Kjemisk likevekt

Dersom vi lar 2 mol H-atomer reager med 1 mol O-atomer så vil vi få 1 mol H_2O molekyler (som vi har diskutert tidligere).

$$2\ H + 1\ O \rightarrow 1\ H_2O$$

Denne reaksjonen er *irreversibel*, dvs reaksjonen er fullstendig.

Ikke alle reaksjoner er fullstendige. Noen er *reversible*, dvs kun litt av utgangstoffene reagerer og danner produkter. Slik at reaktanter og produkter vil være i *likevekt* med hverandre.

Et meget viktig eksempel er dannelse av ammoniakk (som inngår i produksjon av kunstgjødsel) fra hydrogen og nitrogen.

$$3H_2 + N_2 \rightleftarrows 2NH_3$$

La oss bruke denne reaksjonen som et eksempel når vi belyser *likevekt*.

Likevekt betyr at vi kan få dannet reaktanter fra produkter så vel som produkter fra reaktanter. I vårt eksempel betyr det at vi får NH_3 ved å blande N_2 og H_2 og at vi får N_2 og H_2 fra NH_3.

$$3H_2 + N_2 \rightarrow 2NH_3$$

$$2NH_3 \rightarrow 3H_2 + N_2$$

Dette kan enklere skrives

$$3H_2 + N_2 \rightleftarrows 2NH_3$$

En likevekt er alltid *dynamisk* (i bevegelse). I vårt tilfelle vil NH_3 reagere og gi N_2 og H_2 like raskt som som N_2 og H_2 reagerer og gir NH_3 *ved likevekt*.

Konsentrasjonen av stoffene som deltar i reaksjonen ($[N_2]$, $[H_2]$ og $[NH_3]$) er konstante ved likevekt.

Likevektskonstanten K, som er definert som følgende: $K = \frac{[NH_3]^2}{[H_2]^3[N_2]}$

forteller oss om reaktantene eller produktene er mest stabile i likevekten. $[NH_3]$, $[H_2]$ og $[N_2]$ er i dette tilfellet *likevektskonsentrasjoner !!!!!*

$$3H_2 + N_2 \overset{K}{\rightleftarrows} 2NH_3$$

Dersom $K > 1$ er produktene mest stabile

(likevekten er forskjøvet mot høyre)

Dersom $K < 1$ er reaktantene mest stabile

(likevekten er forskjøvet mot venstre)

Dersom $K = 1$ er reaktantene og produktene like stabile

Generelt for en likevekt:

$$aA + bB \rightleftarrows cC + dD$$

Har vi

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

Dette kalles massevirkningsloven og er meget, meget viktig i kjemi.

Beregning av likevektskonstanter

Når vi skal beregne en likevektskonstant må i først uttrykket for massevirkningsloven for likevekten settes opp. Deretter må *likevektskonsentrasjonene* til produkter og reaktanter i likevekten settes inn i uttrykket.

Igjen benytter vi oss av et eksempel.

$$H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI$$

Denne reaksjonen er allerede balansert slik at uttrykket vårt blir:

$$K = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$$

Likevektskonsentrasjonene er: $[H_2] = 0.20M$, $[I_2] = 0.10M$, $[HI] = 1.0M$

$$K = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{(1.0M)^2}{(0.2M)\bullet(0.1M)} = 50$$

Le Châteliers prinsipp

I et system som er i likevekt vil et ytre inngrep føre til reaksjon i slik retning at virkningen av inngrepet blir redusert

1) $A + B \rightleftarrows C + \text{Energi}$ Eksoterm

2) $\text{Energi} + A + B \rightleftarrows C$ Endoterm

Faktorer som griper inn i en likevekt:

- Tilføring fjerning av stoff
- Endring av trykk
- Endring av temperatur

En katalysator vil gjøre reaksjonene raskere, men vil ikke forskyve likevekter

Le Châteliers prinsipp

Eksempler

$$3H_2 + N_2 \overset{K}{\rightleftarrows} 2NH_3 + \text{Energi}$$

Det er flere molekyler på reaktantsiden enn produkt siden. Økt trykk forskyver likevekten mot produktsiden

Reaksjoner produserer varme slik at økt temperatur forskyver likevekten mot reaktantsiden

Tilførsel av N_2 og H_2 forskyver likevekten mot produktsiden.

Fjerning av NH_3 forskyver likevekten mot produktsiden.

Termodynamikk

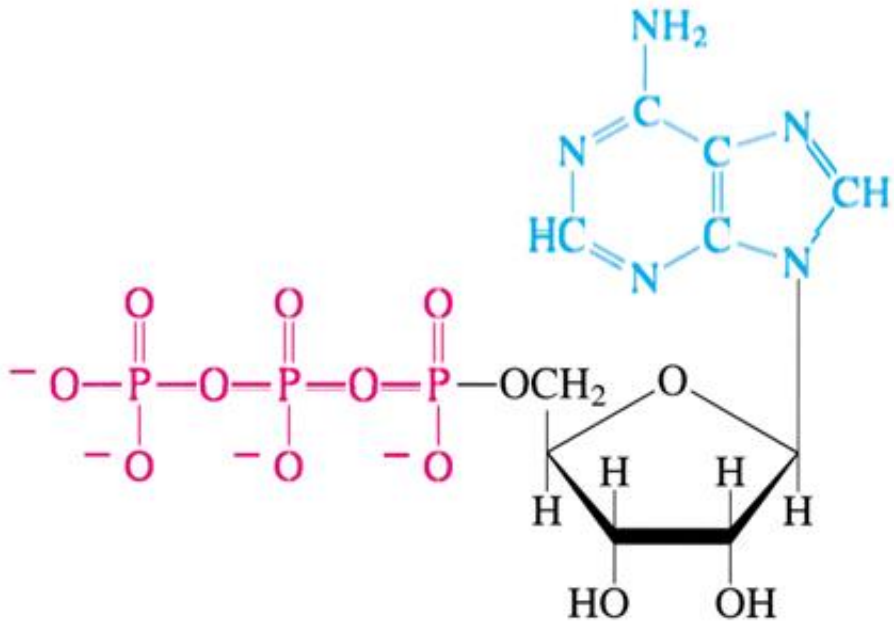
Likevektskonstanten *K* kan relateres til en *termodynamisk* parameter som kalles *frienergi* og har symbol *G*. Vi er opptatt av *forskjellen* (forkortes som Δ) i frienergi etter en reaksjon.

$$\Delta G = -RT \ln K$$

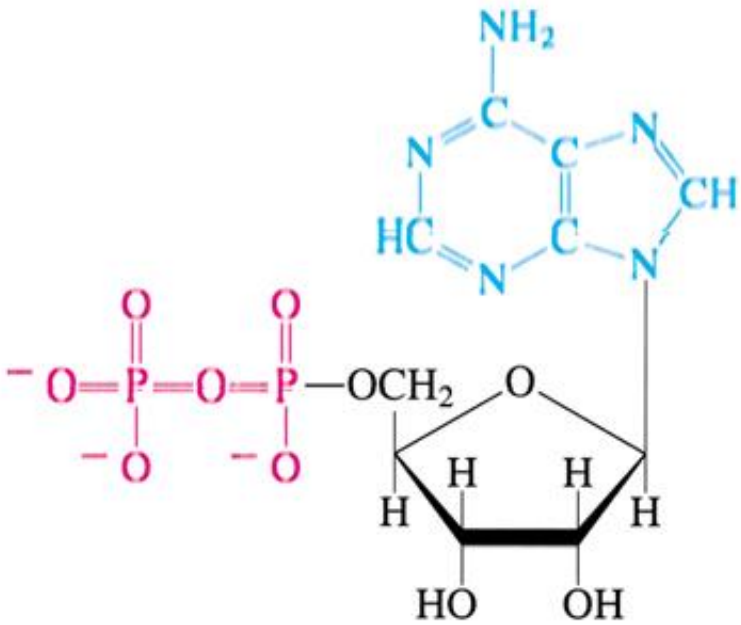
Frienergien (Δ*G)* er den *mengde* energi som en reaksjon enten *produserer* eller *forbruker*.

Et eksempel er hydrolyse av adenosintrifosfat (ATP) til adenosindifosfat (ADP) og fosfat som foregår i kroppen vår når *vi utfører arbeid*.

$$\text{ATP} \longrightarrow \text{ADP} + \text{P}_\text{i}$$



Adenosine triphosphate
(ATP)



Adenosine diphosphate
(ADP)

ATP $\longrightarrow$ ADP + Pi $\qquad \Delta G$ = -30 kJ/mol

Det betyr at dersom vi hydrolyserer 1 mol ATP, er 30 000 J tilgjengelig til å utføre arbeid (løpe opp trapper, studere kjemi, heve en ølseidel mm)

Når ΔG er *negativ* er reaksjonen *spontan*, reaksjonen avgir energi (fortegnet er negativt fordi reaksjonen avgir energi til universet).

Når ΔG er *positiv* er reaksjon *ikke spontan*, reaksjonen krever energi for å fullføres.

Når reaksjonen går motsatt vei er ΔG lik med motsatt fortegn

$$ADP + Pi \longrightarrow ATP \qquad \Delta G = 30 \text{ kJ/mol}$$

ATP får vi fra forbrenning av glukose:

$$1 \text{ glukose} + 36\ ADP + 36\ P_i + 36\ H^+ + 6\ O_2 \longrightarrow$$

$$6\ CO_2 + 36\ ATP + 42\ H_2O$$

Hva gjør en reaksjon spontan?

Naturen elsker uorden, faktisk så mye at dersom en reaksjon *øker graden av uorden* i universet så er reaksjonen spontan.

I naturvitenskapen bruker vi ordet *entropi* (*S*) om grad av uorden. Setningen over kan omformuleres til en naturlov, termodynamikkens andre lov:

Entropien til universet øker ved en spontan forandring

Entropi er *energi* akkurat som varme (*q*) og arbeid (*w*). Benevningen til entropi er joule per kelvin mol (J/K mol)

Det er lettere å rote enn å rydde :-)

Hvordan kan vi øke entropien (grad av uorden)?

- La fast stoff gå over til væske (væsker er mer uordnet enn faste stoffer)

$$H_2O\ (s) \rightarrow H_2O\ (l) \qquad \Delta S = 22\ \text{J/K mol}$$

- La væske gå over til gass (gasser er mer uordnet enn væsker)

$$H_2O\ (l) \rightarrow H_2O\ (g) \qquad \Delta S = 109\ \text{J/K mol}$$

- La det være flere produktforbindelser enn reaktantforbindelser

$$ATP \rightarrow ADP + P_i \qquad \Delta S = 32\ \text{J/K mol}$$

- Reaksjonen produserer varme (forkortes *q*). Bevegelse gir varme, varme gir bevegelse som igjen gir økt entropi

$$ATP \rightarrow ADP + Pi \qquad q = -20\ \text{kJ/mol}$$

(fortegnet er negativt fordi reaksjonen *avgir* varme til universet, reaksjonen er *eksoterm*)

Når reaksjonene går motsatt vei er fortegnene til *S* og *q* de samme med motsatt fortegn

H_2O (l) $\rightarrow$ H_2O (s) ΔS = -22 J/K mol

H_2O (g) $\rightarrow$ H_2O (s) ΔS = -109 J/K mol

ADP + P_i $\rightarrow$ ATP ΔS = -32 J/K mol

ADP + P_i $\rightarrow$ ATP q = 20 kJ/mol

(nå er reaksjonen *endoterm*, opptar varme)

Dette er en konsekvens av en annen naturlov, termodynamikkens første lov:

Energi kan ikke skapes eller ødelegges

Termodynamikkens første og andre lov forteller oss at en evighetsmaskin aldri kan lages

Sammenhengen mellom frienergi, entropi og varme

Kort oppsummert, positiv entropiforandring etter en reaksjon gjør at reaksjonen er spontan. Negativ frienergiforandring er også et tegn på en spontan reaksjon og hvor mye energi er tilgjengelig til å utføre arbeid. I tillegg vil produsert varme øke entropien og med det spontaniteten.

Hva er sammenhengen?

$$\Delta G = q - T\Delta S$$

Når reaksjonen skjer ved *konstant trykk* (p) defineres varmen (q) som *entalpi* med symbol (H). Forskjellen i reaksjonsvarme skrives som ΔH.

Slik at

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Denne er den tredje mest viktige sammenheng i kjemi

La oss vende tilbake til eksempelet vårt ATP $\rightarrow$ ADP + P_i

ΔS = 32 J/K mol og ΔH = -20 000 J/mol ved T = 310 K

(t = 37 ^{0}C, i termodynamikken benytter vi oss av absolutt temperatur hvor 1 K = 1 ^{0}C og 0 ^{0}C = 273.15 K slik at 37 ^{0}C = 273.15 K + 37 K = 310.15 K som vi for enkelthetens skyld kaller 310 K ☺)

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ = - 20 000 J/mol + 310 J/K mol • 32 J/K mol

= -30 000 J/mol = - 30 kJ/mol

På denne måten kan vi regne ut hvor mye frienergi vi har til disposisjon.

Hva er likevektskonstanten for reaksjonen ATP $\rightarrow$ ADP + P_i ved t = 37 ^{0}C (T = 310 K) og R er er en konstant (gasskonstanten) med verdien 8.315 J/K mol.

$$\Delta G = -RT \ln K \Rightarrow \ln K = -\frac{\Delta G}{RT} \Rightarrow K = e^{-\frac{\Delta G}{RT}}$$

$$K = e^{-\frac{-30000\ \text{J/mol}}{8.315\ \text{J/K mol} \cdot 310\ \text{K}}} = 113540$$

Hva er frienergiforandringen (ΔG) for likevekten $H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI$ (som vist tidligere) når likevektskonstanten (K) er 50 ved t = 37 ^{0}C (T = 310 K) og R er er en konstant (gasskonstanten) med verdien 8.315 J/K mol.

$$\Delta G = -RT \ln K = -8.315\ \text{J/K mol} \cdot 310\ \text{K} \cdot \ln 50 = -10083\ \text{J/mol}$$

$$\Delta G = -10.1\ \text{kJ/mol}$$

K er større enn 1 dvs produkter er mest stabile, ΔG er mindre enn 0 dvs produkter mest stabile