

Ik ondervind enkele problemen in verband met de definitie en de gebruikelijke afleiding van de evenwichtsconstante, zoals blijkt uit onderstaande vragen.

Veronderstel volgend chemisch evenwicht:



De reactiesnelheid voor de reactie naar rechts wordt gedefinieerd als $v_r = -\frac{d[A]}{a \cdot dt} = k_r \cdot [A]^a \cdot [B]^b$.

De reactiesnelheid voor de reactie naar links wordt gedefinieerd als $v_l = -\frac{d[C]}{c \cdot dt} = k_l \cdot [C]^c \cdot [D]^d$.

Vraag 1

Waarom zijn bij evenwichtsreacties de exponenten van de concentraties in de reactiesnelheidsvergelijking gelijk aan de voorgetallen van de reactievergelijking? Voordien hebben we de leerlingen meegedeeld dat de exponenten in de reactiesnelheidsvergelijking **niet noodzakelijk** gelijk zijn aan die voorgetallen, maar experimenteel moeten bepaald worden.

Vraag 2

Bij een chemisch evenwicht veranderen de concentraties van de stoffen niet meer. We kunnen dus

stellen dat, bij evenwicht, $v_{rev} = -\frac{d[A]}{a \cdot dt} = -\frac{d[B]}{b \cdot dt} = \frac{d[C]}{c \cdot dt} = \frac{d[D]}{d \cdot dt} = 0$ en

$v_{lev} = -\frac{d[C]}{c \cdot dt} = -\frac{d[D]}{d \cdot dt} = \frac{d[A]}{a \cdot dt} = \frac{d[B]}{b \cdot dt} = 0$. Anderzijds kunnen we stellen dat, bij evenwicht,

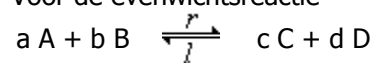
$v_{rev} = k_r \cdot [A]_{ev}^a \cdot [B]_{ev}^b = v_{lev} = k_l \cdot [C]_{ev}^c \cdot [D]_{ev}^d$ en daaruit volgt, vermits de concentraties bij evenwicht niet gelijk zijn aan 0, dat deze snelheden **niet** gelijk zijn aan 0.

Dit zijn verschillende conclusies! Welke redeneringsfout heb ik gemaakt?

Antwoord 1

Jouw opmerking is volkomen terecht!

Voor de evenwichtsreactie

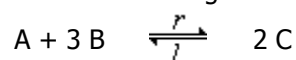


zouden we moeten schrijven: $v_r = -\frac{d[A]}{a \cdot dt} = k_r \cdot [A]^w \cdot [B]^x$ en $v_l = -\frac{d[C]}{c \cdot dt} = k_l \cdot [C]^y \cdot [D]^z$.

Maar ... hoe komen we dan tot de klassieke uitdrukking voor de evenwichtsconstante

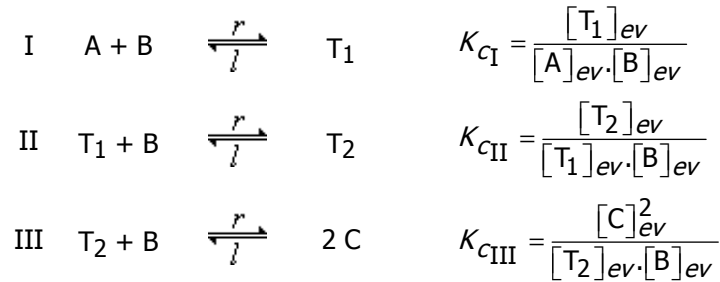
$$K_c = \frac{k_r}{k_l} = \frac{[C]_{ev}^c \cdot [D]_{ev}^d}{[A]_{ev}^a \cdot [B]_{ev}^b} ?$$

Laat ons even volgend evenwicht onderzoeken:

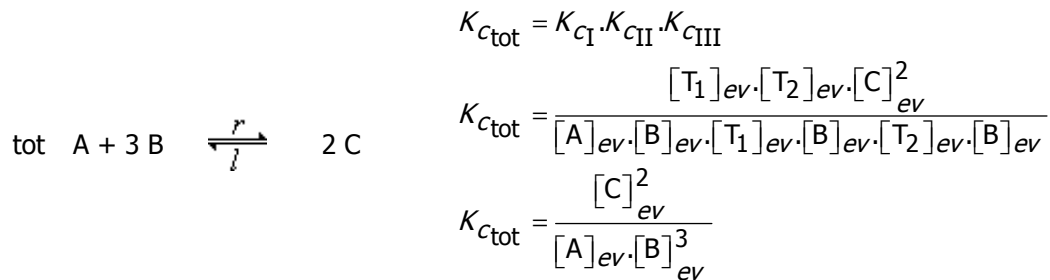


Het is zeer onwaarschijnlijk dat polymoleculaire reacties in één stap gebeuren. De kans dat één A-molecuul botst met 3 B-moleculen is zeer klein, zonet onbestaand! Bovenstaand evenwicht zal dus waarschijnlijk uit een aantal deelreacties bestaan. Bij evenwicht is elk van deze deelreacties in evenwicht.

Een mogelijk mechanisme is de opeenvolging van onderstaande elementaire processen:

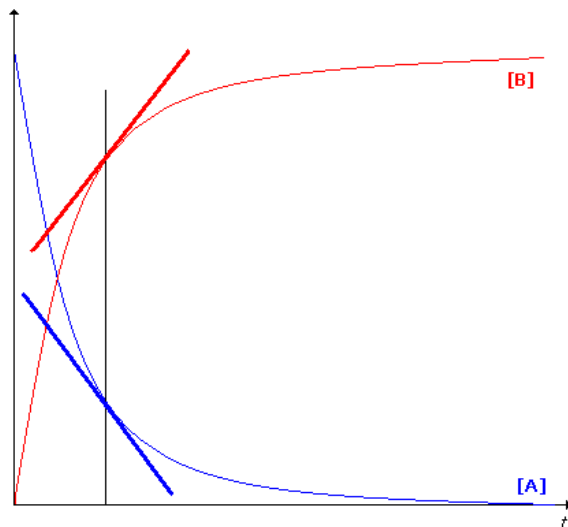


Als we nu de som maken van deze deelreacties, dan vinden we de globale reactie met de daarbij horende evenwichtsconstante.



Zoals je merkt zijn de exponenten in deze uitdrukking wel degelijk de voorgetallen uit de reactievergelijking.

Antwoord 2



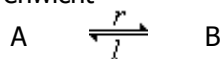
Voor een (theoretische) aflopende reactie



kunnen we de verandering van de concentraties in functie van de tijd grafisch voorstellen. Op elk ogenblik is, in dit voorbeeld, de vermindering van de concentratie van A gelijk aan de toename van de concentratie van B. De raaklijnen (op hetzelfde tijdstip) aan beide krommen hebben, op het teken na, dezelfde richtingscoëfficiënt. Immers:

$$v = -\frac{d[\text{A}]}{dt} = \frac{d[\text{B}]}{dt}.$$

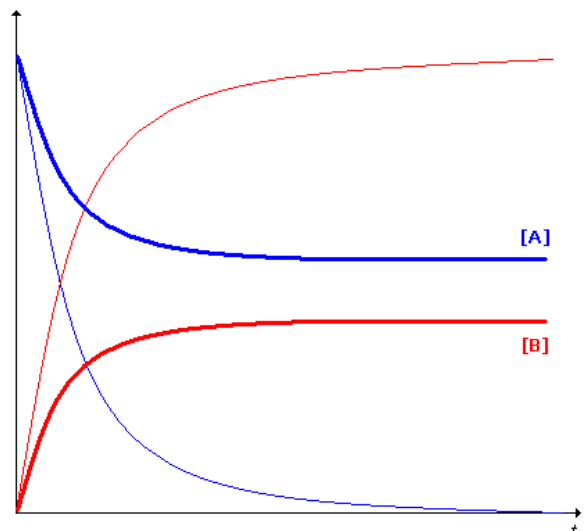
Als we nu te maken hebben met een chemisch evenwicht



dan is de werkelijk verlopende reactie in wezen de combinatie van twee reacties:

1. de reactie naar rechts, gekenmerkt door een snelheid: $v_r = k_r \cdot [\text{A}]$,
2. de reactie naar links, gekenmerkt door een snelheid: $v_l = k_l \cdot [\text{B}]$.

De feitelijk vastgestelde reactiesnelheid (af te leiden uit de figuur [A] t.o.v. t en [B] t.o.v. t) (en als we starten met alleen maar A) is dus:



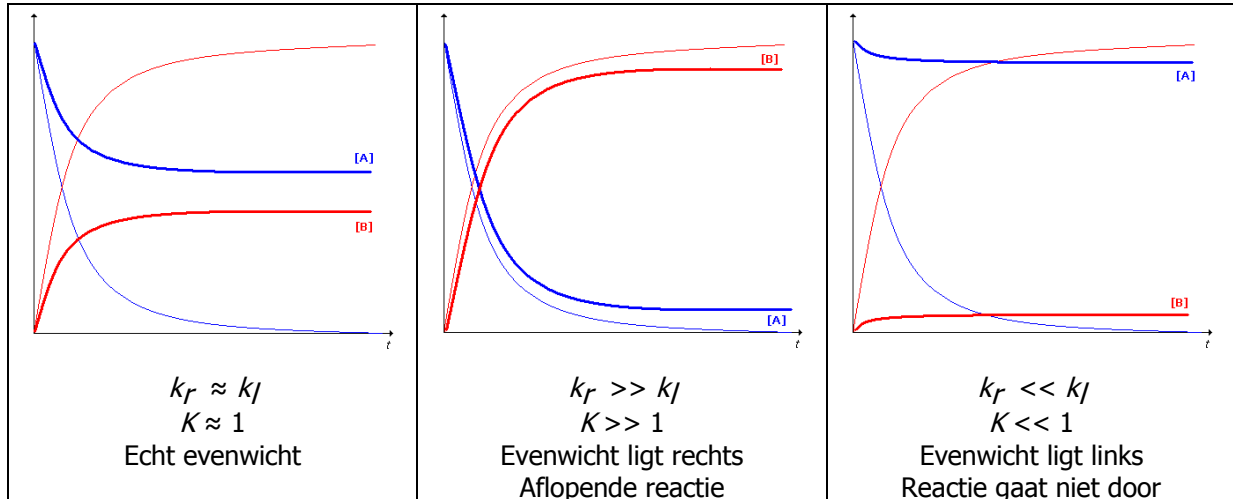
$$v_{tot} = v_r - v_l = k_r \cdot [A] - k_l \cdot [B].$$

Bij evenwicht worden $v_r = v_l$ of $k_r \cdot [A] = k_l \cdot [B]$. Daaruit volgt: $\frac{k_r}{k_l} = K = \frac{[B]}{[A]}$.

Anders gezegd, elke helling in bovenstaande grafiek geeft weer:

- **NIET** de individuele snelheid $v_r = k_r \cdot [A]$ of $v_l = k_l \cdot [B]$,
- **WEL** de **totale** snelheid $v_{tot} = v_r - v_l = k_r \cdot [A] - k_l \cdot [B]$.

Of ook: de hellingen geven weer het **verschil in snelheid** tussen de voor- en terugwaartse reacties.



Opmerking

Het heeft dus gewoon geen zin om te spreken van **de** snelheid van een evenwicht, toch niet in de klassieke betekenis van reactiesnelheid. Als de evenwichtstoestand bereikt is (meestal zeer vlug), veranderen inderdaad de concentraties niet meer*. Het heeft vanaf dat ogenblik geen zin om de snelheid te definiëren als de verandering van de concentraties per tijdseenheid. Je kan wel spreken van de snelheid waarmee het evenwicht bereikt wordt, maar dat is een heel ander begrip.

Alhoewel elke vergelijking ergens mank loopt, willen we er ons toch aan wagen.

Een wielrenner zit volop te zweten tijdens een trainingssessie op rollen. Hoe groot is zijn snelheid? 45 km/h? Nochtans geraakt hij nooit in Echternach!

Snelheid is dus een relatief begrip, dat een duidelijke definitie vereist en waarvan de getalwaarde in sterke mate afhangt van die definitie.

* De evenwichtstoestand lijkt wel een stationaire toestand. Niet is echter minder waar. Experimenteel (via gemerkte atomen) werd vastgesteld dat er in die toestand nog steeds reacties plaatsgrijpen in beide richtingen, maar met dezelfde snelheid.