

8. Chemisch evenwicht

1. Aflopende reactie

In principe blijft een chemische reactie doorgaan tot één van de uitgangsstoffen (of alle uitgangsstoffen) opgebruikt is (zijn).

De reactie $A + B \rightarrow C + D$ zal stilvallen als alle A en/of B omgezet is in C en D.

Dergelijke reacties noemt men **aflopende reacties**.

Bij samenvoegen van C en D treedt er geen reactie op.

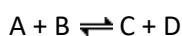
Sommige reacties verlopen extreem snel, soms zelfs explosief.

2. Chemisch evenwicht

Heel wat chemische reacties lijken tot stilstand te komen zelfs voor één of alle uitgangsstoffen opgebruikt zijn.

Bovendien leidt in die gevallen het samenvoegen van C en D (in de plaats van A en B) tot dezelfde situatie.

Deze reacties noemen we **evenwichtsreacties**. Ze worden als volgt voorgesteld, met een dubbele pijl:



De reactie kan in beide richtingen gebeuren:

- | | | |
|---|------------|---------------------------|
| 1 | voorwaarts | $A + B \rightarrow C + D$ |
| 2 | omgekeerd | $C + D \rightarrow A + B$ |

In het begin van deze reactie, als we A en B samenvoegen, zijn de concentraties van A en B maximaal. Op dat ogenblik is de snelheid van de voorwaartse reactie ook maximaal. De reactiesnelheid is immers recht evenredig met de concentratie(s) van de uitgangsstoffen. Vermits er op dat ogenblik nog geen C en D gevormd is, is de reactiesnelheid van de omgekeerde reactie gelijk aan nul.

Naarmate A en B reageren zullen de concentraties van deze componenten dalen. Ook de snelheid van de voorwaartse reactie zal dus afnemen. Tegelijkertijd ontstaat er meer en meer C en D, waardoor de concentraties van C en D stijgen. Daardoor zal ook de snelheid van de omgekeerde reactie stijgen.

Dit leidt onvermijdelijk tot de situatie dat, op een bepaald ogenblik, de snelheden van de voorwaartse en van de omgekeerde reactie aan elkaar gelijk worden. Vanaf dat ogenblik zullen de concentraties van A, B, C en D constant blijven: **chemisch evenwicht**.

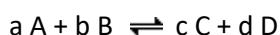
3. Ligging van het evenwicht

Bij sommige evenwichtsreacties wordt de evenwichtstoestand bereikt als slechts een kleine fractie van de uitgangsstoffen omgezet is in reactieproducten. We zeggen dan dat het evenwicht links ligt. Een reactie die niet doorgaat kan beschouwd worden als een evenwichtsreactie waarvan het evenwicht helemaal links ligt.

Bij andere evenwichtsreacties wordt de evenwichtstoestand bereikt als de uitgangsstoffen bijna volledig omgezet zijn in reactieproducten. We zeggen dan dat het evenwicht rechts ligt. Een aflopende reactie kan beschouwd worden als een evenwichtsreactie waarvan het evenwicht helemaal rechts ligt.

4. Reactiequotiënt Q

De voortgang of progressie van een chemische reactie kan uitgedrukt worden via het reactiequotiënt Q .



$$Q = \frac{[C]^c \times [D]^d}{[A]^a \times [B]^b}$$

Helemaal bij het begin van de reactie, op het ogenblik dat we A en B samenvoegen, zijn de concentraties van A en B maximaal en de concentraties van C en D zijn dan gelijk aan nul (er is op dat ogenblik nog geen C en D gevormd). Bij het begin van de reactie is het reactiequotiënt dus gelijk aan nul: $Q = 0$.

Naarmate de reactie vordert zullen de concentraties van A en B dalen en de concentraties van C en D stijgen. Het reactiequotiënt Q zal stijgen.

Als de reactie volledig afgelopen is, zijn de concentraties van A en/of B gelijk aan nul (er is geen A en/of B meer over) en dan zijn de concentraties van C en/of D maximaal. Als de reactie volledig afgelopen is, is het reactiequotiënt oneindig groot.

Het reactiequotiënt Q is dus een getal (tussen 0 en oneindig) dat uitdrukt in hoeverre een chemische reactie afgelopen is. Reactie met $Q = 0$ gaan gewoon niet door. Reacties met een zeer grote Q zijn aflopende reacties.

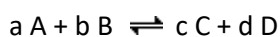
Een evenwichtsreactie gaat door tot Q een zekere waarde bereikt, typisch voor de reactie. Van zodra Q deze waarde bereikt, lijkt de reactie tot stilstand te komen: de concentraties van alle reactiecomponenten (uitgangsstoffen en reactieproducten) blijven constant. Deze toestand noemen we de evenwichtstoestand.

Reactiequotiënt Q

- Geeft de progressie van een chemische reactie weer.
- Een waarde tussen 0 (geen reactie) en oneindig (reactie volledig afgelopen)

5. Evenwichtsconstante K

De progressie van een chemische reactie wordt uitgedrukt door het reactiequotiënt Q .



$$Q = \frac{[C]^c \times [D]^d}{[A]^a \times [B]^b}$$

Een evenwichtsreactie gaat door tot Q een bepaalde waarde bereikt (typisch voor die reactie). Die waarde noemen we de evenwichtsconstante K van de reactie.

$$K = Q_{\text{ev}} = \frac{[C]_{\text{ev}}^c \times [D]_{\text{ev}}^d}{[A]_{\text{ev}}^a \times [B]_{\text{ev}}^b}$$

Als de evenwichtsconstante K van een evenwichtsreactie klein is, dan ligt de evenwichtstoestand links. In deze evenwichtstoestand is er nog veel van de uitgangsstoffen A en B aanwezig, terwijl er slechts kleine hoeveelheden C en D aanwezig zijn. Als K zeer klein is (bijna nul) gaat de reactie niet door (de evenwichtsconcentraties van A en B zijn praktisch gelijk aan de beginconcentraties, de evenwichtsconcentraties van C en D zijn praktisch gelijk aan nul).

Als de evenwichtsconstante K van een evenwichtsreactie groot is, dan ligt de evenwichtstoestand rechts. In deze evenwichtstoestand is er zijn er slechts kleine hoeveelheden van de uitgangsstoffen A en/of B aanwezig, terwijl er grote hoeveelheden C en D aanwezig zijn. Als K zeer groot is (bijna oneindig) is de reactie quasi aflopend (de evenwichtsconcentraties van A en/of B zijn praktisch gelijk nul, de evenwichtsconcentraties van C en D zijn maximaal).

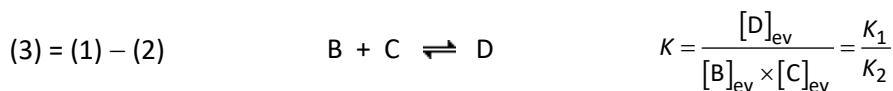
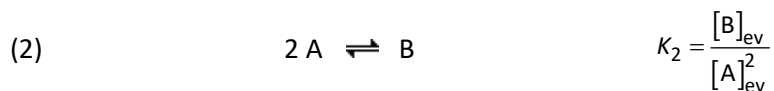
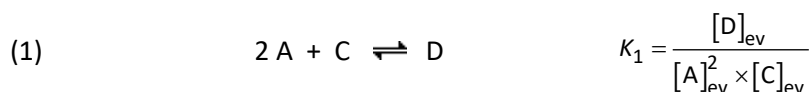
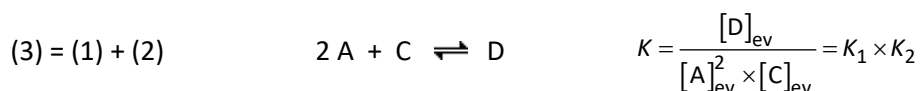
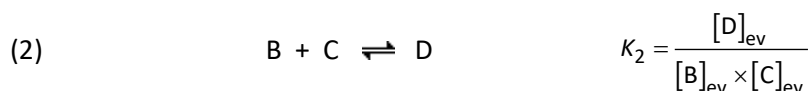
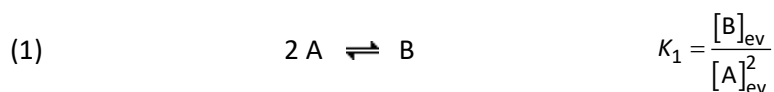
Samengevat

K	Voorbeelden	Ligging van de evenwichtstoestand
zeer klein	$K < 10^{-30}$	volledig links, reactie gaat niet door
klein	$10^{-30} < K < 10^{-3}$	links
	$10^{-3} < K < 10^3$	ergens in het midden, echt evenwicht
groot	$10^3 < K < 10^{30}$	rechts
zeer groot	$K > 10^{30}$	volledig rechts, aflopende reactie

6. Combineren van reacties

Reacties kunnen we combineren (net als wiskundige vergelijkingen). Hoe kunnen we dan de evenwichtsconstante berekenen van de resulterende evenwichtsreactie?

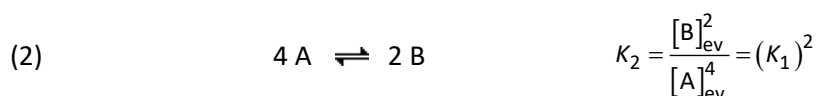
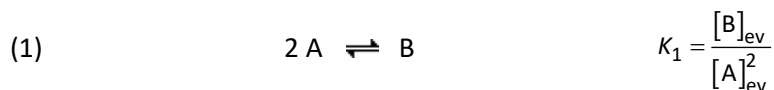
Optellen/afrekken van chemische reacties

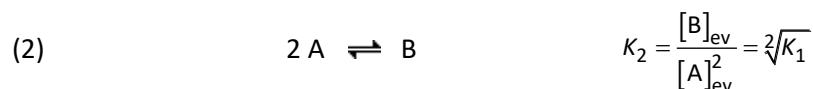
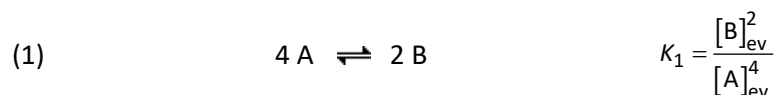


De evenwichtsconstante van een reactie die bekomen werd door twee evenwichtsreacties samen te tellen, is gelijk aan het product van de originele evenwichtsconstanten.

De evenwichtsconstante van een reactie die bekomen werd door twee evenwichtsreacties van elkaar af te trekken, is gelijk aan het quotiënt van de originele evenwichtsconstanten.

Vermenigvuldigen/delen van een chemische reactie met/door een bepaald getal

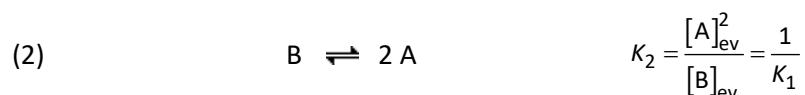
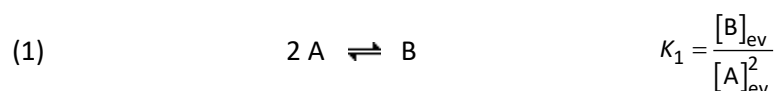




De evenwichtsconstante van een reactie die bekomen werd door een evenwichtsreactie te vermenigvuldigen met het getal n, is gelijk aan de n^{de} macht van de originele evenwichtsconstante.

De evenwichtsconstante van een reactie die bekomen werd door een evenwichtsreactie te delen door het getal n, is gelijk aan de n^{de} wortel van de originele evenwichtsconstante.

Omgekeerde reactie



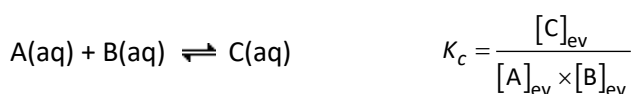
De evenwichtsconstante van een reactie die verkregen wordt door een chemisch evenwicht om te keren, is de reciproke waarde (1/...) van de originele evenwichtsconstante.

Samengevat

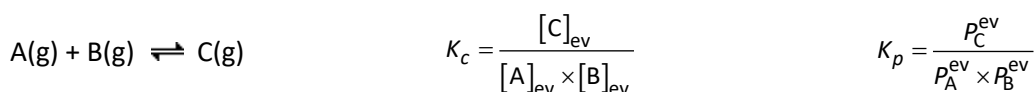
Evenwichten	K
optellen	vermenigvuldigen
af trekken	delen
vermenigvuldigen met n	n ^{de} macht
delen door n	n ^{de} wortel
omkeren	reciproke waarde

7. Concentraties en partiële drukken

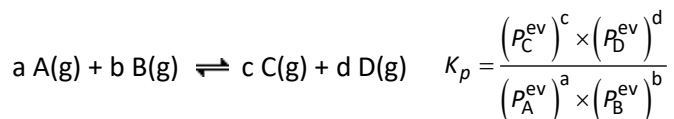
Voor chemische evenwichten in oplossing (water als oplosmiddel) schrijven we concentraties (mol/L) in de uitdrukking voor de evenwichtsconstante. Die evenwichtsconstante noemen we K_c . (Zie hieronder de belangrijke opmerking i.v.m. activiteiten)



Voor chemische evenwichten in de gasfase kunnen we concentraties (mol/L - K_c) of partiële drukken (bar - K_p) gebruiken in de uitdrukking voor de evenwichtsconstante. (Zie hieronder de belangrijke opmerking i.v.m. activiteiten)



Verband tussen K_c en K_p



$$P = \frac{n}{V} \times RT = [\dots] \times RT \Rightarrow$$

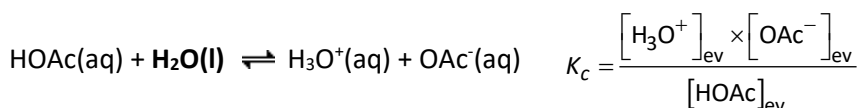
$$K_p = \frac{(P_C^{ev})^c \times (P_D^{ev})^d}{(P_A^{ev})^a \times (P_B^{ev})^b} = \frac{([C]_{ev} \times RT)^c \times ([D]_{ev} \times RT)^d}{([A]_{ev} \times RT)^a \times ([B]_{ev} \times RT)^b} = \frac{[C]_{ev}^c \times [D]_{ev}^d}{[A]_{ev}^a \times [B]_{ev}^b} \times RT^{(c+d)-(a+b)} = K_c \times RT^{(c+d)-(a+b)} = K_c \times RT^{(\Delta n_g)}$$

Activiteiten

De concentraties en de partiële drukkens in de evenwichtsconstante zijn in feite activiteiten. Dit heeft voor gevolg dat:

De evenwichtsconstante dimensieloos is. Er worden dus geen eenheden geschreven in een evenwichtsconstante.

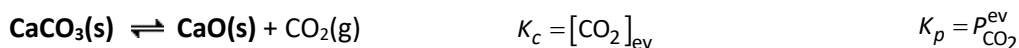
In chemische evenwichten in oplossing wordt de concentratie van het oplosmiddel (zelfs indien het aan de reactie deelneemt) niet geschreven in de uitdrukking van de evenwichtsconstante. De activiteit ervan is namelijk constant.



In heterogene chemische evenwichten in oplossing komen de concentraties van de onoplosbare componenten niet voor in de uitdrukking van de evenwichtsconstante. De activiteiten ervan zijn ook constant.



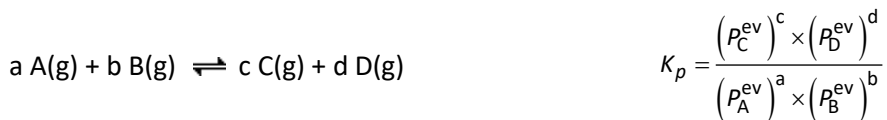
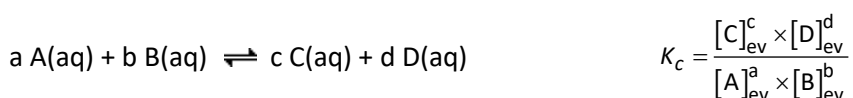
In heterogene chemische evenwichten in de gasfase komen de concentraties/partiële drukkens van de niet-gasvormige componenten niet voor in de uitdrukking van de evenwichtsconstante. Ook hiervan zijn de activiteiten constant.



Samengevat

K_c	K_p
$K_c = \frac{[C]_{ev}^c \times [D]_{ev}^d}{[A]_{ev}^a \times [B]_{ev}^b}$	$K_p = \frac{(P_C^{ev})^c \times (P_D^{ev})^d}{(P_A^{ev})^a \times (P_B^{ev})^b}$
$K_p = K_c \times RT^{(c+d)-(a+b)} = K_c \times RT^{(\Delta n_g)}$	

8. Q versus K



Om te weten wat er gebeurt in een mengsel van A en/of B en/of C en/of D, met bepaalde concentraties (in het geval van homogene evenwichten in oplossing) of partiedrukken (in het geval van homogene gasevenwichten), moeten we Q berekenen.

$$Q = \frac{[C]^c \times [D]^d}{[A]^a \times [B]^b} \quad Q = \frac{P_C^c \times P_D^d}{P_A^a \times P_B^b}$$

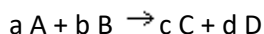
Er zijn drie mogelijkheden.

- $Q = K_c$ of $Q = K_p$

In dit uitzonderlijke geval gebeurt er niets bij het mengen van de componenten: bij deze concentraties/partieeldrukken is er evenwicht.

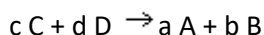
- $Q < K_c$ of $Q < K_p$

In dit geval is Q te klein (kleiner dan Q_{ev}) om een evenwichtstoestand te hebben. Q moet dus groter worden: er moet meer C en D ontstaan en er moet A en B verdwijnen. De voorwaartse reactie treedt op tot er evenwicht is.



- $Q > K_c$ of $Q > K_p$

In dit geval is Q te groot (groter dan Q_{ev}) om een evenwichtstoestand te hebben. Q moet dus kleiner worden: er moet C en D verdwijnen en er moet A en B gevormd worden. De omgekeerde reactie treedt op tot er evenwicht is.



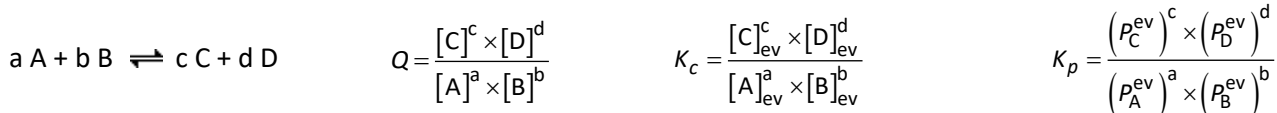
Samengevat

Q	Reactie
$= K_c$ of K_p	geen reactie
$< K_c$ of K_p	voorwaartse reactie
$> K_c$ of K_p	omgekeerde reactie

9. Invloed van uitwendige factoren op de ligging van de evenwichtstoestand

Een chemisch evenwicht wordt verstoord door gelijk welke wijziging van bepaalde uitwendige omstandigheden. Als gevolg daarvan zal het evenwicht naar links of naar rechts verschuiven om op die manier een nieuwe evenwichtstoestand te bereiken.

Concentratie



Toevoegen of wegnemen van kleine hoeveelheden uitgangsstoffen of reactieproducten heeft een verandering van Q voor gevolg, waardoor Q niet langer gelijk is aan K : er is geen evenwicht meer.

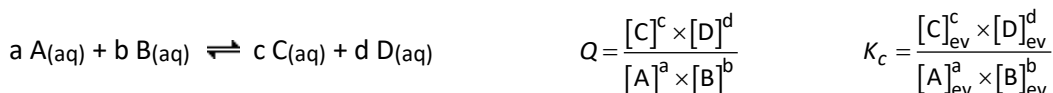
Als we bijv. een beetje uitgangsstof A toevoegen zal het concentratiequotiënt Q dalen. Om de nieuwe evenwichtstoestand te bereiken zal de reactie doorgaan in die zin waarbij Q opnieuw zal stijgen, tot $Q = K$. De voorwaartse reactie $a A + b B \rightarrow c C + d D$ zal plaatshebben. Het evenwicht schuift naar rechts.

In het omgekeerde geval, door een beetje uitgangsstof A weg te nemen, zal het concentratiequotiënt Q stijgen. Om de nieuwe evenwichtstoestand te bereiken zal de reactie doorgaan in die zin waarbij Q opnieuw zal dalen, tot $Q = K$. De omgekeerde reactie $c C + d D \rightarrow a A + b B$ zal plaatshebben. Het evenwicht schuift naar links.

Door toevoegen van een component van een chemisch evenwicht zal het evenwicht verschuiven naar de andere kant dan die waar de component in de reactievergelijking staat.

Door wegnemen van een component van een chemisch evenwicht zal het evenwicht verschuiven naar de kant waar die component in de reactievergelijking staat.

Volume en druk



Als we bij een homogeen evenwicht in oplossing in een bepaald oplosmiddel extra oplosmiddel toevoegen, dan zullen alle concentraties dalen (verduunning). Als het volume van de oplossing verdubbeld wordt bijvoorbeeld, zullen alle concentraties gehalveerd worden. De verandering van het reactiequotiënt Q hangt dan af van de exponenten van de concentraties.

(c+d) = (a+b)

In dit geval verandert het reactiequotiënt Q niet. Het evenwicht blijft bestaan.

(c+d) > (a+b)

In dit geval zal het reactiequotiënt Q dalen. Om een nieuwe evenwichtstoestand te bereiken, zal de reactie doorgaan in die zin waarbij Q opnieuw zal stijgen tot $Q = K$. De reactie naar rechts zal plaatshebben:

$a A + b B \rightarrow c C + d D$. Het evenwicht verschuift naar rechts.

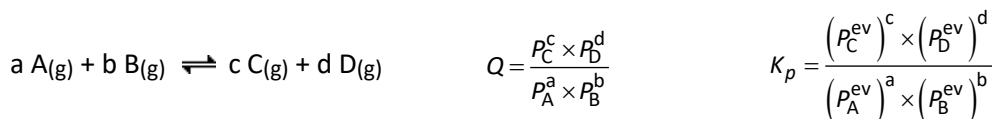
(a+b) > (c+d)

In dit geval zal het reactiequotiënt Q stijgen. Om een nieuwe evenwichtstoestand te bereiken, zal de reactie doorgaan in die zin waarbij Q opnieuw zal dalen tot $Q = K$. De reactie naar links zal plaatshebben:

$c C + d D \rightarrow a A + b B$. Het evenwicht verschuift naar links.

Toevoegen van oplosmiddel (verduunning) aan een homogeen evenwicht in dat oplosmiddel veroorzaakt een verschuiving van het evenwicht naar die kant waar in de reactievergelijking het grootste aantal opgeloste moleculen staat.

Verwijderen van oplosmiddel (door indampen bijv.) uit een homogeen evenwicht in dat oplosmiddel veroorzaakt een verschuiving van het evenwicht naar die kant waar in de reactievergelijking het kleinste aantal opgeloste moleculen staat.



Door verhogen van de druk op een homogeen gasevenwicht neemt het volume af en daardoor nemen alle concentraties toe. Als het volume gehalveerd wordt bijvoorbeeld, verdubbelen alle concentraties. De verandering van het reactiequotient Q hangt dan af van de exponenten van de concentraties.

(c+d) = (a+b)

In dit geval verandert het reactiequotient Q niet. Het evenwicht blijft bestaan.

(c+d) > (a+b)

In dit geval zal het reactiequotient Q stijgen. Om een nieuwe evenwichtstoestand te bereiken, zal de reactie doorgaan in die zin waarbij Q opnieuw zal dalen tot $Q = K$. De reactie naar links zal plaatshebben:



(a+b) > (c+d)

In dit geval zal het reactiequotient Q dalen. Om een nieuwe evenwichtstoestand te bereiken, zal de reactie doorgaan in die zin waarbij Q opnieuw zal stijgen tot $Q = K$. De reactie naar rechts zal plaatshebben:



Een stijging van de druk op een homogeen gasevenwicht veroorzaakt een daling van het volume van het gasmengsel. Daardoor verschuift de evenwichtstoestand naar die kant van de reactie waar het kleinste aantal gasmoleculen aanwezig is.

Een daling van de druk op een homogeen gasevenwicht veroorzaakt een stijging van het volume van het gasmengsel. Daardoor verschuift de evenwichtstoestand naar die kant van de reactie waar het grootste aantal gasmoleculen aanwezig is.

Temperatuur

Veranderingen van concentratie(s), druk en volume hebben voor gevolg dat de ligging van het evenwicht verandert. Aan de evenwichtsconstante verandert er niets.

De verandering van de temperatuur heeft echter wel een verandering van de evenwichtsconstante K voor gevolg.

Voor exotherme evenwichtsreacties zal de evenwichtsconstante K dalen als de temperatuur stijgt.

Daardoor zal Q_{eq} dalen: de evenwichtstoestand schuift naar links, in endotherme zin dus.

Voor endotherme evenwichtsreacties zal de evenwichtsconstante K stijgen als de temperatuur stijgt.

Daardoor zal Q_{eq} stijgen: de evenwichtstoestand schuift naar rechts, in exotherme zin dus.

Verhoging van de temperatuur doet de ligging van de evenwichtstoestand verschuiven in endotherme zin.

Verlaging van de temperatuur doet de ligging van de evenwichtstoestand verschuiven in exotherme zin.

Samengevat

Uitwendige verandering	Evenwichtstoestand
toevoegen van een component	verschuiving naar de andere kant
wegnemen van een component	verschuiving naar dezelfde kant
volumetoename	verschuiving naar de kant met het grootste aantal moleculen
volume-afname	verschuiving naar de kant met het kleinste aantal moleculen
drukstijging	verschuiving naar de kant met het kleinste aantal gasmoleculen
drukdaling	verschuiving naar de kant met het grootste aantal gasmoleculen
temperatuurstijging	verschuiving in endotherme zin
temperatuurdaling	verschuiving in exotherme zin

10. Principe van Le Chatelier



Wanneer bij een systeem in evenwicht een bepaalde factor veranderd wordt (concentratie, volume, druk, temperatuur), dan zal de ligging van de evenwichtstoestand veranderen (het evenwicht verschuift) op een zodanige wijze (verschuiving naar links of naar rechts dat de verandering gedeeltelijk opgeheven wordt.