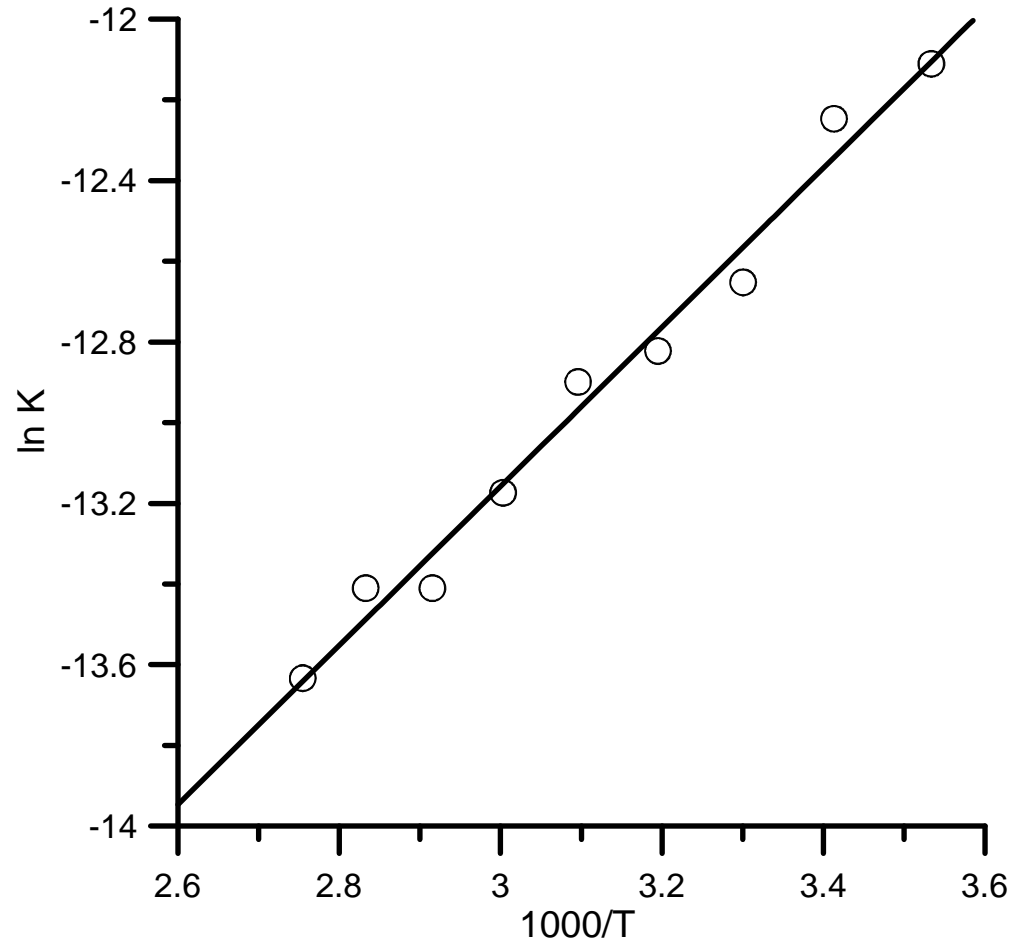
Evenwichtsconstante: temperatuureffect

Voorbeeld: oplosbaarheidsproduct $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Uit grafiek

- helling: 1970 K
- y-asafsnijding: -19.1

Daarmee

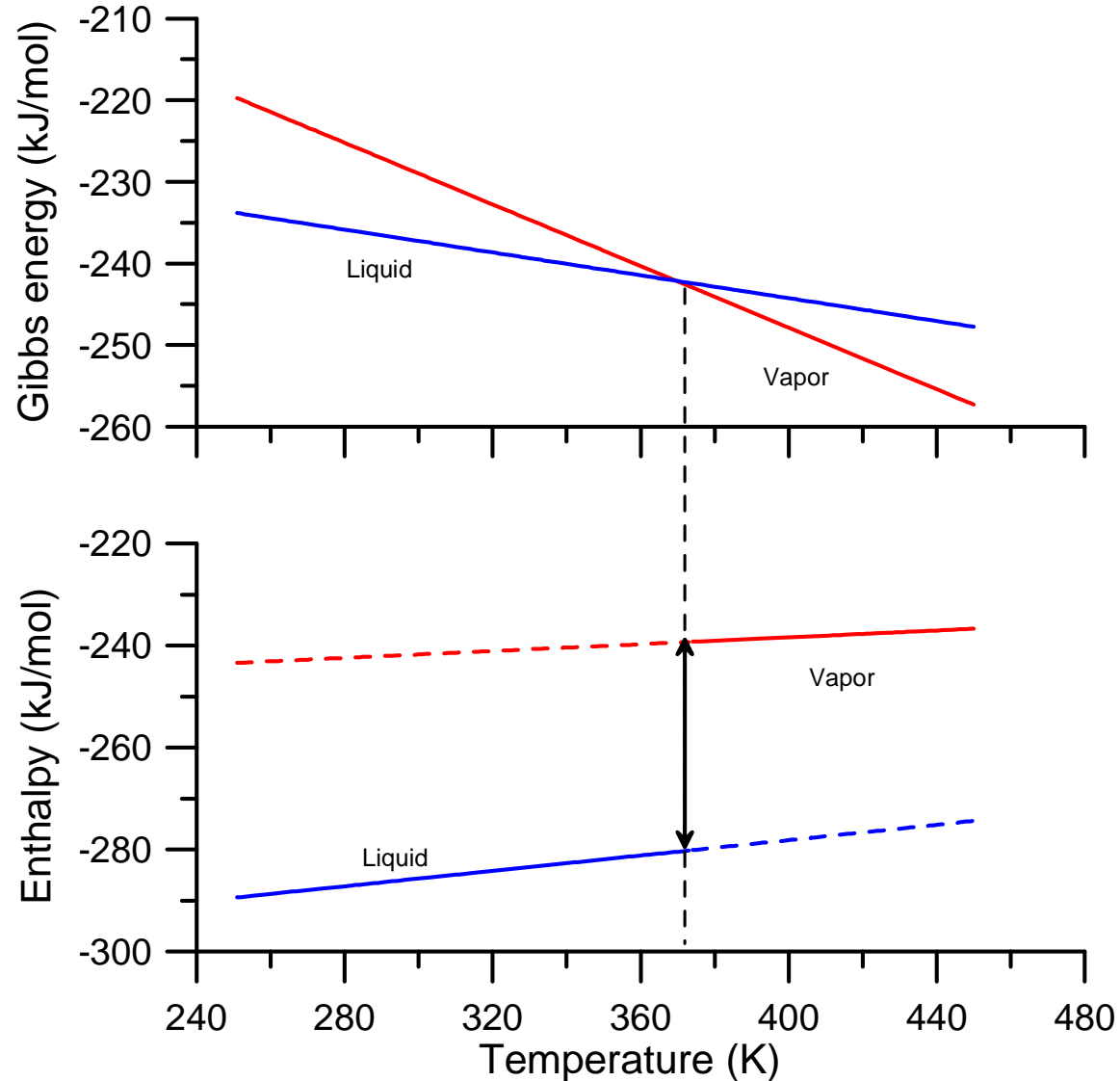


Fasenevenwichten

Voorbeeld: water

Sprong in:

- Molair volume
 - $V_m(l) \approx 18 \text{ cm}^3$
 - $V_m(g) \approx 25 \text{ dm}^3$
- Enthalpie
- Entropie
- NIET Gibbs energie



Sprongwaarden

Gibbs energie gelijk $G_v(T_{\text{vap}}, p_{\text{vap}}) = G_l(T_{\text{vap}}, p_{\text{vap}})$

Gibbs-Helmholtz relatie $H_v - T_{\text{vap}} S_v = H_l - T_{\text{vap}} S_l$

Reorganiseren $\Delta_{\text{vap}} H^\ominus = T_{\text{vap}} \Delta_{\text{vap}} S^\ominus$

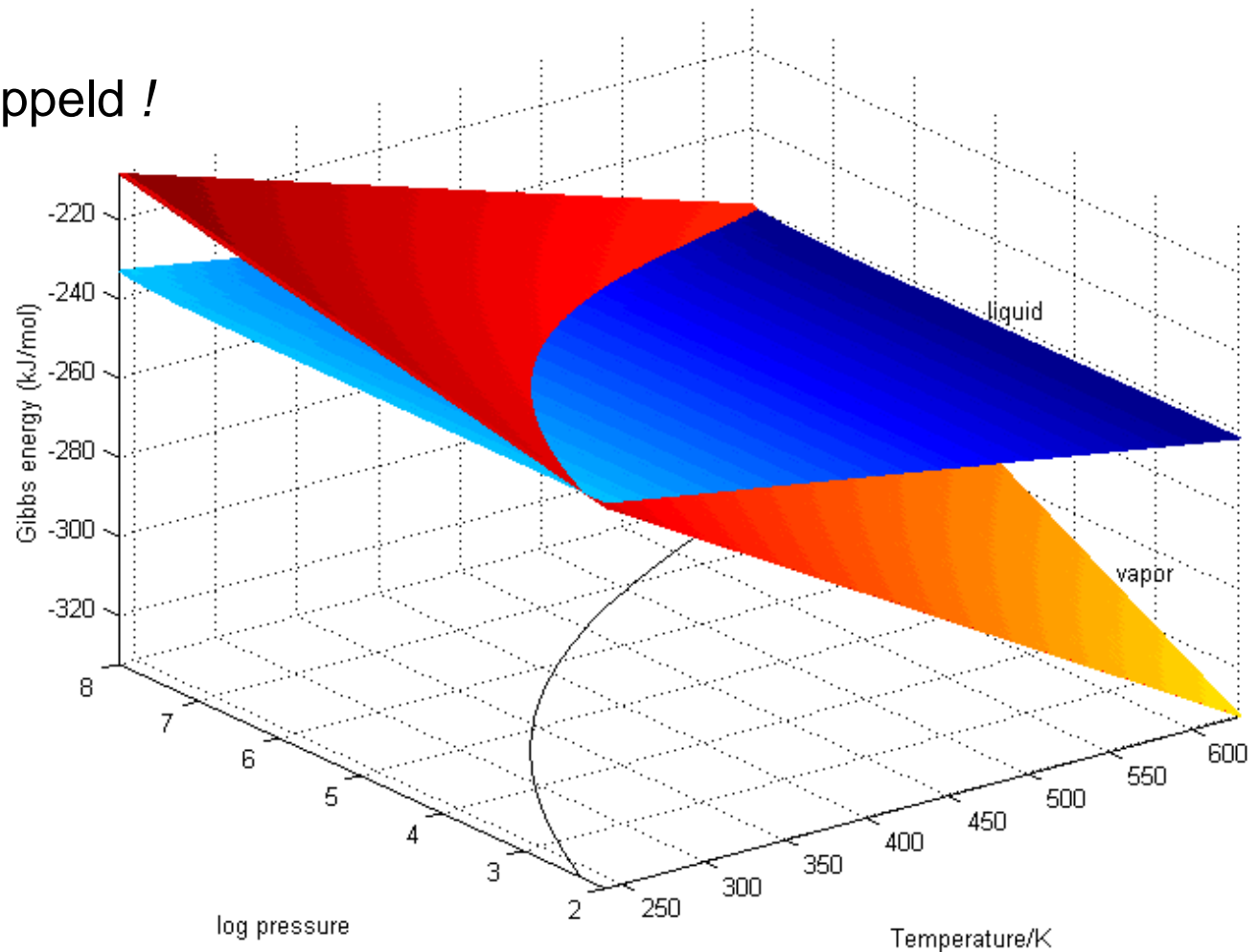
Regel van Trouton: $\Delta_{\text{vap}} S^\ominus \approx 85 \text{ J}/(\text{K mol})$

component	$\Delta_{\text{vap}} H^\ominus$ kJ/mol	T_{vap}^\ominus (°C)	$\Delta_{\text{vap}} S^\ominus$ J/ (K mol)
water	40.7	100.0	109.1
methane	8.18	-161.5	73.2
ethanol	35.2	65.0	104.1
benzene	87.2	80.1	87.2
CS ₂	26.7	46.3	83.7

Fasenlijnen

Vloeistof-damp evenwicht

- p en T gekoppeld !



Fasenlijnen

Punt op fasenlijn

$$G_V(T_{\text{vap}}, p_{\text{vap}}) = G_I(T_{\text{vap}}, p_{\text{vap}})$$

Verschuiving LANGS fasenlijn

$$G_V(T_{\text{vap}} + dT, p_{\text{vap}} + dp) = G_I(T_{\text{vap}} + dT, p_{\text{vap}} + dp)$$

Expanderen

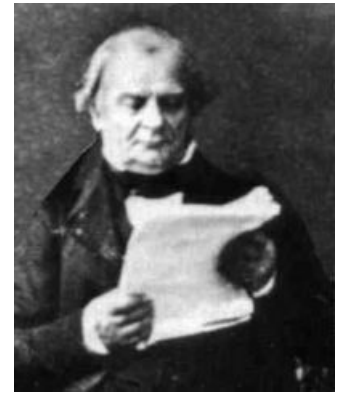
$$\cancel{G_V(T_{\text{vap}}, p_{\text{vap}})} - S_V^\ominus dT + V_{m,V} dp = \cancel{G_I(T_{\text{vap}}, p_{\text{vap}})} - S_I^\ominus dT + V_{m,I} dp$$

Reorganiseren: Vergelijking van Clapeyron

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} S^\ominus}{\Delta_{\text{vap}} V}$$

GH-relatie

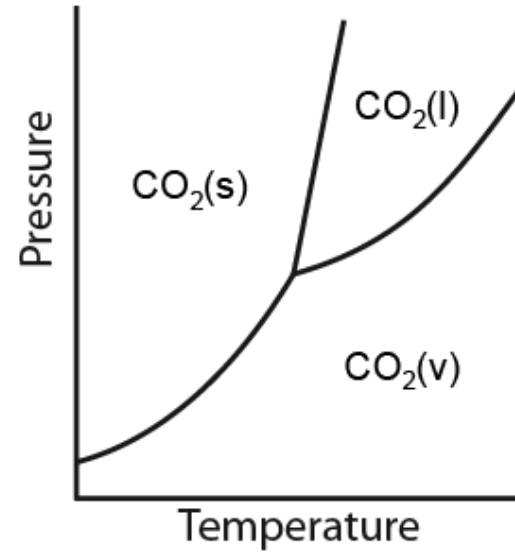
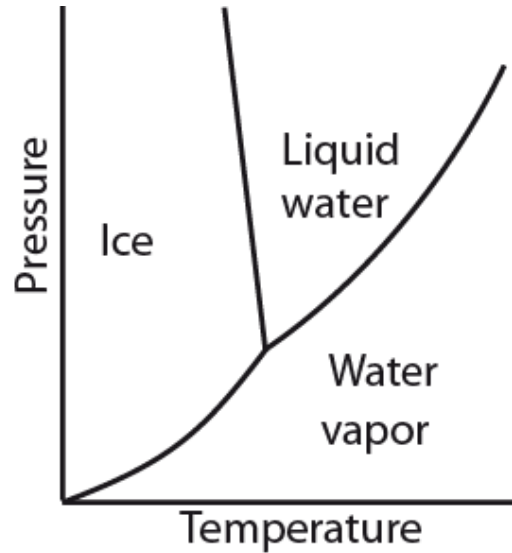
$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H^\ominus}{T_{\text{vap}} \Delta_{\text{vap}} V}$$



Benoît Clapeyron
(1799 – 1864)

Faselijnen

Voorbeeld: water en CO₂



Fasenlijnen

Clapeyron vergelijking
$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H^\ominus}{T_{\text{vap}} \Delta_{\text{vap}} V}$$

Voor gassen
$$\Delta_{\text{vap}} V = V_{m,v} - V_{m,l} \approx V_{m,v} \approx \frac{RT_{\text{vap}}}{p_{\text{vap}}}$$

waarmee
$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H^\ominus p_{\text{vap}}}{RT_{\text{vap}}^2}$$

Vergelijking van Clausius-Clapeyron
$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H^\ominus}{RT_{\text{vap}}^2}$$

in de praktijk
$$\ln \frac{p}{p_{\text{ref}}} = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{ref}}} \right)$$

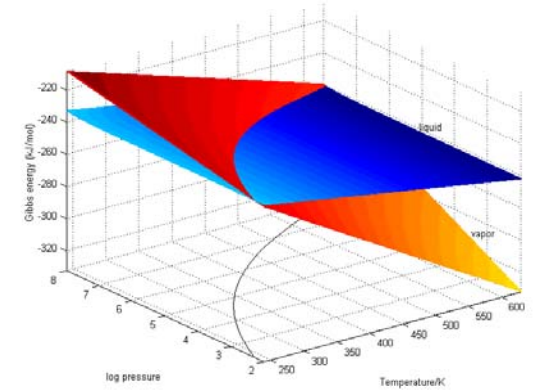
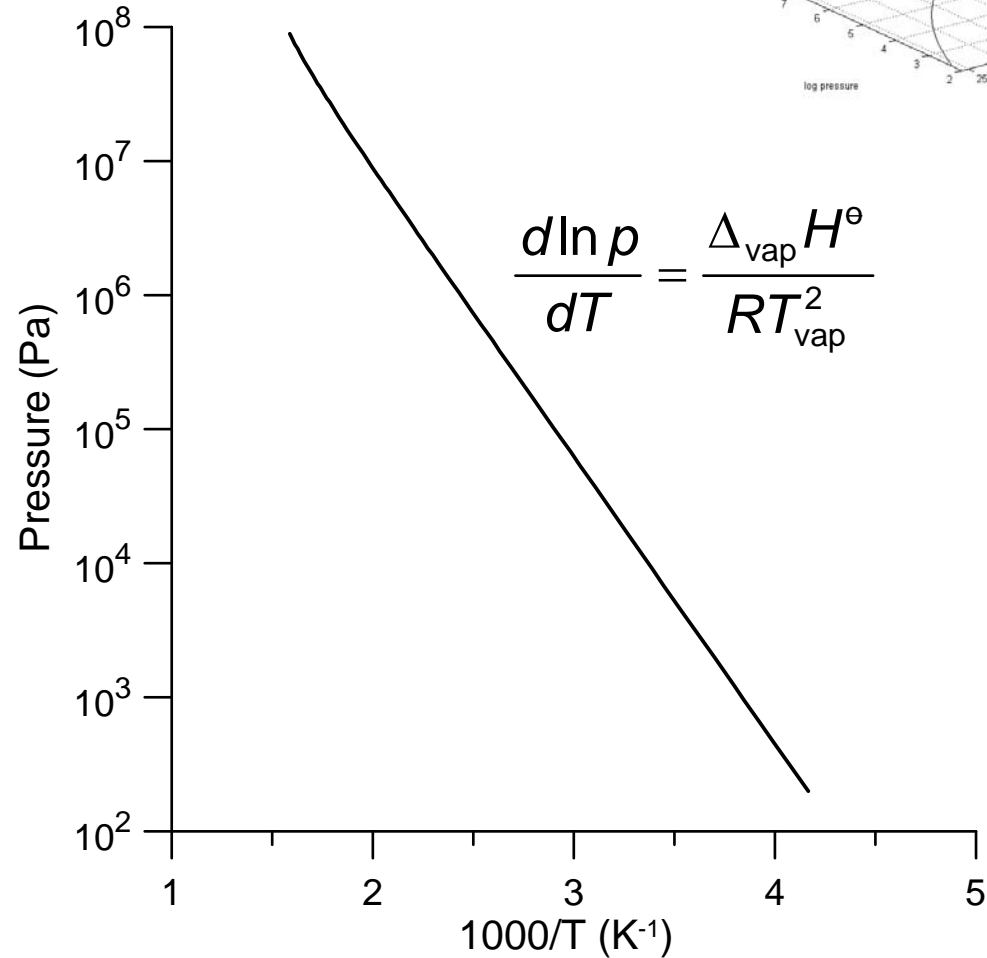


Rudolf Clausius
(1822 – 1888)

Fasenlijnen

Clausius-Clapeyron vergelijking

voorbeeld: water



Molair volume bij fasenovergang

Volumesprong, bijvoorbeeld $V_{m,l} \rightarrow V_{m,v}$: factor 1000 !

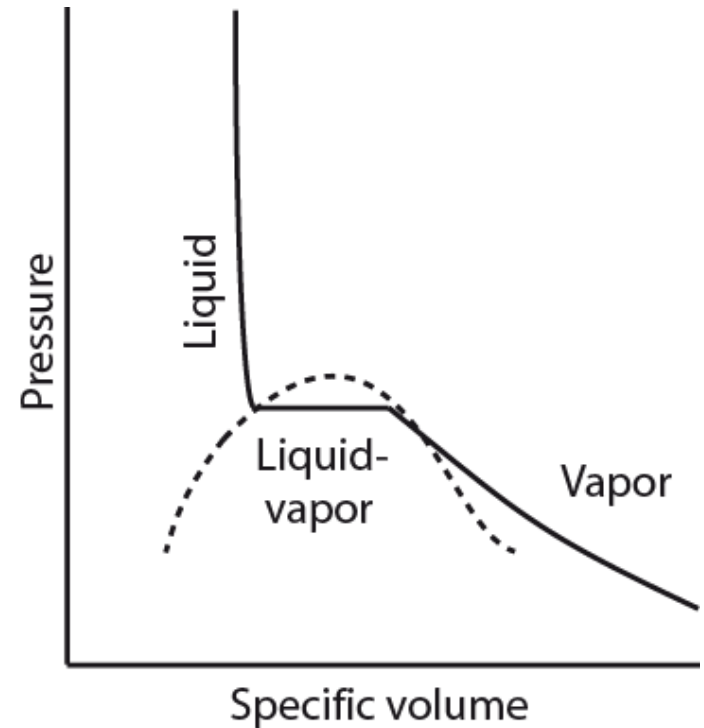
p en T gekoppeld: V vrij te kiezen tijdens fasenovergang!

Kies een volume V tussen $V_{m,l}$ en $V_{m,v}$

$$\begin{cases} 1 & = & x_l + x_v \\ V & = & x_l V_{m,l} + x_v V_{m,v} \end{cases}$$

oplossing

$$x_l = \frac{V - V_{m,v}}{V_{m,l} - V_{m,v}}$$



Vraag: hoe zit dat met chemische evenwichten?