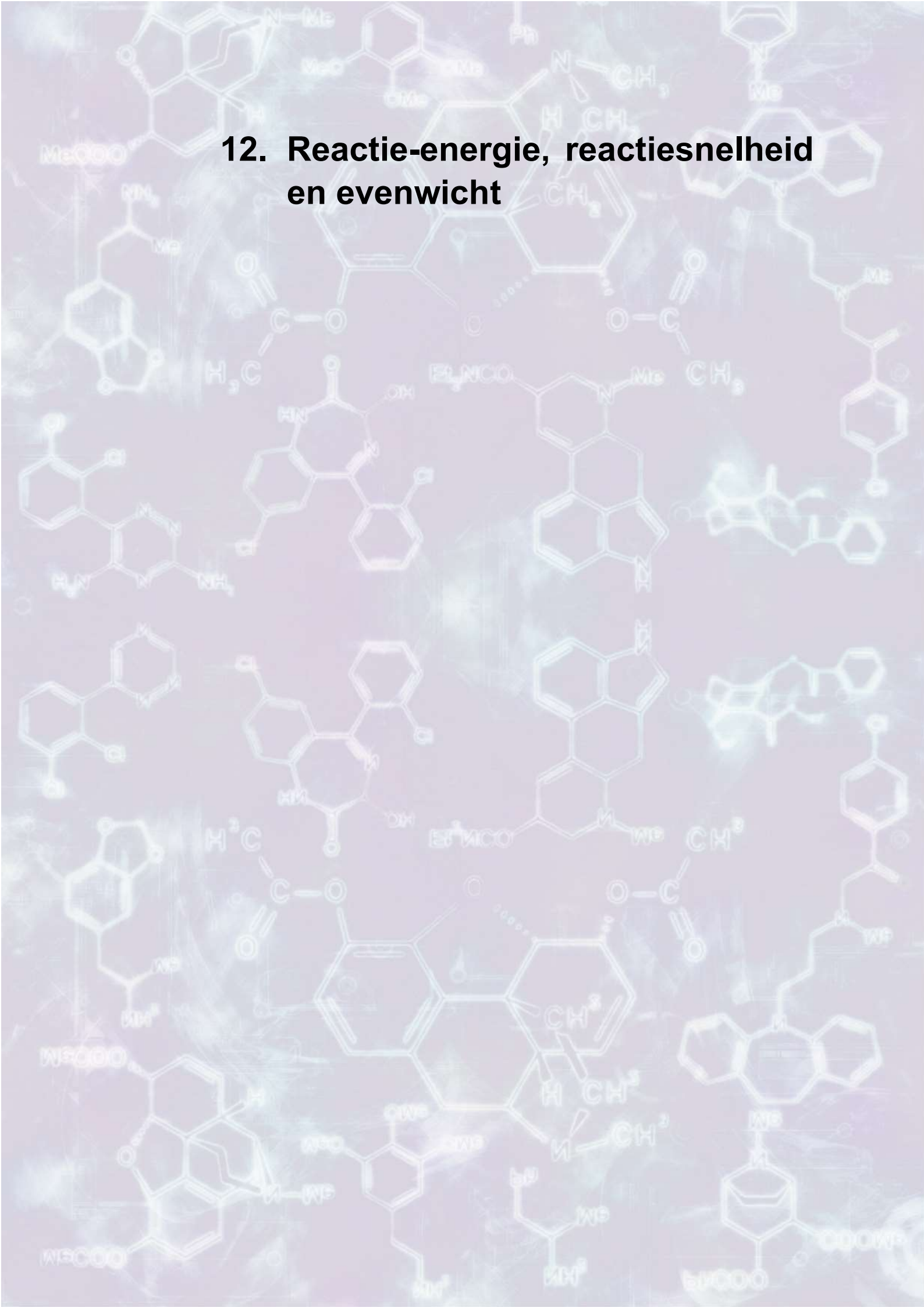


12. Reactie-energie, reactiesnelheid en evenwicht

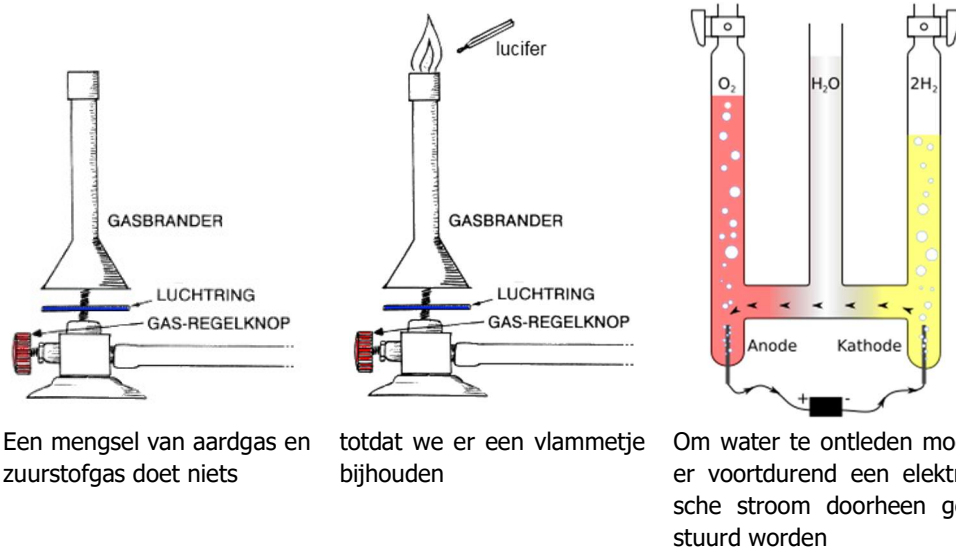


12.1 Reactie-energie

We hebben inmiddels verschillende soorten reacties besproken: verbrandingsreacties, neerslagreacties, ontledingsreacties, zuur-basereacties, enzovoort.

De vraag die misschien bij je opgekomen was: waarom verlopen deze reacties allemaal, wat is de drijvende kracht erachter?

Soms doe je stoffen bij elkaar en gebeurt er niets. Soms moet je een handje helpen en soms moet je de hele tijd energie toevoeren, zie Figuur 12.1.



Figuur 12.1 wel of geen reactie?

Drijvende kracht

De drijvende kracht van chemische reacties heeft te maken met energie en energieverschillen.

Uit de natuurkunde zijn we hier al mee bekend:

- lucht stroomt van een plaats met een hoge druk (energie) naar een plaats met een lage druk (energie);
- warmte stroomt van een plaats met een hoge temperatuur (energie) naar een plaats met een lage temperatuur (energie);
- elektrische stroom loopt van een plaats met een hoge potentiaal (plus) naar een plaats met een lage potentiaal (min).

Alle stoffen bevatten een hoeveelheid chemische energie. De meest aangewezen plek voor deze chemische energie zijn de bindingen tussen de atomen van die stof. Daar kunnen dan ook de veranderingen plaats vinden.

Bindingen kunnen heel energierijk zijn, bijvoorbeeld de geactiveerde bindingen in ATP of ADP (dat zijn energie dragende moleculen in levende organismen).

De bindingen vertegenwoordigen een hoeveelheid energie die we in tabellen kunnen opzoeken.

Als bindingen weinig energie bezitten, zullen ze meestal stabiel zijn.

Drijvende kracht achter chemische reacties

Chemische reacties verlopen omdat de reactanten (beginstoffen) een andere energie-inhoud hebben dan de producten (eindstoffen).

Er zijn twee soorten reacties:

- Exotherme reacties, hierbij komt het energieverval vrij in de vorm van warmte, ze leveren energie.
- Endotherme reacties, hierbij moet het energieverval voortdurend van buiten worden toegevoerd, deze kosten energie.

Om dit beter te begrijpen maken we gebruik van het deeltjesmodel van de materie zoals we dat kort in hoofdstuk 1 hebben besproken.

12.2 Deeltjesmodel en reacties

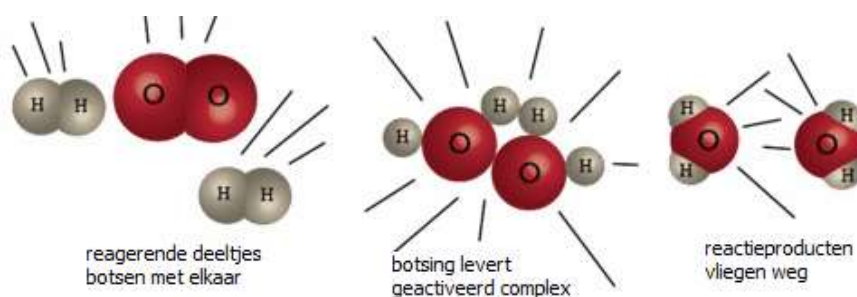
Samenvattend zegt dit model:

Deeltjesmodel van de materie

- Materie bestaat uit deeltjes
- die continu bewegen;
- die elkaar *aantrekken* als ze zich niet te ver van elkaar bevinden;
- maar elkaar *afstoten* als ze te dicht bij elkaar komen.

Met dit model kunnen we het verloop van een reactie en van de bijbehorende reactiesnelheid beter begrijpen.

De moleculen van stoffen zijn voortdurend in beweging en botsen heel vaak met elkaar. Een molecuul van het gas N_2 heeft, bij standaard omstandigheden, een snelheid van ongeveer 500 meter per seconde en botst ruwweg 10^{10} keer per seconde met een ander molecuul. De meeste van die botsingen zijn elastisch: de moleculen ketsen op elkaar af en gaan na de botsing onveranderd door. Maar als de botsing hard genoeg is (de moleculen hebben voldoende kinetische energie) en als de moleculen elkaar op de juiste plek raken, leidt de botsing tot een chemische reactie. Men spreekt dan van een effectieve botsing. In Figuur 12.2 staat schematisch weergegeven hoe dat zou kunnen lopen. Je ziet de reactie van waterstof en zuurstof tot water.

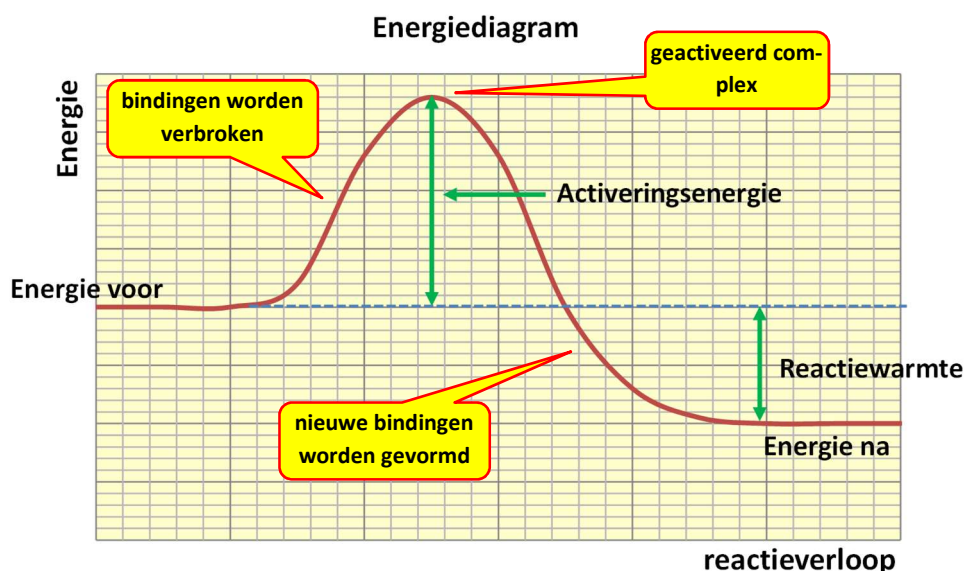


Figuur 12.2 een geactiveerd complex als tussenstap in een reactie

geactiveerd complex Bij een effectieve botsing ontstaat er uit de botsende moleculen een combinatie van deeltjes die *geactiveerd complex* wordt genoemd: de bindingen van de oorspronkelijke moleculen zijn nog niet geheel verdwenen en de bindingen van het nieuwe molecuul nog niet volledig ontstaan. Dit geactiveerd complex heeft een grotere energie-inhoud dan dat van de twee botsende moleculen. Daarna valt het geactiveerd complex uiteen in de reactieproducten.

Reactie-energie

Een *reactie-energiediagram* geeft de energie-inhoud van stoffen vóór, tijdens en ná de reactie weer, zie Figuur 12.3.



Figuur 12.3 reactie-energiediagram

We halen de volgende informatie uit het diagram:

- de energie-inhoud van de gevormde producten (energie na) is lager dan die van de reactanten (energie voor);
- het verschil in energie komt vrij als *reactiewarmte*;
- er is een hoeveelheid *activeringsenergie* nodig om de reactie op gang te brengen.

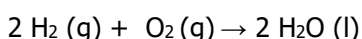
reactiewarmte
activeringsenergie

Exotherme reactie

exotherme reactie

Een reactie waarbij warmte vrij komt heet een *exotherme reactie*. Veel vormingsreacties en alle verbrandingsreacties zijn exotherm.

Dit proces is goed te zien uit de reactie van waterstof en zuurstof tot water uit Figuur 12.2.



Voorbeeldberekening reactiewarmte

Voor de vorming van water moeten de bindingen H–H en O–O verbroken worden en de bindingen H–O–H moeten worden gevormd. In BINAS tabel 58 vinden we de bindingsenergieën.

H–H 436 kJ/mol

O–O 498 kJ/mol

H–O 463,5 kJ/mol

De reactie-energie: $2 \times 436 + 498 \rightarrow 2 \times 463,5 + x$

$1370 \rightarrow 927 + x$ we zien dat de reactie inderdaad exotherm is

$$x = 1370 - 927 = 443 \text{ kJ/mol}$$

per mol gevormd waterdamp komt dus 443 kJ aan warmte vrij. De condensatie tot water levert nog meer warmte op.

De reactanten H₂ en O₂ bezitten dus samen meer energie dan het product H₂O. De reactiewarmte komt vrij in de vorm van vuur en warmtestraling. De activeringsenergie om de reactie op gang te brengen wordt bijvoorbeeld geleverd door een vonk of een vlammetje. Mooie voorbeelden van deze reactie zie je in het filmpje van Figuur 12.4.

E12.1



Figuur 12.4 reactie van waterstof en zuurstof

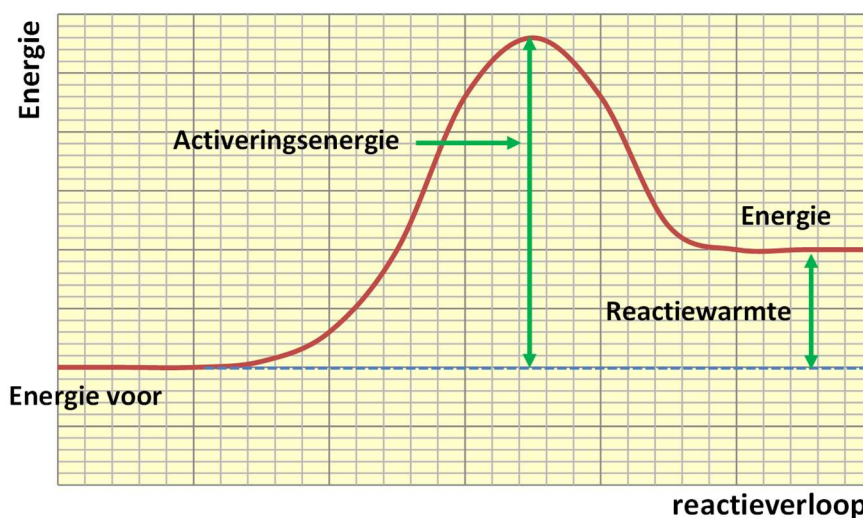
Endotherme reactie

Een exotherme reactie verloopt na de start verder vanzelf. Er zijn natuurlijk ook reacties waarbij de producten meer energie bevatten dan de reactanten. Zo'n proces verloopt niet vanzelf, er moet voortdurend energie worden toegevoerd. Zo'n reactie wordt een *endotherme reactie* genoemd.

endotherme reactie

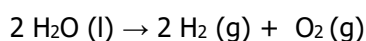
Het reactie-energiediagram zie je in Figuur 12.6.

Energiediagram endotherm proces

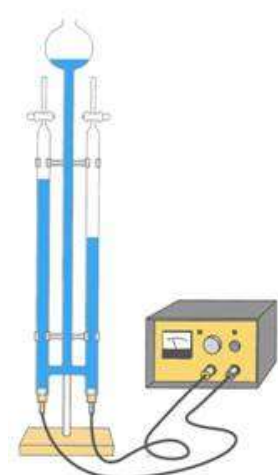


Figuur 12.6 reactie-energiediagram endotherme reactie

Veel ontledingsreacties zijn endotherme reacties. De ontledingsreactie van water is:



Deze reactie blijft alleen op gang door de continue toevoer van een elektrische stroom, elektrolyse dus. Dat kan met het toestel van Hoffman zie Figuur 12.5.



Figuur 12.5 elektrolyse

Ook natuurkundige processen kunnen exotherm of endotherm zijn. Om ijs te smelten is warmte nodig. Smelten is dus een endotherm proces.

Opgave 12.1 Endotherm

Waarom moet de reactie $\text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightarrow 2 \text{H}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g})$ wel endotherm zijn?

Opgave 12.2 Endotherm of exotherm

Geef van de volgende reacties of processen aan of ze volgens jou endotherm of exotherm zijn:

- het verbranden van aardgas
- de omzetting van kooldioxide en water in suikers door een plant
- het condenseren van waterdamp
- de explosie van TNT
- het oplossen van zwavelzuur in water
- de reactie tussen zoutzuur en natronloog

Opgave 12.3 Zoutvorming

De gassen ammoniak NH_3 en zoutzuur HCl reageren tot een witte rook van vast NH_4Cl .

- Wat is de naam van dit zout?
- Geef de reactievergelijking.
- Zoek in tabel 58 de bindingsenergie op van 1 mol $\text{H}-\text{Cl}$ en 1 mol $\text{N}-\text{H}$.
- Bereken de energie van de reactanten en het product.
- Is deze reactie exotherm of endotherm?

De reactie lijkt endotherm te zijn maar er is meer aan de hand. De ionen NH_4^+ en Cl^- vormen een ionrooster tot de vaste stof NH_4Cl en dit levert per mol nog eens 400kJ op.

- Is de totale reactie nu exotherm of endotherm?

Opgave 12.4 Waterstof maken

Waterstof kan worden gemaakt door elektrolyse van water.

- Teken een energiediagram van de elektrolyse van water. Schets in het diagram ook de activeringsenergie.

De elektrolyse van water verloopt sneller als aan het water een zuur is toegevoegd.

- Teken in hetzelfde diagram met een stippellijn wat er verandert als aan het water een zuur is toegevoegd.

12.3 Reactiesnelheid

Bij chemische reacties worden bindingen tussen atomen verbroken en worden weer nieuwe bindingen gevormd. Dat kost tijd en energie. Chemische reacties kunnen daarom heel langzaam of juist heel snel verlopen en alles daar tussenin. Het is belangrijk om te weten hoe snel een medicijn (via chemische reacties) in ons lichaam zijn werk doet. Ook wil men bijvoorbeeld graag weten hoe snel chemicaliën

geproduceerd kunnen worden. Er kunnen grote verschillen in reactiesnelheid optreden, zie Figuur 12.7 en Figuur 12.8.



Figuur 12.7 roest



Figuur 12.8 granaat

Het roesten van ijzer gaat langzaam.

Een granaatexplosie verloopt zeer snel

De snelheid van deze reacties verschilt blijkbaar. Hoe korter de tijd dat de reactie duurt, des te groter is de *reactiesnelheid*. De definitie van reactiesnelheid is dan:

Gemiddelde reactiesnelheid

De verandering van een concentratie van een stof in een mengsel per tijdseenheid

$$s = \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

met s de reactiesnelheid in $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = \frac{\text{mol/L}}{\text{s}} = \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}}$

Δc de verandering van de concentratie in mol/L

Δt het tijdsverloop in s

We kunnen alleen spreken van de gemiddelde reactiesnelheid omdat deze niet constant is tijdens de reactie. De reactiesnelheid is in het begin van de reactie het grootst en neemt dan (langzaam of snel) af naar nul.

Voorbeeld

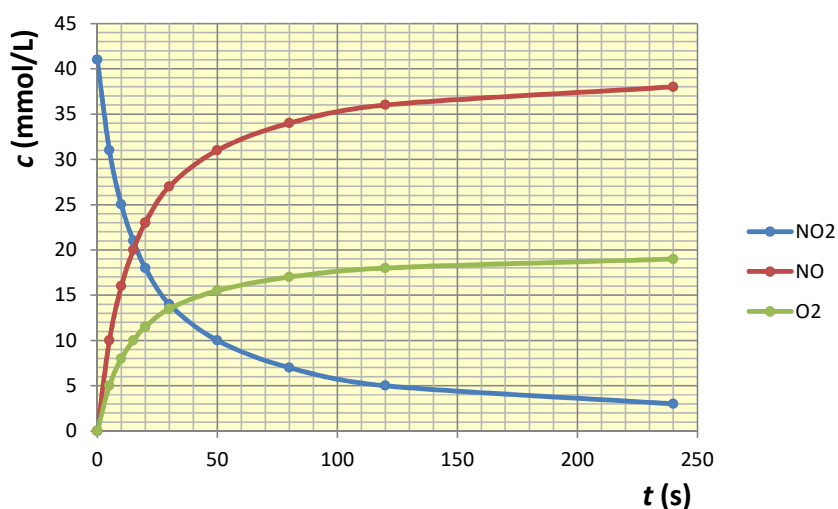
We bekijken de ontledingsreactie: $2 \text{NO}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO} (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g})$

Op een aantal tijdstippen zijn de concentraties van de drie stoffen bepaald.

t (s)	0	5	10	15	20	30	50	80	120	240
[NO₂] mmol/L	41	31	25	21	18	14	10	7	5	3
[NO] mmol/L	0	10	16	20	23	27	31	34	36	38
[O₂] mmol/L	0	5	8	10	11,5	13,5	15,5	17	18	19

De waarden zijn uitgezet in een grafiek, zie Figuur 12.9.

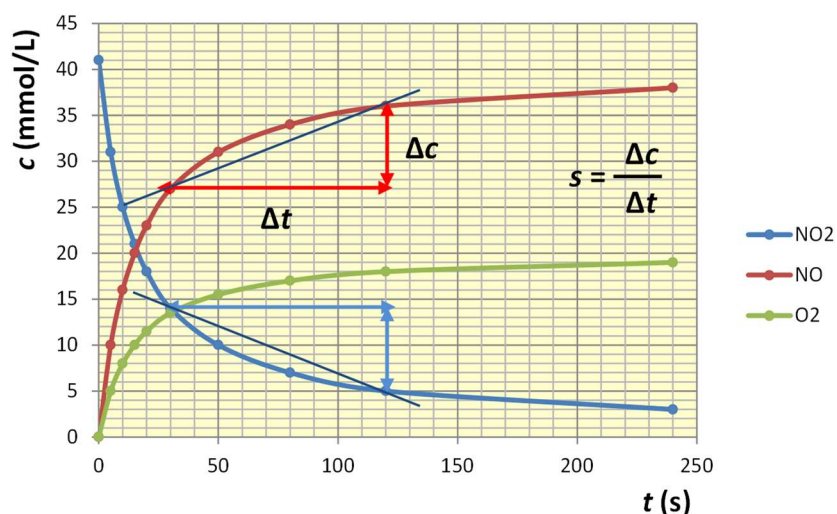
Concentratieverloop tijdens reactie



Figuur 12.9

Het is heel duidelijk dat de reactiesnelheid niet constant is maar exponentieel verloopt. We kunnen wel gemiddelde reactiesnelheden tussen twee tijdstippen uitrekenen. Bijvoorbeeld de gemiddelde reactiesnelheid van NO tussen 30 s en 120 s. In de grafiek zien we die terug als de verhouding van de twee rode lijnstukken Δc en Δt , zie Figuur 12.10.

Concentratieverloop tijdens reactie



Figuur 12.10

$$s = \frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{36 - 27}{120 - 30} = \frac{9}{90} = 0,100 \frac{\text{mmol/L}}{\text{s}}$$

tussen 30 s en 120 s neemt iedere seconde de concentratie gemiddeld met 0,100 mmol/L toe

Op de zelfde manier vinden we de gemiddelde reactiesnelheid van NO₂ tussen 30 s en 120 s. Zie de blauwe lijnstukken in Figuur 12.10.

$$s = \frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{5 - 14}{120 - 30} = \frac{-9}{90} = -0,100 \frac{\text{mmol/L}}{\text{s}}$$

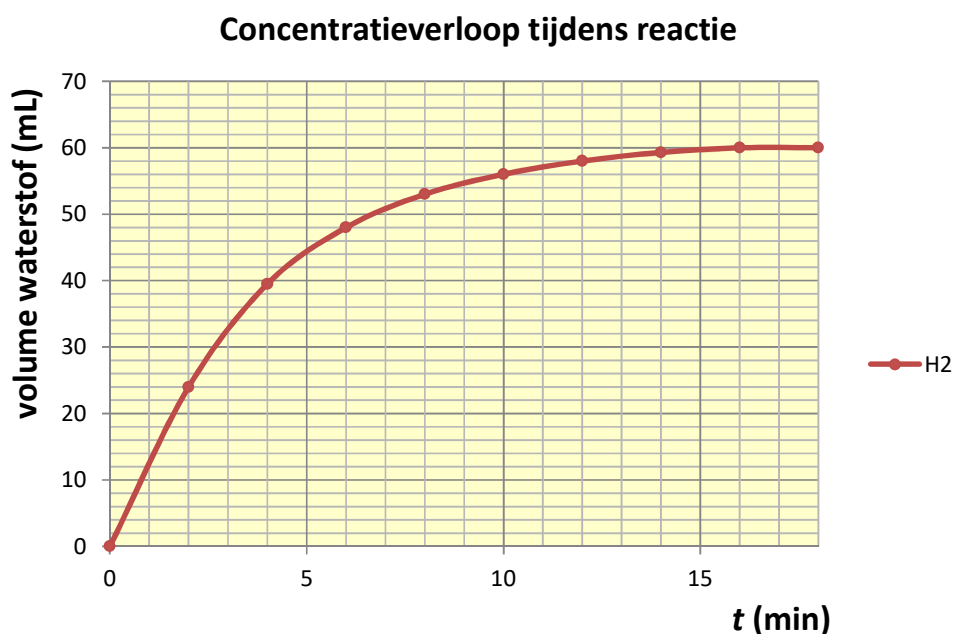
De snelheid is nu negatief want de concentratie neemt af.

Opgave 12.5 Gemiddelde reactiesnelheid

- Leg uit waarom de gevonden gemiddelde reactiesnelheid van NO ook het hellingsgetal is van de schuine blauwe lijn door de twee punten van de grafiek.
- Waarom is de gemiddelde reactiesnelheid van NO getalsmatig even groot als die van NO₂?
- Bereken uit de gemiddelde reactiesnelheid van NO de gemiddelde reactiesnelheid van O₂.
- Bepaal uit de grafiek de halveringstijd die bij deze reactie onder deze omstandigheden hoort.

Opgave 12.6 De reactie van zinkpoeder met zoutzuur

Bij de reactie tussen zink en verdund zoutzuur ontstaat waterstofgas. Men overgiet een *overmaat* zinkpoeder met 50 mL 0,1 M zoutzuur en meet om de minuut de totale hoeveelheid waterstofgas die is ontstaan. De meetwaarden worden in een diagram uitgezet. Het resultaat vind je hieronder



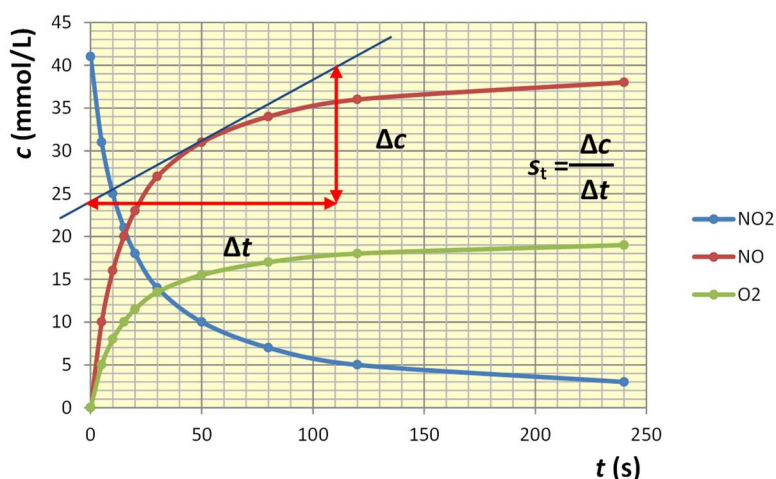
Figuur 12.11

- Geef de reactievergelijking.
- Leg uit na hoeveel tijd de reactie is afgelopen.
- Wat is de oorzaak van het stoppen van de reactie?
- Bereken de gemiddelde reactiesnelheid in cm³ waterstofgas per seconde tussen twee en vier minuten.

Opgave 12.7 Reactiesnelheid op een bepaald moment

De reactiesnelheid verandert voortdurend. De reactiesnelheid op een bepaald moment (symbool $\dot{\epsilon}$) kan niet berekend worden maar wel uit de grafiek bepaald. Door over een steeds kleiner wordend tijdsinterval te meten gaat de blauwe snijlijn over in een *raaklijn*. Het *hellingsgetal* van deze raaklijn is de werkelijke reactiesnelheid op $t = 50$ s, zie Figuur 12.12.

Concentratieverloop tijdens reactie

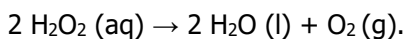


Figuur 12.12 het hellinggetal van de raaklijn is de reactiesnelheid op een bepaald moment

- Lees de waarden van Δc en Δt af uit de grafiek.
- Bereken hieruit de reactiesnelheid van NO op $t = 50$ s.
- Teken zelf een raaklijn op $t = 20$ s van NO₂ en teken ook de lijnen Δc en Δt . De raaklijn snijdt de grafiek maar op één punt!
- Bereken door opmeten ook de reactiesnelheid op $t = 20$ s van NO₂.
- Wanneer is de reactiesnelheid nul?

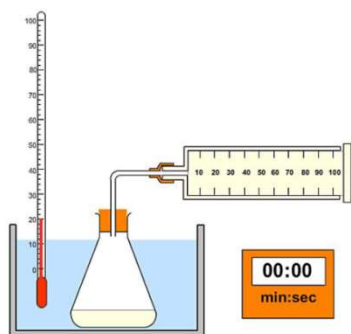
Opgave 12.8 Waterstofperoxide 1

Waterstofperoxide ontleedt onder invloed van licht:



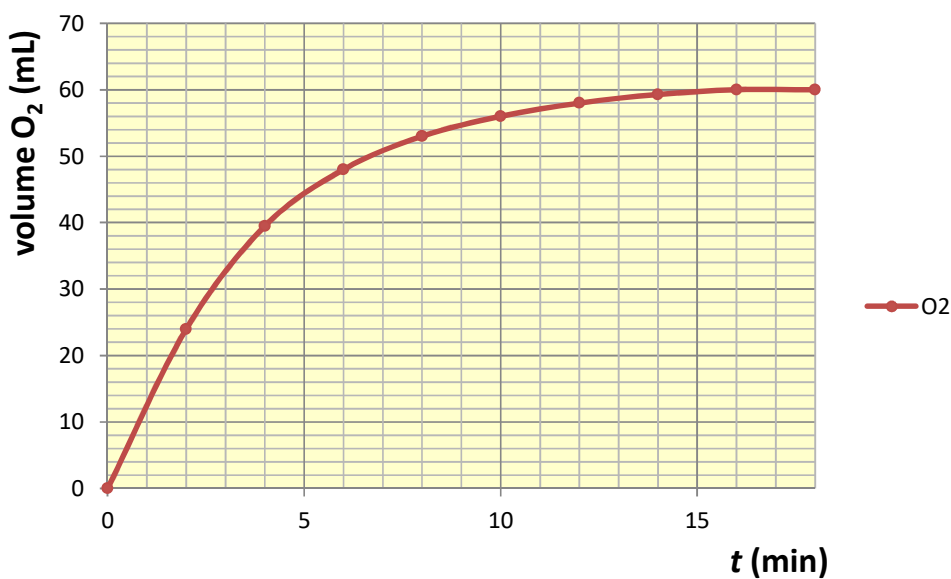
In een proefopstelling wordt de ontstane hoeveelheid zuurstofgas in cm³ gemeten.

Het verloop van de reactie wordt in een grafiek weergegeven.



Figuur 12.13 Bepalen van H₂O₂

Volumeverloop O₂ tijdens reactie



Figuur 12.14 zelf een raaklijn tekenen

We willen de reactiesnelheid bepalen op $t = 100$ s.

- Teken zelf een raaklijn in dit punt.
- Teken zelf de lijnen ΔV en Δt .
- Bepaal met behulp van het hellingsgetal van de raaklijn de reactiesnelheid op $t = 100$ s.
- Welke eenheid heeft de reactiesnelheid nu?
- Reken de gevonden waarde om in mol/s.

De hoeveelheid oplossing op $t = 0$ s was 100 mL.

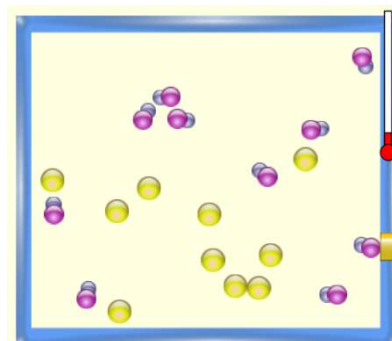
- Bereken de oorspronkelijke concentratie waterstofperoxide in mol/L.

Deeltjesmodel van de reactie

E12.2

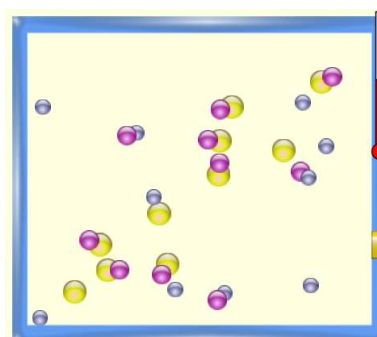


In de PhET simulatie in Figuur 12.15 zie je een reactie van het type $A+BC \rightarrow AC+B$. De deeltjes botsen tegen elkaar en tegen de wand. Er zijn in het begin 10 deeltjes A en 10 deeltjes BC aanwezig.



Figuur 12.15

Bij een lage begintemperatuur gebeurt er niet veel. De moleculen botsen wel maar niet effectief genoeg om de bestaande verbindingen te verbreken en nieuwe te vormen.



Figuur 12.16

Je kunt de moleculen een grotere snelheid geven door de temperatuur te verhogen. In Figuur 12.16 zie je dat er nu 7 moleculen AC zijn gevormd.

De gevormde moleculen AC botsen ook weer met de atomen C waardoor er moleculen BC en atomen A gevormd worden. Bij afwachten zie je dus soms nog 8 moleculen AC, maar ook 5 of 6 doet zich weer voor.

De reactie verloopt blijkbaar ook weer terug. Het is een *evenwichtsreactie*.

Om de reactiesnelheid te beïnvloeden kun je in dit geval dus de temperatuur verhogen. Door de grotere snelheid neemt niet alleen harder de kracht maar het aantal botsingen toe.

Reactiesnelheid beïnvloeden

De reactiesnelheid is afhankelijk van het aantal effectieve botsingen.

- Hoe kun je het aantal botsingen beïnvloeden?
- Hoe kun je de effectiviteit van de botsingen beïnvloeden?

Het aantal botsingen

1. Hoe meer deeltjes, hoe meer botsingen. Het aantal aanwezige deeltjes is evenredig met de concentratie. Bij gassen dus ook met de druk.
2. De aard en de situatie van de reagerende stoffen. Zijn de deeltjes fijn verdeeld? Hebben ze een groot oppervlak? Hoe is de menging?
3. Een hogere temperatuur levert meer botsingen op.

De effectiviteit van de botsingen

1. Een hogere temperatuur levert ook een hogere energie en daardoor vaak een hogere effectiviteit van de botsingen.
2. Een *katalysator* (hulpstof die zelf niet meedoet aan de reactie) kan de botsingen van de deeltjes minder toevallig maken.

vuistregel: bij elke 10 graden verhoging verdubbelt de reactiesnelheid

reactiesnelheid

Opgave 12.9 Verdeling van reagerende stof

Fijn verdeelde vaste stof reageert beter doordat het oppervlak van de stof groter is dan minder fijn verdeelde stof. Je kunt dit begrijpen door een kubus met ribben van 10 cm te vergelijken met dezelfde kubus maar dan in kleinere kubusjes gezaagd.

- a. Bereken het totale oppervlak van deze kubus (hoeveel vlakken?).

De kubus wordt in kleine kubusjes gezaagd van 1 cm.

- b. Hoeveel kleine kubusjes zijn dat?
- c. Bereken het totale oppervlak van deze kubusjes.
- d. Hoeveel keer groter is het oppervlak nu geworden?
- e. De verdelingsgraad is dus nu keer groter geworden.

Alle kubusjes van 1 cm worden nu in kubusjes gezaagd van 1 mm (beetje lastig, maar vooruit).

- f. Bereken hoeveel keer groter de verdelingsgraad nu wordt.

Dit principe is goed waar te nemen bij een stofexplosie, bekijk het filmpje.

Dat de gevolgen ook wel wat ernstiger kunnen zijn blijkt uit de stofexplosie bij een graanbedrijf in Italië in 2007 waarbij 5 doden vielen.



Figuur 12.17 stofexplosie

E12.3





Figuur 12.18 ravage na een stofexplosie

Opgave 12.10 Invloed op reactiesnelheid

Geef twee voorbeelden hoe een chemische reactie snel gestopt kan worden.

Opgave 12.11 Waterstofperoxide 2

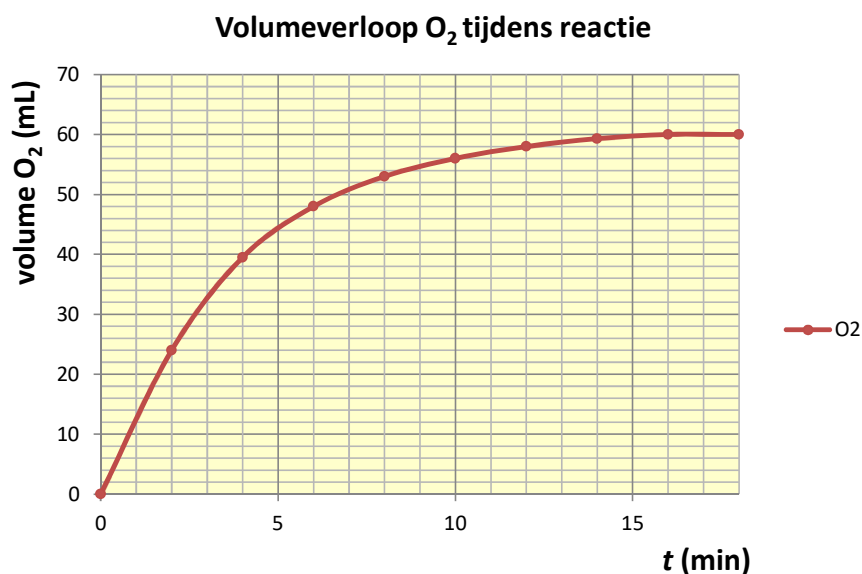
Waterstofperoxide ontleedt onder invloed van licht: $2 \text{H}_2\text{O}_2 (\text{aq}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$.

De ontleding verloopt veel sneller wanneer je wat bruinsteen (MnO_2) toevoegt.

- Welke functie heeft het bruinsteen hier?
- Hoe kun je deze functie van het bruinsteen controleren?
- Leg uit of het voor de reactiesnelheid uitmaakt of je het bruinsteen wel of niet fijn verdeeld toevoegt. Maak bij de uitleg gebruik van het botsingsmodel.

Opgave 12.12 Temperatuur en reactiesnelheid

We kijken nog een keer naar de ontledingsreactie van waterstofperoxide. In de grafiek weer de ontstane hoeveelheid zuurstof.



- a. Teken de raaklijn aan de grafiek op $t = 0$ s en bepaal door meting en berekening de reactiesnelheid op dat moment.

De temperatuur wordt verhoogd naar $30\text{ }^\circ\text{C}$ en de reactie wordt weer gemeten.

- b. Hoe groot is de reactiesnelheid nu?
 c. Wat heeft dat voor gevolg voor de nieuwe grafiek?
 d. Hoe groot is nu de reactiesnelheid op $t = 0$ s (zie opgave 13.8)
 e. Schets een mogelijk verloop van de nieuwe grafiek.

12.4 Reactiesnelheidsconstante en reactie-orde

Kijken we nog een keer naar de ontledingsreactie $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$.

Bij deze reactie hangt de snelheid maar van één deelnemend deeltje af: NO_2 . Men noemt het daarom ook wel een *eerste-orde proces*.

De concentratie heeft dan een exponentieel verloop.

eerste-orde proces

Een eerste-orde proces betekent dat de snelheid van het proces afhangt van de aanwezige hoeveelheid. Een warme kop koffie heeft een temperatuur van $80\text{ }^\circ\text{C}$ en de omgeving een temperatuur van $20\text{ }^\circ\text{C}$. In het begin is er veel warmte in de koffie aanwezig en is het temperatuurverschil $80\text{ }^\circ\text{C} - 20\text{ }^\circ\text{C} = 60\text{ }^\circ\text{C}$. De koffie zal snel afkoelen. Door het afkoelen daalt het temperatuurverschil met de omgeving en neemt de afkoelingsnelheid af. Als het temperatuurverschil van de koffie in de eerste minuut halveert dan daalt de temperatuur tot $80\text{ }^\circ\text{C} - \frac{1}{2} \times 60\text{ }^\circ\text{C} = 50\text{ }^\circ\text{C}$. Vervolgens halveert het verschil (inmiddels $30\text{ }^\circ\text{C}$) ook in de tweede minuut tot $50\text{ }^\circ\text{C} - \frac{1}{2} \times 30\text{ }^\circ\text{C} = 35\text{ }^\circ\text{C}$, in de derde minuut tot $35\text{ }^\circ\text{C} - \frac{1}{2} \times 15\text{ }^\circ\text{C} = 27,5\text{ }^\circ\text{C}$ enzovoort. Het duurt zo erg lang voor de $20\text{ }^\circ\text{C}$ bereikt is. Zo ontstaat een exponentieel verloop.



Figuur 12.19

De reactiesnelheid is recht evenredig met concentratie NO_2 .

We schrijven: $s \sim [\text{NO}_2]$

recht evenredig betekent: als de concentratie NO_2 2 keer zo groot wordt, wordt de reactiesnelheid ook 2 keer zo groot

reactiesnelheidsvergelijking Wiskundig kun je dit schrijven als de *reactiesnelheidsvergelijking*.

$$s = k[\text{NO}_2]$$

reactiesnelheidsconstante waarin k de *reactiesnelheidsconstante* wordt genoemd die bepaald wordt door alle andere factoren die de reactiesnelheid beïnvloeden (temperatuur, druk, fase van de reactanten, menging, verdeling, aanwezigheid katalysator).

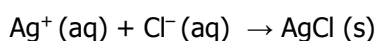
Het zal duidelijk zijn dat deze constante in een bepaalde situatie alleen experimenteel bepaald kan worden.



Figuur 12.20
neerslag AgCl

Tweede-orde reacties

Bij de meeste reacties zijn meer soorten deeltjes betrokken. Als voorbeeld de neerslagreactie van zilverchloride:



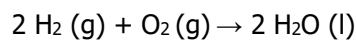
De reactiesnelheid zal nu afhangen van de zowel de concentratie Ag^+ als de concentratie Cl^- .

De reactiesnelheidsvergelijking wordt: $s = k[\text{Ag}^+]\cdot[\text{Cl}^-]$

tweede-orde reactie Dit is een *tweede-orde reactie*: de reactiesnelheid hangt af van twee soorten deeltjes.

Derde-orde reacties

Bij 3 deeltjes is de reactie van de derde orde. Dat hoeven niet 3 verschillende deeltjes te zijn, zoals we zien aan de reactie tussen waterstof en zuurstof. De waterstof telt nu twee keer mee.



De reactiesnelheidsvergelijking wordt: $s = k\cdot[\text{H}_2]\cdot[\text{H}_2]\cdot[\text{O}_2]$

ofwel: $s = k\cdot[\text{H}_2]^2\cdot[\text{O}_2]$

Als de concentratie H_2 2 keer zo groot wordt, wordt de reactiesnelheid nu 4 keer zo groot!

Algemene reactiesnelheidsvergelijking

Bij de reactie $pA + qB \rightleftharpoons rC + sD$

hoort de reactiesnelheidsvergelijking $s = k \cdot [A]^p \cdot [B]^q$

de reactie-orde is dan $p + q$

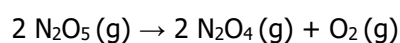
Opgave 12.13 Reactie-orde

Bepaal theoretisch de reactie-orde en geef de reactiesnelheidsvergelijking van de volgende reacties:

- $\text{NO}_2 (\text{g}) + \text{NO}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{NO}_3 (\text{g}) + \text{NO} (\text{g})$
- $2 \text{NO} (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO}_2 (\text{g})$
- $\text{NO}_3 (\text{g}) + \text{CO} (\text{g}) \rightarrow \text{NO}_2 (\text{g}) + \text{CO}_2 (\text{g})$
- $2 \text{NO} (\text{g}) + 2 \text{H}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{N}_2 (\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{g})$

Theorie en praktijk

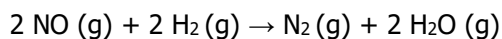
Als we kijken naar de reactie:



dan zouden we verwachten dat $s = k\cdot[\text{N}_2\text{O}_5]^2$

maar bij praktijkmetingen blijkt dat de reactiesnelheidsvergelijking $s = k\cdot[\text{N}_2\text{O}_5]$

en bij de reactie:



geldt $s = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{H}_2]$ en niet $s = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{H}_2]^2$

De orde van de reactie en de reactiesnelheidsvergelijking kunnen alleen experimenteel bepaald worden. De oorzaak is dat in dit model alleen gekeken wordt naar de in- en uitgaande stoffen. De reactie is vaak veel gecompliceerder met een of meer tussenstappen.

12.5 Evenwichten

evenwichtsreactie In het hoofdstuk Zuren en basen heb je al kennis gemaakt met *evenwichtsreacties*.



Een evenwichtsreactie is een reactie waarin producten worden gevormd die met dezelfde snelheid weer terug reageren. Zulke reacties noem je: *reversibel* (= omkeerbaar).

Bij Titratieberekeningen hebben we al een voorbeeld gezien van evenwichten. Alle indicatoren werken op basis van evenwicht.

In een reageerbuis met ammonia (kleurloze oplossing van NH_3) heerst een basisch milieu. We voegen een paar druppels van de indicator methylrood (afgekort HIn) toe. De evenwichtsreactie is: $\text{HIn} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{In}^-$

Het molecuul HIn is rood en het ion In^- is geel.

De NH_3 in de oplossing reageert met de H_3O^+ waardoor het evenwicht naar rechts verschuift en de oplossing geel kleurt, zie Figuur 12.21.

	$\text{HIn} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{In}^-$ <p style="text-align: center;">rood geel</p>	
geel in basisch milieu		rood in zuur milieu

Figuur 12.21

Voegen we een beetje HCl toe dan stijgt de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ waardoor het evenwicht naar links verschuift en de oplossing rood kleurt.

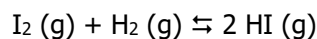
Je ziet hier hoe je een evenwicht kunt beïnvloeden door de concentratie van deelnemende stoffen te veranderen, zie Figuur 12.21. Kleine toevoegingen zorgen voor een geringe verschuiving van het evenwicht.

Vergeet na dit hoofdstuk niet dat er ook irreversibele reacties zijn, dus reacties die echt maar één kant opgaan. De ontstane producten reageren dan niet meer terug. Denk bijvoorbeeld aan een verbrandingsreactie: de producten water en kooldioxide reageren echt niet meer spontaan terug om benzine en zuurstof te worden.

Je kunt je afvragen wat het nut is van zo'n evenwichtsreactie, als de gevormde producten toch weer terug reageren. Wat is het rendement van zo'n reactie? Wil je een redelijke opbrengst dan moet er aan een paar voorwaarden worden voldaan. Je kunt zo'n evenwicht beïnvloeden op verschillende manieren. Op die manier kun je toch een evenwicht zoveel mogelijk aan de kant van de producten houden. We gaan dit nader bekijken aan de hand van een voorbeeld.

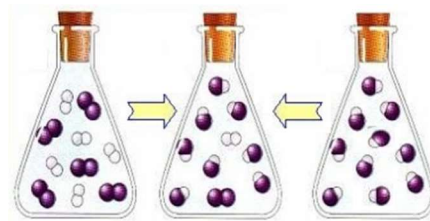
Voorbeeld evenwichtsreactie

Kijken we naar de evenwichtsreactie tussen joodgas en waterstofgas:

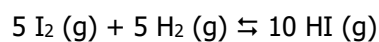


De reactievergelijking kunnen we opvatten als: 1 molecuul jood reageert met 1 molecuul waterstof tot 1 molecuul waterstofjodide.

In Figuur 12.22 zien we een tekening van deze reactie met grotere aantallen, we starten met 5 moleculen I_2 en 5 moleculen H_2 , zie Figuur 12.22.



Figuur 12.22 evenwicht



Voor de reactiesnelheid van de heenreactie geldt $s_{\text{heen}} = k_{\text{heen}} \cdot [\text{HI}]^2$

Voor de terugreactie geldt $s_{\text{terug}} = k_{\text{terug}} \cdot [\text{I}_2] \cdot [\text{H}_2]$

Bij een evenwicht verlopen de heen- en terugreactie even snel dus $s_{\text{heen}} = s_{\text{terug}}$

Invullen geeft: $k_{\text{heen}} \cdot [\text{HI}]^2 = k_{\text{terug}} \cdot [\text{I}_2] \cdot [\text{H}_2]$

Dit kunnen we anders schrijven: $\frac{k_{\text{heen}}}{k_{\text{terug}}} = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]}$

Omdat de reactiesnelheidsconstanten constante waarden hebben geeft het quotiënt een nieuwe constante en we schrijven:

evenwichtsconstante de evenwichtsconstante $K_{\text{ev}} = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]}$

Deze formule heet de *evenwichtsvoorwaarde* en K_{ev} noemen we de *evenwichtsconstante*.

concentratiebreuk Het quotiënt $\frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]}$ noemen we de *concentratiebreuk*.

Bij evenwichtsreacties is de evenwichtsconstante een belangrijke factor.

Kijken we naar de reactie van de stoffen A en B waaruit de stoffen C en D ontstaan.

De algemene evenwichtsreactie is: $pA + qB \rightleftharpoons rC + sD$

p,q, r en s zijn de reactiecoëfficiënten.

En de evenwichtsvoorwaarde is dan $K_{ev} = \frac{[C]^r \cdot [D]^s}{[A]^p \cdot [B]^q}$

Algemene evenwichtsvoorwaarde

Bij de evenwichtsreactie $pA + qB \rightleftharpoons rC + sD$

hoort de evenwichtsconstante $K_{ev} = \frac{[C]^r \cdot [D]^s}{[A]^p \cdot [B]^q}$

Waarden van K_{ev}

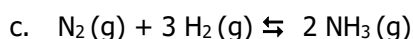
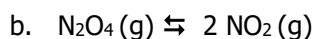
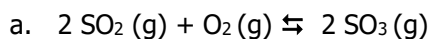
- Als K_{ev} heel groot is, bijvoorbeeld 1000 of meer dan is de concentratiebreuk in de evenwichtssituatie heel groot, dus de concentraties van de producten zijn veel groter dan die van de reactanten. Het evenwicht zal zeer sterk naar rechts liggen. Er is veel meer product dan reactant. De reactie is aflopend.
- Als K_{ev} heel klein is, bijvoorbeeld 0,001 ($= 1,0 \cdot 10^{-3}$) of minder dan is de concentratiebreuk in de evenwichtssituatie heel klein, dus de concentraties van de producten zijn veel kleiner dan die van de reactanten. Het evenwicht zal zeer sterk naar links liggen. De reactie verloopt nauwelijks.
- Als K_{ev} ligt tussen 0,001 en 1000 dan zijn er zowel van reactanten en producten aanzienlijk hoeveelheden aanwezig.

Let op: de concentratie van een gas

Omdat bij reacties met gassen alle gassen hetzelfde volume hebben wordt voor de concentratie van een gas de gasdruk (symbool p) gebruikt. Voor de evenwichtsconstante wordt dan soms het symbool K_p gebruikt, de drukevenwichtsconstante

Opgave 12.14 Evenwichtsvoorwaarde

Geef de evenwichtsvoorwaarden van de volgende evenwichtsreactie:



Opgave 12.15 Evenwichtsreacties

Geef van de volgende evenwichtsvoorwaarden de evenwichtsreacties:

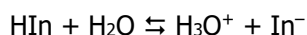
$$a. K_{ev} = \frac{[Cl^-]^2 \cdot [I_2]}{[Cl_2] \cdot [I^-]^2}$$

$$b. K_{ev} = \frac{[SO_4^{2-}]^2}{[SO_3^{2-}] \cdot [O_2]}$$

$$c. K_{ev} = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]}$$

De rol van water in evenwichten

Tot nu toe hebben we gekeken naar evenwichten in gassen: joodgas met waterstofgas, en in een waterige oplossing: methylrood. We kijken nog eens naar de reactie van methylrood in water.



$$\text{de evenwichtsconstante } K_{ev} = \frac{[H_3O^+] \cdot [In^-]}{[HIn] \cdot [H_2O]}$$

Hier kun je je afvragen wat is $[H_2O]$? Hoe groot is de "concentratie" van water? Het is duidelijk dat de hoeveelheid water geen invloed heeft op de reactiesnelheid en dus ook niet op het evenwicht. Het is dan handig om af te spreken dat bij water als oplosmiddel $[H_2O]$ gelijk is aan 1. Hij komt dan niet meer voor in de concentratiebreuk.

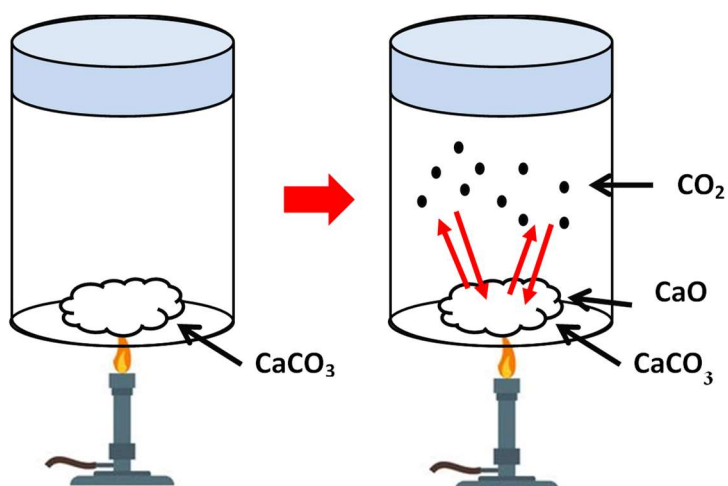
$$K_{ev} = \frac{[H_3O^+] \cdot [In^-]}{[HIn] \cdot [H_2O]} = \frac{[H_3O^+] \cdot [In^-]}{[HIn] \times 1} = \frac{[H_3O^+] \cdot [In^-]}{[HIn]}$$

Water in de evenwichtsconstante

Bij water als oplosmiddel is de afspraak dat $[H_2O] = 1$

Heterogeen evenwicht

Een ander probleem is dat soms ook stoffen met ander aggregatietoestanden in een reactie voorkomen. Het evenwicht is niet meer homogeen maar *heterogeen*. Een voorbeeld is de ontleding van calciumcarbonaat (kalk).



Figuur 12.23 ontleding van calciumcarbonaat

Stel je een gesloten reactievat voor met een bepaalde hoeveelheid kalk op de bodem. Dat wordt flink verhit totdat het gaat ontleden. Daarbij vormen zich het gas kooldioxide en ongebluste kalk (CaO), een vaste stof.

heterogeen evenwicht

Het bijbehorend evenwicht is heterogeen: $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{CaO}(\text{s})$

de evenwichtsconstante $K_{\text{ev}} = \frac{[\text{CO}_2] \cdot [\text{CaO}]}{[\text{CaCO}_3]}$

In het reactievat (onder een zuiger) heerst een chemisch evenwicht tussen de twee vaste stoffen (heterogeen op de bodem) en het gas (homogeen verspreid door de ruimte in het vat). De enige stof met een concentratie dan wel druk is hier het gas kooldioxide. Daarom wordt afgesproken dat concentratie van een vaste stof ook gelijk is aan 1.

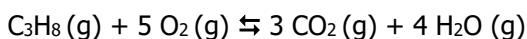
$$K_{\text{ev}} = \frac{[\text{CO}_2] \cdot [\text{CaO}]}{[\text{CaCO}_3]} = \frac{[\text{CO}_2] \times 1}{1} = [\text{CO}_2]$$

Vaste stof in de evenwichtsconstante

Bij een vaste stof in de reactie geldt: $[\text{vaste stof}] = 1$

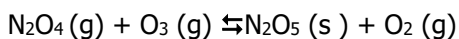
Opgave 12.16 Evenwichtsvoorwaarde heterogeen evenwicht 1

Geef de K_{ev} van de reactie:



Opgave 12.17 Evenwichtsvoorwaarde heterogeen evenwicht 2

Geef de K_{ev} van de reactie:



Opgave 12.18 Evenwichtsvoorwaarde 2

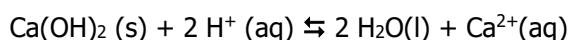
Een ander voorbeeld van een heterogeen evenwicht is de dissociatie van een onoplosbaar zout in water. Zelfs bij een zeer slecht oplosbaar zout zullen er altijd wel wat ionen aan het rooster ontsnappen als het zout in water is. De ontsnapte ionen (de producten) reageren terug om het zout te vormen.

Het volgende evenwicht stelt zich in: $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$

Stel de evenwichtsvoorwaarde op voor deze reactie.

Opgave 12.19 Evenwichtsvoorwaarde 3

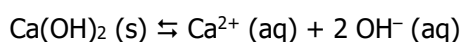
Geef de K_{ev} van de reactie:



Opgave 12.20 Oplosbaarheidsproduct

Om kalkwater te maken lossen we $\text{Ca}(\text{OH})_2$ op in water. Een deel ervan lost op en we krijgen een evenwicht.

Geef de K_{ev} van de reactie:



Bij zouten noemt men de evenwichtsvoorwaarde ook het *oplosbaarheidsproduct* K_{S} .

$$K_{\text{S}} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$$

De waarden zijn te vinden in BINAS tabel 46.

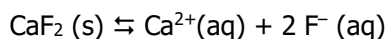
Opgave 12.21 Kalkwater

In het voorbeeld van kalkwater meten we als bij 20 °C evenwicht is ontstaan dat $[\text{Ca}^{2+}] = 7,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ en $[\text{OH}^-] = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$.

- Bereken de evenwichtsconstante, dus het oplosbaarheidsproduct K_{S} .
- Zoek het oplosbaarheidsproduct van $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bij 20 °C op en controleer je antwoord.

Opgave 12.22 Calciumfluoride

Calciumfluoride is een slecht oplosbaar zout:



- Zoek het oplosbaarheidsproduct op van calciumfluoride bij 20 °C.

Men brengt wat calciumfluoride in oplossing. Het teveel ligt op de bodem van het bekeerglas.

We gaan de concentratie van de calcium- en de fluoride-ionen in de oplossing berekenen.

- Geef de evenwichtsvoorwaarde.
- Noem $[Ca^{2+}] = x$. Hoe groot is $[F^-]$ dan?
- Vul deze waarden in in de evenwichtsvoorwaarde.
- Bereken x .
- Bereken $[F^-]$.
- Controleer je oplossing.

12.6 Evenwichtsvoorwaarde en concentratiebreuk

Als er geen evenwicht is kan de concentratiebreuk verschillende waarden hebben. *De concentratiebreuk $\neq K_{ev}$. Nu gaat het principe van Le Chatelier en van 't Hoff werken:*

Principe van Le Chatelier en van 't Hoff

principe van
Le Chatelier

Als een chemisch evenwicht is verstoord zal het zo veranderen dat de gevolgen zo veel mogelijk ongedaan worden gemaakt.

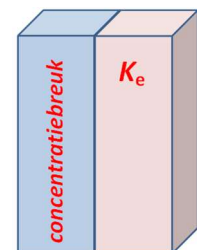
Er gaat dan een reactie verlopen om te zorgen dat de concentratiebreuk weer gelijk wordt aan K_{ev}

We bekijken de algemene reactie: reactanten (g) \rightleftharpoons producten (g)

De concentratiebreuk is $\frac{[\text{producten}]}{[\text{reactanten}]}$

Er zijn 3 situaties te onderscheiden:

- De concentratiebreuk = K_{ev}
De concentraties veranderen niet.
Er is evenwicht, zie Figuur 12.24.

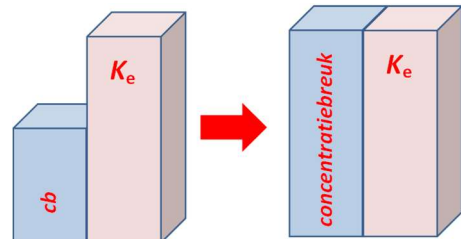


Figuur 12.24

Nu voegen we reactanten toe. Dat betekent dat de concentratie $[\text{reactanten}]$ groter wordt. De noemer van de breuk wordt groter, dus hele breuk wordt kleiner.

- De concentratiebreuk $< K_{ev}$

De breuk (zie Figuur 12.25) kan alleen weer groter worden als de concentratie $[\text{producten}]$ ook groter wordt. Dat betekent dat er (tijdelijk) meer reactanten worden omgezet waardoor $[\text{producten}]$ groter wordt en $[\text{reactanten}]$ kleiner. De reactie naar rechts is in het voordeel. Dat gaat door tot er weer evenwicht is.

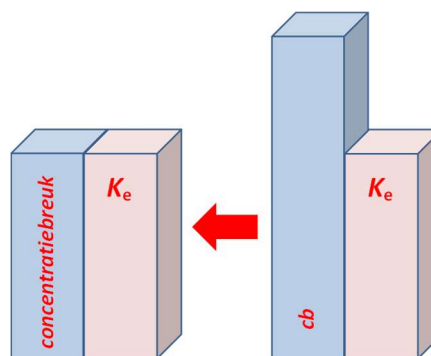


Figuur 12.25

Je kunt natuurlijk ook producten toevoegen. Dat betekent dat de concentratie $[\text{producten}]$ groter wordt. De teller van de breuk wordt groter, dus hele breuk wordt groter.

3. De concentratiebreuk $> K_{ev}$

De breuk (zie Figuur 12.26) kan alleen weer groter worden als de concentratie [reactanten] ook groter wordt. Dat betekent dat er (tijdelijk) meer producten worden omgezet waardoor [reactanten] groter wordt en [producten] kleiner. De reactie naar links is in het voordeel. Dat gaat door tot er weer evenwicht is.



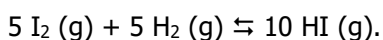
Figuur 12.26

Opgave 12.23 Evenwichtsconstante 1

We bekijken de reactie $I_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons 2 HI(g)$

- a. Geef de concentratiebreuk voor deze reactie.

In Figuur 12.22 was de reactie tussen 5 moleculen I_2 en 5 moleculen H_2 weergegeven.



- b. Als we aannemen aan dat de getallen de concentraties (of gasdrukken) voorstellen, bereken dan de concentratiebreuk.

Voor reacties van gasvormige stoffen zijn de waarden van K_{ev} te vinden in BINAS tabel 51.

- c. Zoek de waarde van K_{ev} bij 298 K.
d. Met welke van de drie bovenstaande situaties hebben we te maken?
e. Welk reactie zal tijdelijk extra gaan verlopen?

Opgave 12.24 Evenwichtsconstante 2

In een vat van $0,5 \text{ m}^3$ bevinden zich 3 gassen: $2,0 \text{ mol SO}_2$, $1,6 \text{ mol O}_2$ en $2,4 \text{ mol SO}_3$ bij een temperatuur van 500 K.

- a. Welke evenwichtsreactie speelt zich af tussen deze 3 stoffen? Maak hem kloppend!
b. Geef de evenwichtsvoorwaarde.
c. Bereken de concentratiebreuk.
d. Zoek de evenwichtsconstante in BINAS.
e. Is er evenwicht? Zo nee, beschrijf wat er aan de concentraties van de stoffen zal veranderen.

Opgave 12.25 Concentratie berekenen

Kijken we naar de reactie: $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2 NO(g)$

- a. Geef de evenwichtsvoorwaarde.
b. Zoek de evenwichtsconstante in BINAS bij een temperatuur van 500 K.
c. Zal dit evenwicht naar links of naar rechts liggen?

Verder is bekend dat $[N_2] = [O_2] = 0,10 \text{ mol/L}$

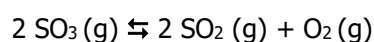
d. Bereken $[NO]$.

e. Klopt de uitkomst met antwoord c?

Opgave 12.26 Evenwichtsconstante 3

De evenwichtsconstante van de reactie $2 \text{SO}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3 (\text{g})$ bij 1000 K is 2,3.

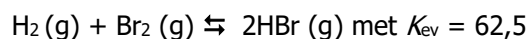
Hoe groot is bij dezelfde temperatuur de evenwichtsconstante van onderstaand evenwicht?



12.7 Berekeningen bij een evenwicht

Opgave 12.27 Concentratie berekenen 1

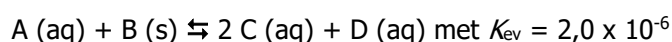
Gegeven de reactie:



Bereken de concentratie in evenwicht van Br_2 als gegeven is dat $[\text{HBr}] = 0,35 \text{ M}$ en $[\text{H}_2] = 0,22 \text{ M}$.

Opgave 12.28 Concentratie berekenen 2

Gegeven de reactie:



Bereken de concentratie in evenwicht van D_2 als gegeven is dat $[\text{A}] = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ en $[\text{C}] = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$

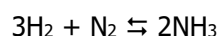
Soms is er maar één concentratie bekend en willen we de andere concentraties en de K_{ev} berekenen. De berekening wordt dan ingewikkelder.

Voorbeeld

In een reactor van 1000 L wordt 30,0 mol H_2 en 10,0 mol N_2 gemengd. Na enige tijd is er een evenwicht bereikt en is er 4,0 mol NH_3 ontstaan. Bereken de evenwichtsconstante.

Oplossing:

We stellen eerst de reactievergelijking op:



Nu maken een tabel met de concentraties aan het begin en bij evenwicht.

	$[\text{H}_2] (\text{mol/L})$	$[\text{N}_2] (\text{mol/L})$	$[\text{NH}_3] (\text{mol/L})$
begin	0,03	0,01	0
omgezet			0,004
evenwicht			

De molverhouding is 3 : 1 : 2

Er is dus 0,002 mol/L N₂ ontstaan en 0,006 mol/L H₂

	[H ₂] (mol/L)	[N ₂] (mol/L)	[NH ₃] (mol/L)
begin	0,03	0,01	0
omgezet	0,006	0,002	0,004
evenwicht			

Er is 0,3 – 0,06 = 0,24 mol/L H₂ over en 0,1 – 0,02 = 0,08 mol/L N₂.

	[H ₂] (mol/L)	[N ₂] (mol/L)	[NH ₃] (mol/L)
begin	0,03	0,01	0
omgezet	0,006	0,002	0,004
evenwicht	0,024	0,008	0,004

$$\text{De evenwichtsconstante } K_{\text{ev}} = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{H}_2]^3 \cdot [\text{N}_2]} = \frac{0,004^2}{0,024^3 \times 0,008} = 144,7$$

Opgave 12.29 Berekening aan evenwicht

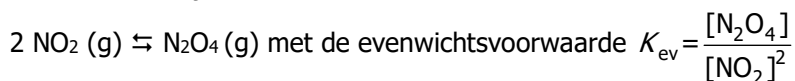
In een reactievat van 5,0 L brengt men 9,50 mol HCl (g) en 2,60 mol O₂ (g). Na enige tijd is er een evenwicht bereikt. Van de stoffen is 40 % omgezet en er is Cl₂ (g) en H₂O (g) ontstaan.

- Bereken de concentraties bij evenwicht.
- Bereken de evenwichtsconstante.

12.8 Kwalitatief onderzoek van evenwichten

Rekenen aan evenwichten is complex en tijdrovend. Met het principe van Le Chatelier en van 't Hoff kunnen wel eenvoudig beredeneren aan de hand van de evenwichtsvoorwaarde hoe de ligging van het evenwicht kan worden beïnvloed.

Als voorbeeld kijken we naar de reactie:



Er is evenwicht bij 20° C en de concentraties zijn op een bepaald moment:

$$[\text{NO}_2] = 0,015 \text{ mol/L en } [\text{N}_2\text{O}_4] = 0,002 \text{ mol/L}$$

Eerst kijken we of er evenwicht is:

$$K_{\text{ev}} = \frac{0,002}{0,015^2} = 8,89 \text{ en dat klopt met de waarde in BINAS}$$

Als we dit evenwicht willen veranderen kunnen we een aantal dingen doen.

- Een van de stoffen extra toevoegen of wegnemen.
- Het volume veranderen en daardoor de druk veranderen.
- De temperatuur veranderen door warmte toe of af te voeren.

Stoffen toevoegen

Als we extra NO₂ toevoegen zal de [NO₂] van 0,015 mol/L tijdelijk toenemen.

De concentratiebreuk $\frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2}$ wordt kleiner.

de noemer wordt groter dus de breuk wordt kleiner

De concentratiebreuk < K_{ev} .

Het systeem probeert de breuk aan te passen tot de evenwichtsconstante weer bereikt is. Dat kan alleen als de [N₂O₄] ook groter wordt. Het evenwicht schuift dus naar rechts. De nieuwe concentraties uitrekenen kan alleen via de a,b,c-formule (zie volgende paragraaf).

Veranderen van het volume

Als we het volume van het reactievat de helft verkleinen, wordt de druk 2 keer zo hoog en zullen alle concentraties dus twee keer zo groot worden.

De concentratiebreuk wordt $\frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2} = \frac{0,004}{0,030^2} = 4,44$ en dat is kleiner dan de K_{ev}

van 8,89.

Het evenwicht verschuift weer naar rechts en [N₂O₄] wordt groter. Volledig uitrekenen kan alleen met de a,b,c-formule.

Temperatuur veranderen

De waarde van de evenwichtsconstante K_{ev} is alleen afhankelijk van de temperatuur. Hierbij is er verschil tussen *exotherme* en *endotherme* reacties.

Bij een hogere temperatuur zal de K_{ev} voor de reactie $2 \text{NO}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4 (\text{g})$ kleiner worden.

Bij 500 K is hij $6,9 \cdot 10^{-4}$.

De concentratiebreuk was 8,89 en is dus veel groter dan $6,9 \cdot 10^{-4}$. Het evenwicht verschuift nu naar links. De [N₂O₄] daalt totdat de waarde van $6,9 \cdot 10^{-4}$ bereikt is.

Opgave 12.30 Calciumfluoride

We hebben een vat met NH₃, N₂ en H₂, drie gassen. De gassen verkeren met elkaar in evenwicht: $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3$

Hoe verandert de concentratie [NH₃] als we:

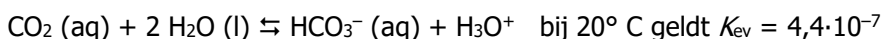
- Extra N₂ toevoegen?
- Waterstof wegnemen?
- De druk vergoten door het volume te verkleinen zodat alle concentraties groter worden?

Opgave 12.31 Deeltjesmodel

Verklaar met het deeltjesmodel waarom de evenwichtsconstante kleiner wordt bij een hogere temperatuur.

Opgave 12.32 Smitwater

Leiden we CO₂ in water, dan ontstaat het volgende evenwicht:



Men meet de $[\text{H}_3\text{O}^+] = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$

- Hoe luidt de evenwichtsvoorwaarde?
- Hoe groot is $[\text{HCO}_3^-]$?
- Bereken de concentratie opgelost CO₂.

Berekenen van concentraties bij een evenwicht

VERDIEPING

We kunnen nu ook de concentraties in de evenwichtstoestand uitrekenen van bijvoorbeeld de reactie $\text{I}_2 (\text{g}) + \text{H}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI} (\text{g})$.

Dat is een wiskundige uitdaging, maar we laten hem toch een keer zien. We gaan uit van de getallen in Figuur 12.22. Dus $[\text{I}_2] = 5 \text{ mol/L}$ en $[\text{H}_2] = 5 \text{ mol/L}$.

In het begin is er alleen I₂ en H₂. De concentratiebreuk is dan nul.

	[I ₂] (mol/L)	[H ₂] (mol/L)	[HI] (mol/L)
begin	5	5	0
omgezet			
evenwicht			

In de evenwichtssituatie is een deel I₂ omgezet. We weten niet hoeveel, dus we stellen deze hoeveelheid $x \text{ mol/L}$. Dan is er ook $x \text{ mol/L}$ H₂ omgezet en er is $2x \text{ mol/L}$ HI ontstaan. Invullen dus.

	[I ₂] (mol/L)	[H ₂] (mol/L)	[HI] (mol/L)
begin	5	5	0
omgezet	x	x	$2x$
evenwicht			

Als er bij evenwicht er $x \text{ mol/L}$ I₂ is omgezet is er dus $(5 - x) \text{ mol/L}$ I₂ over.

	[I ₂] (mol/L)	[H ₂] (mol/L)	[HI] (mol/L)
begin	5	5	0
omgezet	x	x	$2x$
evenwicht	$5 - x$	$5 - x$	$2x$

We vullen de concentraties van de laatste regel in in de evenwichtsvoorwaarde en werken dit helemaal uit om de waarde van x te berekenen.

$$K_{\text{ev}} = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]} = \frac{(2x)^2}{(5-x) \cdot (5-x)} = 870$$

$$(2x)^2 = 870 \times (5 - x) \times (5 - x)$$

$$4x^2 = 870 \times (25 - 10x + x^2)$$

$$4x^2 = 21.750 - 8700x + 870x^2$$

$$866x^2 - 8700x + 21.750 = 0$$

Deze vergelijking is van het type $ax^2 + bx + c = 0$

a,b,c-formule en de algemene oplossing is $x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$ dit heet de a,b,c-formule.

In ons voorbeeld zien we dat:

$$a = 866$$

$$b = -8700$$

$$c = 21.750$$

Invullen

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} = \frac{8700 \pm \sqrt{(-8700)^2 - 4 \times 866 \times 21.750}}{2 \times 866} = \frac{8700 \pm 589,9}{1732}$$

De vergelijking kent altijd 2 oplossingen waarvan er een onbruikbaar is.

$$x = \frac{8700 - 589,9}{1732} = 4,68 \text{ en } x = \frac{8700 + 589,9}{1732} = 5,36$$

Volgens de laatste oplossing is er meer omgezet dan er was en dat kan natuurlijk niet.

De oplossing is: $x = 4,68 \text{ mol/L}$

De evenwichtssituatie is dan:

	[I ₂] (mol/L)	[H ₂] (mol/L)	[HI] (mol/L)
begin	5	5	0
omgezet	4,6825	4,6825	9,365
evenwicht	0,3175	0,3175	9,365

Dit evenwicht ligt sterk naar rechts.

We hebben nog een controle.

$$K_{\text{ev}} = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]} = \frac{9,365^2}{0,3175 \times 0,3175} = 870 \text{ en dit klopt inderdaad.}$$

Opgave 12.33 Evenwicht berekenen

VERDIEPING

Ga uit van de reactie: $\text{CO (g)} + \text{H}_2\text{O (g)} \rightleftharpoons \text{CO}_2 \text{ (g)} + \text{H}_2$

We laten in een vat van 1 m³ 5,0 mol CO reageren met 6,0 mol H₂O bij een temperatuur van 500 K.

Bereken de concentraties in de evenwichtssituatie.

Vereenvoudiging bij grote of kleine K_{ev}

Berekenen van evenwichtstoestanden met de a,b,c-formule is ingewikkeld. In een aantal gevallen kan de berekening vereenvoudigd worden. We zullen twee situaties bespreken.

Kleine evenwichtsconstante K_{ev}

Wanneer de evenwichtsconstante van een reactie kleiner is dan 10^{-4} (0,001) kan de berekening zonder a,b,c-formule worden uitgevoerd.

Als voorbeeld de reactie: $I_2(g) \rightleftharpoons 2 I^-(aq)$ met evenwichtsconstante $K_{ev} = 5,6 \cdot 10^{-12}$

De evenwichtsvoorwaarde is $K_{ev} = \frac{[I^-]^2}{[I_2]}$

Een zeer lage waarde voor K_{ev} betekent dat het evenwicht zeer sterk naar links ligt. Er zal heel weinig product gevormd zijn.

We gaan uit van een beginsituatie met $[I_2] = 0,45$ mol/L en vullen de tabel in. We nemen aan dat er in de evenwichtstoestand x mol/L I_2 is omgezet.

	$[I_2]$ (mol/L)	$[I^-]$ (mol/L)
begin	0,45	0
omgezet	x	$2x$
evenwicht	$0,45 - x$	$2x$

$$\text{ingevuld } K_{ev} = \frac{[I^-]^2}{[I_2]} = \frac{(2x)^2}{0,45 - x}$$

De aanname is nu dat x zo klein is dat hij verwaarloosd mag worden ten opzichte van 0,45.

$$\text{Dat geeft } \frac{(2x)^2}{0,45} = 5,6 \cdot 10^{-12}$$

Oplossen:

$$(2x)^2 = 0,45 \times 5,6 \cdot 10^{-12} \Rightarrow 4x^2 = 2,52 \cdot 10^{-12}$$

$$x^2 = \frac{2,52 \cdot 10^{-12}}{4} = 6,3 \cdot 10^{-13} \Rightarrow x = \sqrt{6,3 \cdot 10^{-13}} = 7,94 \cdot 10^{-7}$$

Er is dus $2 \times 7,94 \cdot 10^{-7}$ mol/L = $1,59 \cdot 10^{-6}$ mol/L product I^- gevormd.

Opgave 12.34 Controle

Vul de waarde van x in in de evenwichtsvoorwaarde $\frac{(2x)^2}{0,45 - x} = 5,6 \cdot 10^{-12}$ en controleer of de vereenvoudiging terecht was.

Grote evenwichtsconstante K_{ev}

Wanneer de evenwichtsconstante van een reactie groter is dan 10^4 (10.000) kan de berekening ook zonder a,b,c-formule worden uitgevoerd.

Als voorbeeld de reactie

$2 NO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2 NOCl(g)$ met evenwichtsconstante $K_{ev} = 6,25 \cdot 10^4$

De evenwichtsvoorwaarde is $K_{ev} = \frac{[NOCl]^2}{[NO]^2 \cdot [Cl_2]}$

Een zeer hoge waarde voor K_{ev} betekent dat zeer sterk naar rechts ligt. Er zal zeer veel product gevormd zijn. We nemen aan dat de het evenwicht 100 % naar rechts ligt.

We gaan uit van beginconcentraties van 2,0 mol/L. We nemen als begintoeestand aan dat we 100 % product hebben. Alle NO is verbruikt en de helft van de Cl_2 . Vervolgens nemen we aan dat er x mol/L Cl_2 is terug gereageerd tot de evenwichtstoestand. Er is dan $2x$ mol/L NO ontstaan en er $2x$ mol/L NOCl verdwenen. Zie tabel.

	[NO] (mol/L)	[Cl ₂] (mol/L)	[NOCl] (mol/L)
eind	0	1,0	2,0
terug gereageerd	+2x	+x	-2x
evenwicht	2x	1,0 + x	2,0 - 2x

$$K_{ev} = \frac{[NOCl]^2}{[NO]^2 \cdot [Cl_2]} = \frac{(2,0 - 2x)^2}{(2x)^2 \times (1,0 + x)} = 6,25 \cdot 10^4$$

Nu nemen we aan dat x erg klein is en te verwaarlozen ten opzichte van 2,0 en 1,0.

$$\frac{(2,0)^2}{(2x)^2 \times (1,0)} = 6,25 \cdot 10^4 \Rightarrow \frac{4}{4x^2} = 6,25 \cdot 10^4 \Rightarrow \frac{1}{x^2} = 6,25 \cdot 10^4$$

$$x^2 = \frac{1}{6,25 \cdot 10^4} = 1,6 \cdot 10^{-5} \Rightarrow x = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-5}} = 4,0 \cdot 10^{-3}$$

Er is dus $4,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L Cl_2 overgebleven en $8,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L NO.

Er is $(2,0 - 8,0 \cdot 10^{-3}) = 1,992$ mol/L NOCl gevormd.

Inderdaad bijna 100 % omzetting.

Opgave 12.35 Controle

Vul de waarde van x in in de evenwichtsvoorwaarde $\frac{(2,0 - 2x)^2}{(2x)^2 \times (1,0 + x)} = 6,25 \cdot 10^4$ en controleer of de vereenvoudiging terecht was.

Oplosbaarheid van zouten

oplosbaarheid

Aan het oplosbaarheidsproduct is niet zo snel te zien hoeveel van een bepaalde stof maximaal oplost. Het begrip oplosbaarheid is veel duidelijker. In het hoofdstuk Zouten hebben het gehad over goed en slecht oplosbare zouten. De grootheid oplosbaarheid geeft met een getal aan hoeveel stof er maximaal oplost.

Definitie oplosbaarheid

De oplosbaarheid van een vaste stof in water is gelijk aan de concentratie van die stof in een verzadigde oplossing.

symbool s (van Eng. solubility) en de eenheid is mol/(kg water)

De oplosbaarheid hangt (natuurlijk) af van de temperatuur. Bij een hogere temperatuur zal de oplosbaarheid vrijwel altijd groter zijn.

De waarden van de oplosbaarheid van zouten zijn te vinden in BINAS tabel 45B.

De oplosbaarheid kan ook uitgerekend worden als het oplosbaarheidsproduct bekend is.

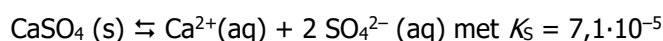
Gegeven:

Je brengt 4,256 g CaSO_4 in water en vult aan tot 1,000 L. Na enige tijd ligt er nog een beetje CaSO_4 op de bodem.

- Bereken de waarde van de oplosbaarheid, $s(\text{CaSO}_4)$, in mol/(kg water).
- Bereken de massa CaSO_4 die op de bodem van het bekersglas ligt.

Oplossing:

- CaSO_4 is matig oplosbaar:



$$[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]^2 = 7,1 \cdot 10^{-5} \text{ (bij } 20 \text{ }^\circ\text{C)}$$

De oplosbaarheid van CaSO_4 is de concentratie ervan in de verzadigde oplossing en dus ook gelijk aan $[\text{Ca}^{2+}]$. Dan geldt ook: $[\text{SO}_4^{2-}] = 2[\text{Ca}^{2+}]$.

$$\text{Invullen geeft } [\text{Ca}^{2+}] \cdot (2[\text{Ca}^{2+}])^2 = 7,1 \cdot 10^{-5}$$

$$4[\text{Ca}^{2+}]^3 = 7,1 \cdot 10^{-5} \Rightarrow [\text{Ca}^{2+}]^3 = \frac{7,1 \cdot 10^{-5}}{4} = 1,775 \cdot 10^{-5}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = \sqrt[3]{1,775 \cdot 10^{-5}} = 0,026 \text{ mol/L}$$

We nemen aan dat 1,000 L water 0,9982 kg bij 20 °C weegt.

De oplosbaarheid van CaSO_4 is dan:

$$s = 0,026 \text{ mol/L} = \frac{0,026 \text{ mol}}{1,000 \text{ L}} = \frac{0,026 \text{ mol}}{0,9982 \text{ kg}} = 0,026 \frac{\text{mol}}{\text{kg}}$$

- $[\text{Ca}^{2+}] = 0,026 \text{ mol/L}$ dus $[\text{CaSO}_4] = 0,026 \text{ mol/L}$

$$n(\text{CaSO}_4) = c \times V = 0,026 \times 1,000 = 0,026 \text{ mol}$$

$$m(\text{CaSO}_4) = n \times m = 0,026 \times 136,1 = 3,539 \text{ g}$$

Er ligt nog $m = 4,256 - 3,539 = 0,717 \text{ g}$ CaSO_4 op de bodem.

Opgave 12.36 Oplosbaarheid

Zilverfosfaat (Ag_3PO_4) is een slecht oplosbare stof.

- a. Noteer het oplos-evenwicht en de evenwichtsvoorwaarde.
- b. Bereken de oplosbaarheid van zilverfosfaat bij 298 K.