

# HOOFDSTUK THERMODYNAMICA

---

# THERMODYNAMICA

<b>1. TERMINOLOGIE</b> .....	<b>2</b>
1.1 SPONTANĒITEIT .....	2
1.2 ENERGIE.....	2
1.3 WARMTE EN TEMPERATUUR .....	4
1.4 ARBEID .....	6
1.5 UNIVERSUM, SYSTEEM, OMGEVING EN PROCES .....	6
1.6 THERMODYNAMISCHE TOESTAND.....	7
1.7 THERMODYNAMISCHE STANDAARDTOESTAND.....	8
<b>2. INWENDIGE ENERGIE U VAN EEN SYSTEEM</b> .....	<b>9</b>
2.1 INDELING KINETISCHE EN POTENTIĒLE ENERGIE .....	9
2.2 INDELING NULPUNTSENERGIE EN THERMISCHE ENERGIE .....	10
<b>3. EERSTE HOOFDWET VAN DE THERMODYNAMICA</b> .....	<b>13</b>
<b>4. ENTHALPIE H</b> .....	<b>15</b>
4.1 DEFINITIE EN BETEKENIS .....	15
4.2 OORSPRONG ENTHALPIE.....	16
4.3 BEPALING VAN DE ENTHALPIE VAN EEN CHEMISCHE REACTIE .....	18
1. <i>Wet van Hess</i> .....	18
2. <i>De standaardvormingsenthalpie <math>\Delta H^{\circ}_f</math></i> .....	21
3. <i>De dissociatie-energie of -enthalpie</i> .....	23
<b>5. ENTROPIE S</b> .....	<b>26</b>
<b>6. VRIJE GIBBS-ENERGIE G</b> .....	<b>27</b>
6.1 DEFINITIE .....	27
6.2 STANDAARD VRIJE GIBBS-ENERGIE $\Delta G^{\circ}$ .....	27
6.3 NIET-STANDAARDTOESTAND VRIJE GIBBS-ENERGIE $\Delta G$ : CHEMISCHE REACTIES.....	28
<b>7. THERMODYNAMICA IN BIOLOGISCHE SYSTEMEN</b> .....	<b>31</b>
<b>8. OEFENINGEN</b> .....	<b>32</b>

## Thermodynamica

Wanneer we het hebben over veranderingen in materie, denken we in eerste instantie aan chemische reacties. Wat onmiddellijk opvalt is dat sommige reacties spontaan gebeuren (roesten van ijzer in contact met water en zuurstof), terwijl andere niet spontaan doorgaan (vorming van diamant uit koolstof). De thermodynamica (studie van de energieveranderingen bij processen) wil op een wiskundige manier voorspellen of een reactie al dan niet spontaan zal verlopen. We zullen in dit hoofdstuk een antwoord bieden op de vragen: “Waarom kan een bepaalde reactie wel opgaan en een andere niet? En als ze dan al opgaat, in welke mate gaat ze op, is ze aflopend of leidt ze tot een evenwicht? En waarom geven spontane reacties in het ene geval warmte af en in het andere geval nemen ze warmte op? Wat bepaalt eigenlijk de spontaneïteit van een reactie?” Finaal gaan we in dit hoofdstuk in op enkele reële spontane processen die deel uitmaken van ons dagelijks bestaan en het concept thermodynamica duidelijk maken.

Een belangrijke kanttekening die men op voorhand moet maken is dat spontane processen niet steeds “snel” verlopen. Een reactie wordt pas als “doorgaand” beschouwd als aan 2 voorwaarden wordt voldaan:

- Eerst en vooral moet de reactie thermodynamisch mogelijk zijn.
- Bovendien moet de reactie met een voldoende snelheid doorgaan (zie reactiekinetiek).

De snelheid van chemische reacties, zullen we uitgebreid behandelen in het hoofdstuk reactiekinetiek.

De spontaneïteit van een chemische reactie zal bepaald worden door de verandering in **vrije Gibbs energie**  $\Delta G$ . Deze  $\Delta G$  zal op zijn beurt afhankelijk zijn van de verandering in respectievelijk de enthalpie  $\Delta H$  en de entropie  $\Delta S$  horende bij de chemische reactie. Deze begrippen zullen we systematisch in dit hoofdstuk behandelen.

## 1. Terminologie

### 1.1 Spontaneïteit

In de thermodynamica staat het begrip spontaneïteit centraal. Thermodynamisch gezien is een chemische of fysische verandering (bv. een chemische reactie, vervriezen van water...) **spontaan** wanneer de verandering vanzelf optreedt. Typisch bij spontane reacties is dat er wel steeds een initiatie noodzakelijk is. Door een daling in temperatuur onder 0°C bij atmosferische druk zal water spontaan vervriezen. Een vonk zal benzine spontaan laten opbranden. Wanneer er echter een continue input van energie nodig is opdat de verandering optreedt, spreekt men van **niet-spontane** processen. Bemerkt dat de term spontaan niet noodzakelijk betekent dat de verandering onmiddellijk plaats grijpt. Dit kan jaren duren indien nodig (zie kinetiek). Spontaan betekent dus dat een verandering vanzelf zal optreden onafhankelijk van de tijd. Het roesten van ijzer is een spontaan proces, ondanks het lang duurt.

### 1.2 Energie

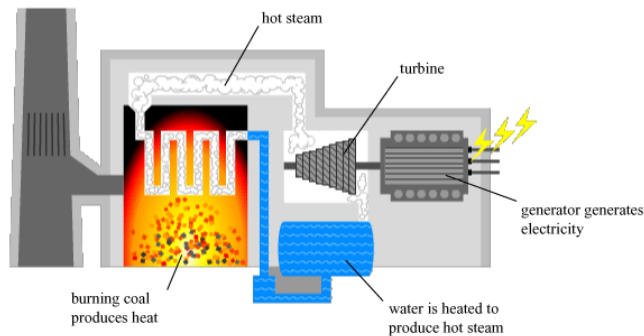
Algemeen is **energie**  $U$ , een onzichtbare eigenschap van alle materie, het vermogen om arbeid ( $w$ ) uit te oefenen en/of warmte ( $q$ ) te produceren.

Er bestaan verschillende vormen van energie. Men onderscheidt onder meer:

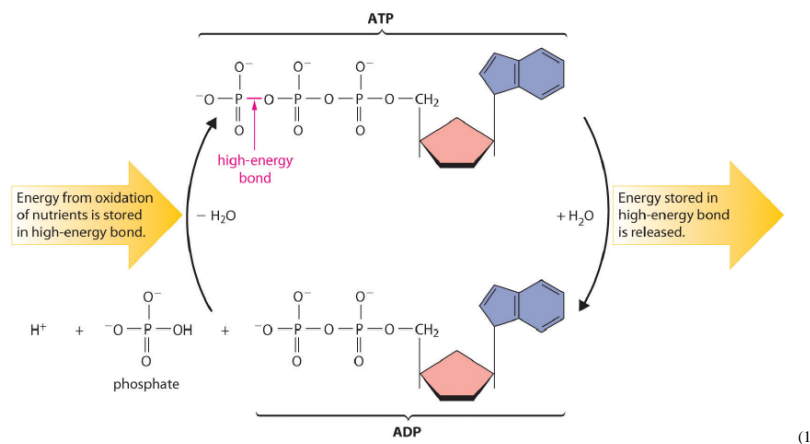
- *Thermische energie* is de energie ten gevolge van atomaire of moleculaire beweging.
- *Stralingsenergie* is de energie gedragen door golven (licht, microgolven, radiogolven...).
- *Elektrische energie* is de energie ten gevolge van een verplaatsing van elektrisch geladen deeltjes.
- *Nucleaire energie* zit opgeslagen in de kern van atomen.
- *Chemische energie* is de energie opgeslagen in chemische componenten (cfr. bindingsenergie in moleculen)

De energietoestand van een bepaald *systeem* kan veranderen door uitwisseling van warmte of arbeid met de *omgeving*:  $\Delta U = q + w$ . De energie van het systeem neemt af ( $\Delta U < 0$ ) naarmate het systeem arbeid uitoefent ( $w < 0$ ) of warmte produceert ( $q < 0$ ).

Zo zal een steenkoolcentrale via de verbranding van steenkool uiteindelijk (via de vorming van stoom door de warmte van de verbranding die een turbine aandrijft) elektrische energie produceren (zie onderstaande figuur). Hierbij gaat uiteraard een grote hoeveelheid warmte verloren die finaal niet omgezet wordt in elektrische energie. Het rendement van dergelijke omzetting is dan ook zeer ongunstig.



Ook mensen en dieren zetten chemische energie om in arbeid. Uit de voedingswaren die wij dagelijks opnemen halen wij onze 'brandstoffen': voornamelijk vetten en koolhydraten. Via allerlei tussenproducten worden ze omgezet tot één eindproduct: adenosinetrifosfaat (ATP). Onze spieren zijn in staat om de chemische energie die bevat zit in een fosfaatbinding rechtstreeks om te zetten in mechanische energie. Daarbij wordt adenosinedifosfaat (ADP) en waterstoffosfaat gevormd. Bemerk wel dat ook hier een deel van de energie verloren gaat onder de vorm van warmte.



Deze brandstoffen worden echter niet onmiddellijk omgezet tot ATP. Tussenproducten worden door ons lichaam immers gestockeerd (o.a. onder de vorm van glycogeen, creatinefosfaat (CP) en vetten). CP kan snel omgezet worden tot ATP en spreken we aan bij korte krachtige inspanningen van enkele seconden. De intensiteit is zeer hoog, maar de tijd dat je hierop kan teren om te presteren is zeer beperkt. Bij maximale inspanningen van minder dan 60 seconden wordt glycogeen anaeroob (zonder  $\text{O}_2$ ) verbruikt. Bij anaeroob verbruik wordt melkzuur

gevormd, waardoor de pH daalt en de spier verkrampst zal aanvoelen. Het melkzuur kan nadien wel terug verwijderd worden door aanvoer van  $O_2$  via de longen en het bloed waardoor verdere omzetting plaats vindt. Bij inspanningen van lange duur worden glycogeen en vetten hoofdzakelijk aeroob verbruikt.

### 1.3 Warmte en temperatuur

*Temperatuur* is een intensieve grootte en is voor een bepaald systeem een maat voor de graad van warmte van dat systeem. De temperatuur is een maat voor de hevigheid van de willekeurige bewegingen van deeltjes binnen een systeem en dus een maat voor de hoeveelheid kinetische energie.

Er bestaan verschillende temperatuurschalen: graden Celsius ( $^{\circ}C$ ), graden Fahrenheit ( $^{\circ}F$ ) en Kelvin (K). In de thermodynamica wordt steeds gebruik gemaakt van de absolute temperatuurschaal uitgedrukt in Kelvin :  $T(K) = T(^{\circ}C) + 273,15$

Er is dus een wezenlijk verschil tussen temperatuur en warmte. *Warmte is de energie die nodig is om de temperatuur van een systeem te doen stijgen.*

De *specifieke warmte* = de hoeveelheid warmte nodig om 1 g van een bestanddeel  $1^{\circ}C$  of 1 K te doen stijgen. Voorbeeld: Om 1 g water te doen stijgen van  $14,5^{\circ}C$  naar  $15,5^{\circ}C$  is 1 "calorie" nodig (dit is de vroegere eenheid van warmte). 1 calorie = 4,184 J.

De *warmtecapaciteit* (C) van een gegeven hoeveelheid bestanddeel is de hoeveelheid warmte nodig om de temperatuur van die totale massa bestanddeel met  $1^{\circ}C$  of 1 K te doen stijgen. Daaruit volgt:

$$C = (\text{specifieke warmte}) \times (\text{massa})$$

Algemeen kunnen we de *warmte* als volgt definiëren:

$$\text{Warmte} = \underbrace{\text{specifieke warmte} \times \text{massa}}_C \times \Delta T$$

Voorbeeld: Als de specifieke warmte van water  $4,184 \text{ J}/^{\circ}C \cdot g$  bedraagt, wat is dan de warmte nodig om 500g water van  $20^{\circ}C$  op te warmen tot  $80^{\circ}C$ ?

Antwoord: warmte = warmtecapaciteit x temperatuurverschil

$$q = (4,184 \text{ J}/^{\circ}C \cdot g) \times (500 \text{ g}) \times (80^{\circ}C - 20^{\circ}C) = 125.000 \text{ J} = 125 \text{ kJ}$$

De *molaire warmtecapaciteit* ( $C'$ ) van een bestanddeel is de hoeveelheid warmte nodig om de temperatuur van 1 mol bestanddeel met  $1^\circ\text{C}$  of 1 K te doen stijgen.

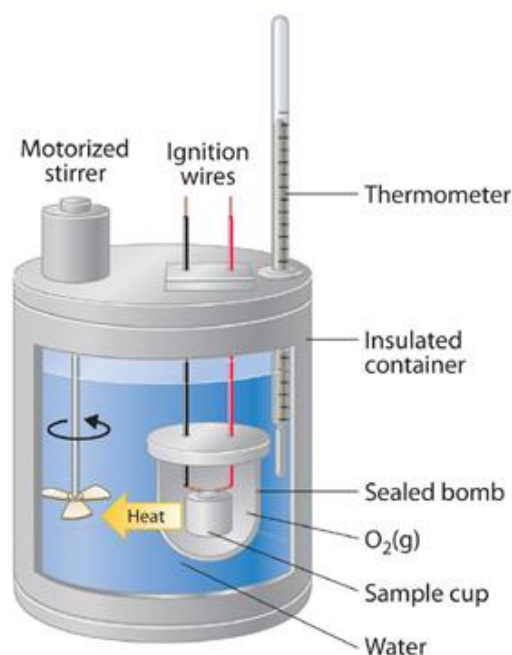
Warmteveranderingen bij scheikundige processen worden gemeten met een *calorimeter*. Deze bestaat in principe uit een reactievat gedompeld in een van de buitenwereld geïsoleerde omgeving (bv. water). Naargelang het type van de bestudeerde reactie wordt een aangepaste calorimeter gebruikt. Zo kan de verbrandingswarmte van een product bepaald worden m.b.v. een "bomcalorimeter" ( $V = \text{cte}$ ):

- In het reactievat wordt een afgewogen hoeveelheid reagens gebracht samen met  $\text{O}_2$  onder druk.
- De aanvangstemperatuur  $t_1$  wordt gemeten.
- De verbranding wordt elektrisch geïnitieerd.
- De warmte ontwikkeld door de verbranding wordt opgenomen door de calorimeter in zijn geheel (vat + omgevingswater) waardoor de temperatuur stijgt tot  $t_2$ .

$$q = C_{\text{tot}} \cdot (T_2 - T_1)$$

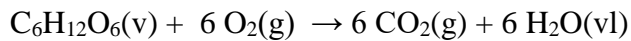
- De totale warmtecapaciteit van de calorimeter kan als volgt bepaald worden:

$C_{\text{tot}} = C_{\text{cal}} + C_{\text{water}}$  waar  $C_{\text{water}}$  kan berekend worden uit de hoeveelheid aanwezig water.  $C_{\text{cal}}$  kan vooraf bepaald worden uit een reactie met gekende warmte vrijstelling of uit een experiment waarbij een gekende hoeveelheid elektrische energie in de calorimeter gestuurd wordt.



(1)

Toepassing: voor de verbranding van glucose in een bomcalorimeter geldt:



begintoestand: 3 g glucose (MM = 180 g/mol),

1,20 kg omgevingswater,  $C_{\text{cal}} = 2,21 \text{ kJ}/^\circ\text{C}$ ,  $T_1 = 19,00 \text{ }^\circ\text{C}$

eindtoestand:  $T_2 = 25,50 \text{ }^\circ\text{C}$

Gevraagd: verbrandingswarmte per mol glucose.

Oplossing:

$C_{\text{water}} = \text{massa} \times \text{specifieke warmte}$

$$C_{\text{water}} = 1200 \text{ g} \times 4,184 \text{ J}/(^\circ\text{C}\cdot\text{g}) = 5016 \text{ J}/^\circ\text{C} = 5,02 \text{ kJ}/^\circ\text{C}$$

$$C_{\text{tot}} = C_{\text{water}} + C_{\text{cal}} = 5,02 + 2,21 = 7,23 \text{ kJ}/^\circ\text{C}$$

$$q = C_{\text{tot}} \times (T_2 - T_1)$$

$$q = 7,23 \text{ kJ}/^\circ\text{C} \times (25,50 - 19,00)^\circ\text{C} = 47,0 \text{ kJ}$$

$$\text{Verbrandingswarmte per mol} = 47,0 \text{ kJ} / 3 \text{ g} \times 180 \text{ g/mol} = 2,82 \cdot 10^3 \text{ kJ/mol}$$

#### 1.4 Arbeid

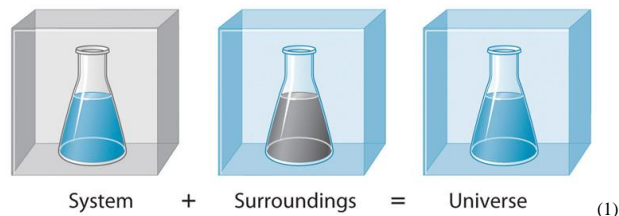
$$\text{Arbeid} = \text{kracht} \times \text{verplaatsing} = 1 \text{ N} \times 1 \text{ m} = 1 \text{ kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-2} = 1 \text{ J}$$

$$\rightarrow \text{Kracht} = \text{massa} \times \text{versnelling} = 1 \text{ kg} \times 1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2} = 1 \text{ N}$$

#### 1.5 Universum, systeem, omgeving en proces

Het *universum* is alles wat bestaat. Het *systeem* is dat reëel of imaginair gedeelte van het universum waarop onze aandacht gevestigd is, bv. een scheikundige reactie in een erlenmeyer.

De *omgeving* is dan de rest van het universum.





Een systeem kan in contact staan met of gescheiden zijn van de omgeving op verschillende manieren:

- Een *open systeem* is een systeem waarbij met de omgeving en materie en energie (o.v.v. warmte of arbeid) kan uitgewisseld worden.
- Een *gesloten systeem* is een systeem waarbij met de omgeving geen materie maar wel energie kan uitgewisseld worden.
- Een *geïsoleerd systeem* is een systeem waarbij met de omgeving noch materie, noch energie kan uitgewisseld worden. Een dergelijk systeem heeft bijgevolg geen omgeving.

Onder **proces** verstaan we de verandering in toestand van het systeem. Het proces in een systeem kan op verschillende manieren verlopen:

- In een *adiabatisch proces* ( $q = 0$ ) wordt geen warmte uitgewisseld met de omgeving. Als bijgevolg in het proces warmte ontwikkeld wordt, zal deze de kinetische energie van de moleculen binnenin het systeem opdrijven waardoor de temperatuur van het systeem stijgt (en vice-versa).
- In een *isotherm proces* ( $T = \text{cte}$ ) blijft de temperatuur van het systeem constant. Als bijgevolg in het proces warmte ontwikkeld wordt, zal deze afgevoerd worden naar de omgeving (en vice-versa) waardoor de temperatuur van het systeem constant blijft.
- Zo ook blijft in een *isochoor proces* ( $V = \text{cte}$ ) het volume constant.
- In een *isobaar proces* ( $P = \text{cte}$ ) blijft de druk constant.

Bovendien kan een proces qua warmte-uitwisseling op twee manieren verlopen:

- In een *exotherm proces* wordt door het systeem warmte aan de omgeving geleverd.
- In een *endotherm proces* levert daarentegen de omgeving warmte aan het systeem.

## 1.6 Thermodynamische toestand

De **thermodynamische toestand** van het systeem wordt o.m. bepaald door:

- de chemische identiteit:  $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \neq \text{H}_2\text{O}$
- het fysisch voorkomen van de stof:  $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \neq \text{H}_2\text{O}(\text{vl}) \neq \text{H}_2\text{O}(\text{v})$
- het aantal mol ( $n$ ) van elke aanwezige component.
- de intensieve eigenschappen zoals  $P$  en  $T$ .

De kennis van deze eigenschappen en grootheden stelt ons in staat een systeem eenduidig te definiëren. Als we bv. 2 monsters zuiver water hebben in de vloeibare toestand, elk bestaande uit 1 mol bij dezelfde P en T dan zijn alle eigenschappen van elk monster dezelfde (volume, dichtheid, dampspanning, oppervlaktetspanning, enz.).

De grootheden P, T (en V) worden ook *toestandsfuncties* genoemd: zij bepalen de toestand van een bepaald systeem en zijn onafhankelijk van de prehistorie van dat systeem. In sommige gevallen kan het verband tussen de diverse toestandsfuncties weergegeven worden in een vergelijking: de *toestandsvergelijking* van het systeem. Zo is de toestandsvergelijking voor een ideaal gas  $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$ . Als n, P en T bepaald zijn, zijn ook V en n/V (concentratie) bepaald. Bemerk dat toestandsfuncties met een hoofdletter worden genoteerd: U, P, T, H, G, S.

### 1.7 Thermodynamische standaardtoestand

De thermodynamische standaardtoestand is een thermodynamische toestand onder *standaardomstandigheden*. Aangezien bij toestandsveranderingen de veranderingen in thermodynamische grootheden zoals de enthalpie, de entropie, de Gibbs-vrije-energie (zie verder) mede bepaald worden door de toestandsveranderlijken zoals de druk, de temperatuur, het aantal mol, en voor oplossingen de concentratie, gebruikt men ter vergelijking een bij conventie vastgelegde standaardtoestand. De standaardtoestand wordt weergegeven met het *superscript* ° en betekent voor wat betreft:

- De druk P: 1 bar = 100 kPa (= 0,987 atm). In sommige handboeken wordt 1 atm genomen.
- De hoeveelheid aan zuiver bestanddeel: 1 mol.
- De activiteit a van alle opgeloste bestanddelen (althans in de chemie) gelijk is aan 1 mol.L<sup>-1</sup> of aangezien  $a = \gamma \cdot c$  een concentratie van  $c = 1 \text{ mol.L}^{-1}$  (1 M) met de eigenschappen van oneindige verdunning. ( $\gamma = 1$ ).
- De temperatuur T = 298,15 K (25,00°C), tenzij anders expliciet vermeld.

## 2. Inwendige energie U van een systeem

### 2.1 Indeling Kinetische en Potentiële energie

De *inwendige energie* ( $U$ ) van een systeem is de som van alle vormen van energie binnenin het systeem: alle vormen van kinetische en potentiële energie.

$$U = U_{\text{kin}} + U_{\text{pot}}$$

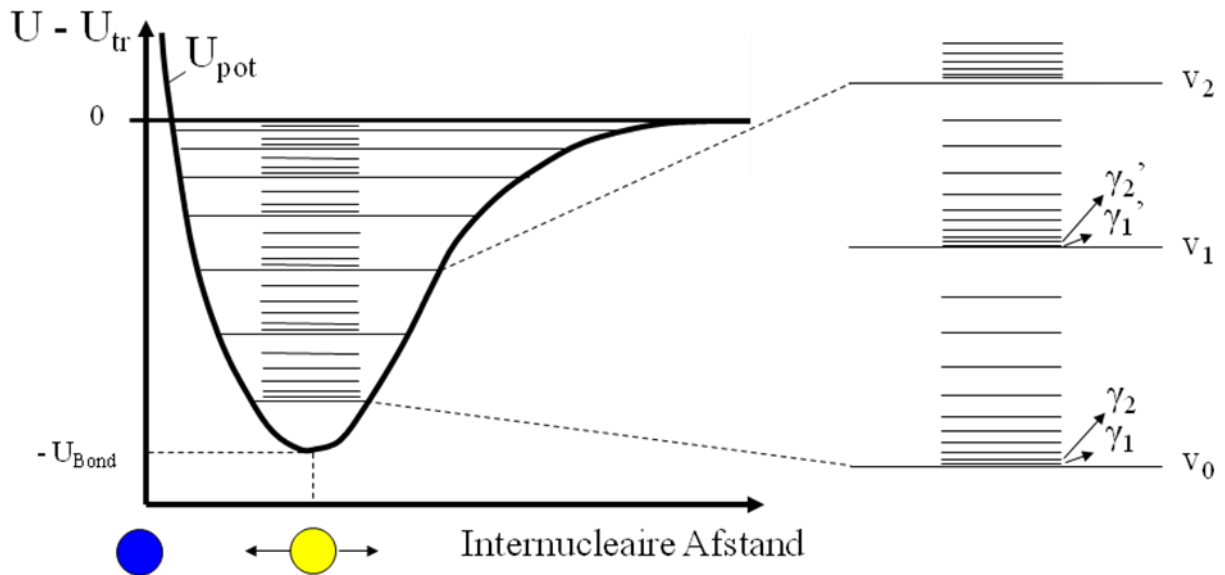
*Potentiële energie* is de energie ten gevolge van de onderlinge plaats van deeltjes in elkaars krachtveld en is slechts waarneembaar bij verandering van afstand:

- De atomen binnenin een molecule oefenen op elkaar onderlinge krachten uit: bij binding van atomen tot moleculen komt energie vrij: de bindingsenergie.
- De moleculen van een stof oefenen op elkaar intermoleculaire krachten uit: bij expansie van een gas moet de van der Waals-energie overwonnen worden.

*Kinetische energie* heeft te maken met de beweging van deeltjes. Bij de mogelijke beweging van moleculen kan men een onderscheid maken tussen:

- De translatie of de beweging van de molecule in haar geheel:  $U_{\text{tr}}$ .
- De rotatie of de draaiing van een molecule rond een denkbeeldige as door het zwaartepunt van de molecule:  $U_{\text{rot}}$ .
- De vibratie of de oscillerende beweging van de atomen, die de molecule uitmaken, rond de gemiddelde interatomaire afstand:  $U_{\text{vib}}$ . (Bij elke vibratiebeweging veranderen de kinetische en potentiële energie voortdurend met de onderlinge afstand van de atomen; de som van beide is constant).

De translatie-energie kan (in het kader van de klassieke mechanica) alle waarden aannemen en is m.a.w. niet gekwantiseerd. De vibratie-, rotatie- en ook elektronische energietoestanden zijn gekwantiseerd, d.w.z. dat bv. een diatomische molecule bij een bepaalde temperatuur kan vibreren in mogelijk verschillende vibratie-toestanden die welbepaald of gekwantiseerd zijn. Rekening houdende met bovenstaande gegevens kan men de chemische energie (afgezien van  $U_{\text{tr}}$ ) schematisch het best weergeven op de *Morse-curve*. Onderstaande Figuur geeft dergelijke curve weer voor één diatomische molecule welke werd aangevuld met vibratie en rotatie-energieniveau's.

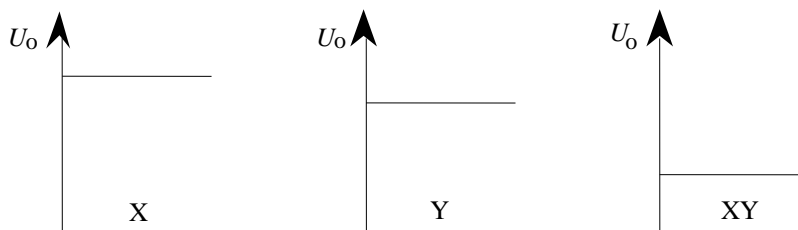


## 2.2 Indeling Nulpuntsenergie en Thermische energie

De inwendige energie  $U$  kan ook opgevat worden als de som van:

$$U = U_o + U_{therm}$$

- $U_o$  = de **nulpuntsenergie**: de inwendige energie bij het absolute nulpunt ( $T = 0$  K), die bepaald wordt door de aard van het bestanddeel.



- $U_{therm}$  = de **thermische energie**: de energie als gevolg van een temperatuur hoger dan deze bij het absolute nulpunt.

De thermische energie van een bestanddeel is bij elke temperatuur welbepaald en kan dus opgedeeld worden in translatie-, rotatie- en vibratie-energie (en eventueel elektronische). Ten gevolge van onderlinge botsingen is de thermische energie van elke individuele molecule echter niet dezelfde en wisselt met de tijd. Gemiddeld genomen kan men stellen dat de thermische energie op een bepaalde manier over de moleculen verdeeld is.

Deze thermische energie kan, moleculair-statistisch bekeken, ook als volgt opgevat worden:

$$U_{therm} = \sum_i n_i \varepsilon_i$$

waar  $\varepsilon_i$  de mogelijke toegestane energieniveaus van het systeem voorstelt en  $n_i$  de 'populatie' of het gemiddeld aantal moleculen voorstelt per energieniveau. Hierbij is  $\varepsilon_0 = 0$  en worden alle andere  $\varepsilon_i$  waarden t.o.v. eerstgenoemde gerelateerd.

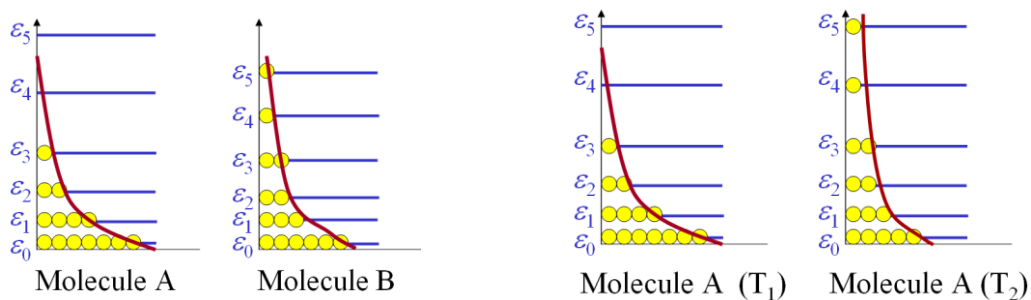
Het is echter gebruikelijk de thermische energie op te splitsen in thermische energie specifiek voor translatie ( $U_{therm,tr}$ ) en thermische energie voor rotatie en vibratie (en eventueel elektronische promotie) ( $U_{therm,rest}$ ). Dit daar, zoals eerder aangehaald, translatie-energie niet gekwantiseerd is (hier kan  $\varepsilon$  alle waarden aannemen), terwijl rotatie- en vibratie-energie dit wel zijn (hier kan  $\varepsilon$  slechts een beperkt aantal waarden aannemen).

$$U_{therm} = U_{therm,tr} + U_{therm,rest}$$

- De verdeling van de thermische energie, specifiek voor alles behalve translatie, over een verzameling van moleculen bij een bepaalde temperatuur wordt bepaald door:
  - Enerzijds het streven van het systeem naar een zo groot mogelijke verdeling van de moleculen over alle energieniveaus (naar maximale entropie): een verdeling waarbij alle moleculen zich in het zelfde energieniveau bevinden is statistisch weinig waarschijnlijk (zie verder).
  - Anderzijds het feit dat de energieniveaus niet equivalent zijn aan elkaar:  $\varepsilon_0 < \varepsilon_1 < \varepsilon_2 < \dots$

De bezettingsgraad, het gemiddeld aantal moleculen ( $n_i$ ) in een bepaalde kwantumtoestand ( $\varepsilon_i$ ) kan berekend worden via deze **Boltzmann-verdeling**:

$$\frac{n_i}{n_j} \approx e^{-(\varepsilon_i - \varepsilon_j)/kT}$$



De verdeling van de thermische energie ( $U_{therm} = \sum n_i \varepsilon_i$ ) over de toegestane energieniveau's ( $\varepsilon_i$ ). De toegestane energieniveau's ( $\varepsilon_i$ ) verschillen met de aard van het bestanddeel zodat bij een zelfde thermische energie, de verdeling over de energieniveau's of de 'populatie' van elk niveau ( $n_i$ ) gemiddeld genomen anders is, maar in elk geval beantwoordt aan de Boltzmann-verdeling (Links).

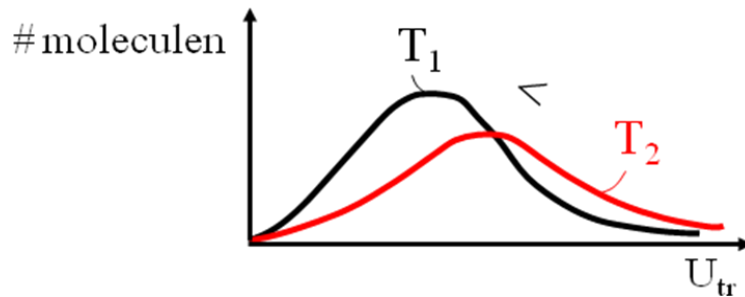
De gemiddelde vibratie-, rotatie- (en elektronische) energie neemt toe met de temperatuur (Rechts).

- De verdeling van de thermische energie, specifiek voor translatie (bij gassen), over een verzameling van moleculen wordt bij elke temperatuur gegeven door de **Maxwell-verdeling**:

$$n_i \approx v_i^2 \cdot e^{-U_{tr,i}/kT} \quad v_i = \text{de snelheid van molecule } i \text{ (} v: 0 \rightarrow \infty \text{)}$$

$$\approx v_i^2 \cdot e^{-m \cdot v_i^2 / 2 \cdot kT} \quad n_i = \text{de populatie of het gemiddeld aantal moleculen}$$

$k = \text{constante van Boltzmann}$



Merk op dat bij een stijging ( $T_2 > T_1$ ) in temperatuur de curve opschuift naar hogere snelheden of hogere translatie-energieën.

De gemiddelde thermische energie van  $n$  moleculen kan men bijgevolg schrijven als:

$$U_{\text{therm}} = U_{\text{therm,tr}} + U_{\text{therm,rest}} = \sum_{i:0 \rightarrow \infty} n_i \varepsilon_i + \sum_{i=0,1,\dots} n_i \varepsilon_i$$

zodat de gemiddelde totale energie van  $n$  moleculen kan geschreven worden als:

$$U = n \cdot U_0 + \sum_{i:0 \rightarrow \infty} n_i \varepsilon_i + \sum_{i=0,1,\dots} n_i \varepsilon_i$$

De opbouw van vrijwel alle stoffen is in feite zo gecompliceerd dat de absolute waarde van  $U$  niet te berekenen valt. De inwendige energie  $U$  van een welbepaald systeem, bv. 3 mol  $\text{H}_2\text{O}(\text{vl})$ , is bij welbepaalde waarden van  $P$  en  $T$  echter welbepaald, m.a.w. de inwendige energie is een toestandsfunctie. We kunnen m.a.w. de inwendige energie in een energiediagramma voorstellen a.d.h.v. een lijn. Bovendien zal bij verandering van toestand A naar toestand B de verandering in inwendige energie:

$$\Delta U = U_B - U_A$$

welbepaald zijn en onafhankelijk van de gevolgde weg.

Deze toestandsverandering van A naar B kan bv. inhouden:

- Een chemische reactie, bv.  $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$   
 $\Delta U = U(\text{H}_2\text{O}) - U(\text{H}_2) - \frac{1}{2} U(\text{O}_2)$
- Een verandering in fysisch voorkomen:  $\text{H}_2\text{O}(\text{v}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{vl})$

### 3. Eerste hoofdwet van de thermodynamica

*"Wet van behoud van energie", of "de totale energie van het universum is constant", of "energie kan niet geschapen noch vernietigd worden".*

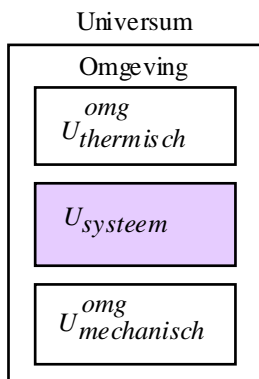
Dus de energietoename in het systeem is gelijk aan de energieafname van de omgeving. Mathematisch uitgedrukt komt dit op het volgende neer:

$$\Delta U_{\text{univ}} = 0$$

$$U_{\text{univ}} = U + U_{\text{omg}} = \text{cte} \quad (\text{waarbij } U = \text{energie van het systeem})$$

$$\Delta U_{\text{univ}} = \Delta U + \Delta U_{\text{omg}} = 0$$

$$\Delta U = -\Delta U_{\text{omg}}$$



De omgeving kan opgedeeld worden in een thermisch en mechanisch reservoir, zodat de energie van de omgeving ook als volgt kan geschreven worden:

$$U_{\text{omg}} = U_{\text{therm}}^{\text{omg}} + U_{\text{mech}}^{\text{omg}}$$

$U_{\text{therm}}^{\text{omg}}$  = de energie van de thermische omgeving

$U_{\text{mech}}^{\text{omg}}$  = de energie van de mechanische omgeving

Bijgevolg geldt voor “de toename van de inwendige energie van het systeem, welke gelijk is aan de afname van de energie van de omgeving” eveneens:

$$\Delta U = -\Delta U_{\text{therm}}^{\text{omg}} - \Delta U_{\text{mech}}^{\text{omg}}$$

$$\Delta U = q + w$$

Of van het systeem uit bekeken (conventioneel!). Het teken van deze grootheden hangt af van het gekozen referentiepunt. Arbitrair werd gekozen voor alle vormen van energie-uitwisselingen te bekijken vanuit het systeem. Als de energie van het systeem stijgt: positief. In het andere geval uiteraard negatief.

Met  $q$  = de warmte geleverd door de thermische omgeving aan het systeem =  $-\Delta U_{\text{therm}}^{\text{omg}}$

Met  $w$  = de arbeid uitgeoefend door de mechanische omgeving op het systeem =  $-\Delta U_{\text{mech}}^{\text{omg}}$

Omgekeerd: waar  $(-w)$  = de arbeid uitgeoefend door het systeem op de omgeving.

Aangezien dezelfde waarde van  $\Delta U$  van het systeem kan bekomen worden uit een combinatie van verschillende waarden van  $q$  en  $w$  zijn arbeid ( $w$ ) en warmte ( $q$ ) geen toestandsfuncties van het systeem, en variëren deze experimentele grootheden met de manier waarop het proces wordt uitgevoerd.

De mechanische arbeid  $w$  ( $= -\Delta U_{\text{mech}}^{\text{omg}}$ ) uitgeoefend door de omgeving op het systeem kan bovendien opgedeeld worden in twee vormen:  $w = w_{\text{exp}} + w_e$ .

- $w_{\text{exp}}$  = druk-volume-arbeid uitgeoefend door de mechanische omgeving op het systeem t.g.v. compressie (of omgekeerd: expansie) van het systeem door de omgeving,

$$w_{\text{exp}} = \Delta(P_{\text{omg}} \cdot V_{\text{omg}}) = \Delta U_{\text{mech},1}^{\text{omg}}$$

Opmerking: *De meeste scheikundige processen worden uitgevoerd bij constante omgevingsdruk (isobaar proces)*, zodat in dat geval geldt:

$$w_{\text{exp}} = \Delta(PV)_{\text{omg}} = P_{\text{omg}} \cdot \Delta V_{\text{omg}}$$

Verder geldt bij expansie of compressie van het systeem dat de toename in volume van de omgeving = de afname in volume van het systeem:

$$\Delta V_{\text{omg}} = -\Delta V \quad (\text{waar } V = \text{volume van het systeem})$$

$$P_{\text{omg}} \cdot \Delta V_{\text{omg}} = -P_{\text{omg}} \cdot \Delta V$$

Zodat vanuit het systeem bekeken (bij  $P = \text{cte}$ )

$w_{\text{exp}} = -P_{\text{omg}} \cdot \Delta V$
---

- $w_e$  = de energie geleverd door de mechanische omgeving aan het systeem op alle andere manieren,

$$w_e = \Delta U_{\text{mech},2}^{\text{omg}}$$

bv. elektrische energie wordt in een galvanische cel (systeem) t.g.v. van een chemische omzetting geleverd o.v.v. elektronen aan een uitwendige keten (omgeving).

Besluit: Als een systeem overgaat van een toestand A naar B is de relatie tussen de verandering in inwendige energie en de experimentele grootheden:

- in het algemeen:  $\Delta U = U_B - U_A = q + w$
- in het bijzonder:
  - in een geïsoleerd systeem ( $q = 0, w = 0$ ) dus  $\Delta U = 0$
  - in een adiabatisch proces ( $q = 0$ )  $\Delta U = w = w_{\text{exp}} + w_e$
  - in een isotherm proces ( $T = \text{Cte}$ )  $\Delta U = q + w = q + w_{\text{exp}} + w_e$
  - in een isobaar proces ( $P = \text{Cte}$ )  $\Delta U = q_p + w = q_p - P_{\text{omg}} \cdot \Delta V + w_e$

De toename in inwendige energie,  $\Delta U$ , kan het systeem gebruiken hetzij om de thermische energie van de eigen moleculen te verhogen, hetzij om de potentiële energie te verhogen (bv. via chemische omzetting tussen moleculen).



## 4. Enthalpie H

### 4.1 Definitie en betekenis

Uit 
$$\Delta U = q + w = q + w_{\text{exp}} + w_e$$

volgt dat bij een proces waarbij geen andere dan druk-volume-arbeid geleverd wordt ( $w_e = 0$ )

$$\Delta U = q + w_{\text{exp}}$$

en waar het systeem bij een **constante omgevingsdruk** zijn volume verandert, de afname in inwendige energie ( $\Delta U$ ) niet gelijk is aan de geleverde warmte ( $q$ ). Inderdaad, indien het systeem door inname van een groter volume daarbij de omgeving achteruitduwt ( $w_{\text{exp}} = -$ ) dan is de feitelijke daling in inwendige energie groter dan de geleverde warmte ( $\Delta U > q_p$ ). In een dergelijk geval kunnen we echter de toegevoegde warmte in verband brengen met een andere thermodynamische grootte, nl. de enthalpie. De enthalpie wordt gedefinieerd als:

$$H = U + PV$$

Aangezien  $U$ ,  $P$  en  $V$  toestandsfuncties zijn moet  $H$  dus ook een toestandsfunctie zijn.

Wat is de **betekenis van de enthalpie?** (in relatie tot de experimentele grootheden?)

Bij een toestandsverandering geldt voor de verandering in enthalpie:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + P \cdot \Delta V + V \cdot \Delta P$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + P \cdot \Delta V$$

↙ Voor processen bij cte druk

↓ Aangezien  $\Delta U = q + w_{\text{exp}} + w_e = q - P_{\text{omg}} \cdot \Delta V + w_e$  (opnieuw bij cte  $P$ )

$$\Delta H = q - P_{\text{omg}} \cdot \Delta V + w_e + P \cdot \Delta V$$

↓ Als het systeem in mechanisch evenwicht is met de omgeving ( $P_{\text{omg}} = P$ )

$$\Delta H = q + w_e$$

Conclusies:

- Als het proces verloopt bij constante druk ( $P = \text{cte}$ ) en wel andere dan PV-arbeid geleverd wordt ( $w_e \neq 0$ ) geldt:

$$\Delta H = q_p + w_e$$

- Als bovendien geen andere dan PV-arbeid geleverd wordt ( $w_e = 0$ ) geldt:

$$\Delta H = q_p$$

Uit deze laatste betrekking volgt dan de *betekenis van de enthalpie*:

de enthalpietoeename bij constante druk en in afwezigheid van niet druk-volume arbeid is gelijk aan de door de omgeving geleverde warmte.

Volgens chemische conventie wordt  $\Delta H$  als positief genoteerd indien de enthalpie van het systeem toeneemt. M.a.w. als warmte wordt overgedragen van de omgeving naar het systeem (endotherme reactie) is  $\Delta H$  positief. In het omgekeerde geval uiteraard negatief.

Endotherme reactie	Warmte van de omgeving naar het systeem	$\Delta H > 0$
Exotherme reactie	Warmte van systeem naar omgeving	$\Delta H < 0$

#### 4.2 Oorsprong enthalpie

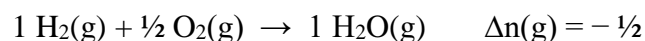
De meeste scheikundige reacties verlopen in mechanisch evenwicht met de omgeving ( $P = P_{\text{omg}} = \text{Cte}$ ). In dit geval leidt men uit bovenstaande betrekkingen af dat:

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

Bij scheikundige reacties vindt de arbeidsterm  $P\Delta V$  zijn oorsprong in een verandering van het aantal mol gas, zodat:

$$P \cdot \Delta V = \Delta n \cdot RT$$

Voorbeeld:



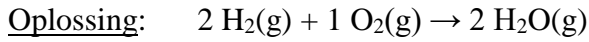
$$P \cdot \Delta V = \Delta n \cdot RT = -\frac{1}{2} RT$$

Voor scheikundige processen waarbij  $\Delta n(\text{g}) = 0$  is bijgevolg

$$\Delta H = \Delta U \quad (\Delta n(\text{g}) = 0 \text{ en } P = \text{cte})$$

Toepassing:

Als 2 mol H<sub>2</sub> en 1 mol O<sub>2</sub> reageren met vorming van 2 mol gasvormig H<sub>2</sub>O bij constante temperatuur van 100°C en constante druk van 1 atmosfeer wordt in totaal 484,9 kJ warmte vrijgesteld. Wat is bij die temperatuur ΔH en ΔU voor de vorming van 1 mol water?



per 2 mol water gevormd geldt:

$$q_p = \Delta H = -484,9 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = \Delta U + P \cdot \Delta V = \Delta U + \Delta n \cdot RT$$

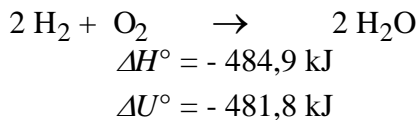
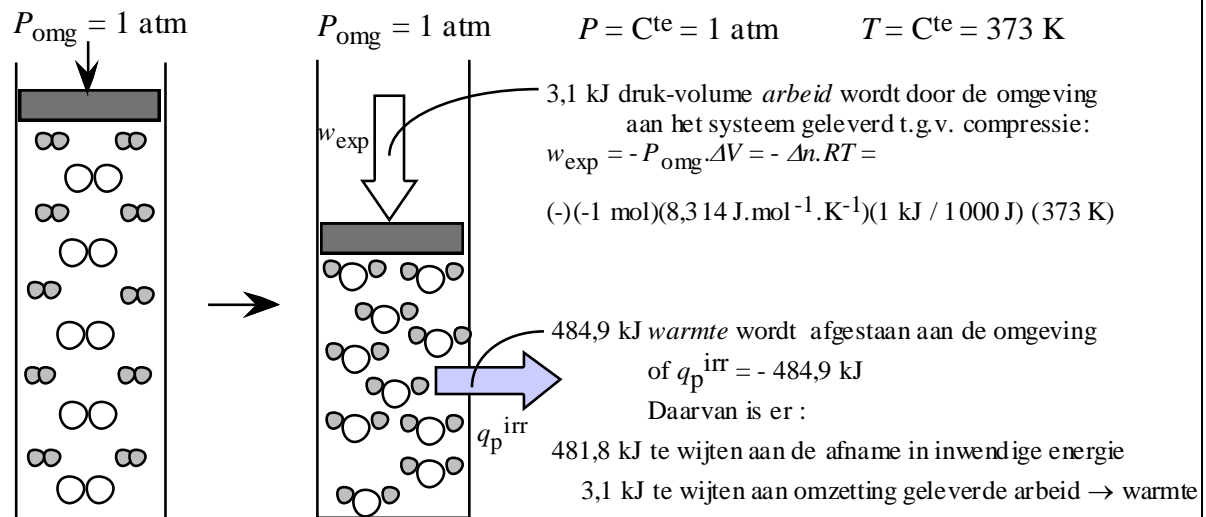
met

$$\Delta n = 2 - (2+1) = -1$$

$$\Delta U = \Delta H - \Delta n \cdot RT = (-484.900 \text{ J}) - (-1 \text{ mol})(8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1})(373$$

K)

$$= -481.800 \text{ J}$$



Verband tussen de thermodynamische grootheden ΔU, ΔH en de experimentele grootheden q en w, bij de irreversibele omzetting ( $w_e = 0$ ) bij constante omgevingsdruk ( $P_{\text{omg}} = 1 \text{ atm}$ ) van 2 mol waterstof en 1 mol zuurstof tot 2 mol gasvormig water.

voor 1 mol:

$$\Delta H = \frac{(-484,9 \text{ kJ})}{(2 \text{ mol})} = -242,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta U = \frac{(-481,8 \text{ kJ})}{(2 \text{ mol})} = -240,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

### 4.3 Bepaling van de enthalpie van een chemische reactie

De bepaling van de enthalpieverandering van een reactie kan gebeuren met behulp van:

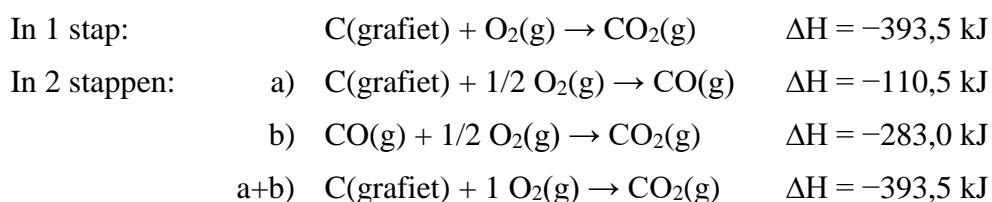
- De “Wet van Hess” onder de vorm van de “Haber-born cyclus”
- De standaardvormingsenthalpie
- De dissociatie-energie (ook band dissociation energy)
- Bomcalorimeter (experimentele bepaling)

Om de  $\Delta H$  waarden voor verschillende reacties met elkaar te vergelijken, moeten ze bepaald zijn bij dezelfde thermodynamische toestand. Dit gebeurt onder de standaardtoestand (zie 1.5). Enthalpieveranderingen voor reacties in standaardomstandigheden worden genoteerd als  $\Delta H^\circ$ .

#### 1. Wet van Hess

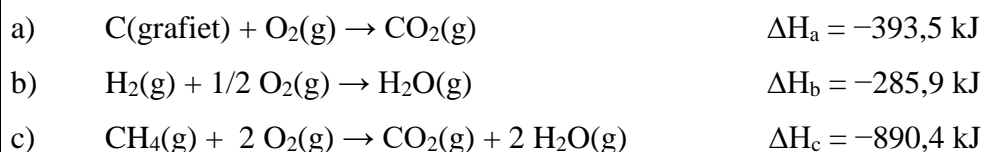
*“De enthalpieverandering voor een gegeven reactie is constant, onafhankelijk van het feit of ze in één of meerdere stappen gebeurt.”*

Voorbeeld:



Steunend hierop is het mogelijk de enthalpieverandering van een reactie te berekenen uitgaande van de gekende enthalpieveranderingen van andere reacties:

Toepassing:



Gevraagd: bereken de enthalpieverandering voor



Oplossing:

voor de reacties geldt volgend verband:  $d = a + 2b - c$

voor de  $\Delta H$  waarden geldt hetzelfde verband, dus :

$$\Delta H_d = \Delta H_a + 2 \Delta H_b - \Delta H_c$$

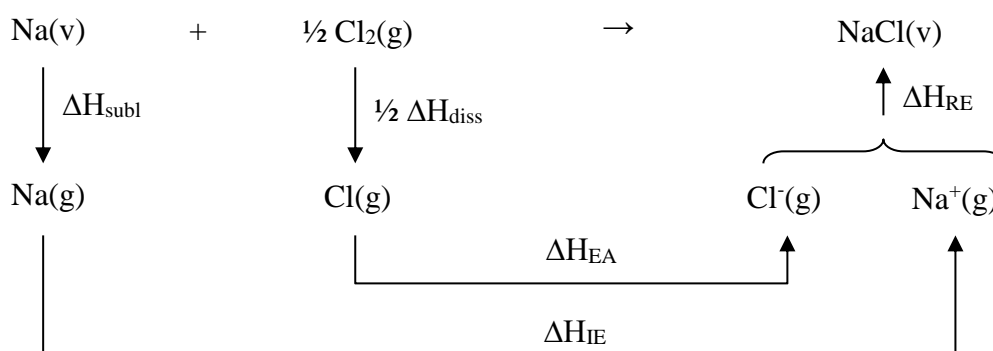
$$\Delta H_d = (-393,5) + (2 \times -285,9) - (-890,4) = -74,9 \text{ kJ}$$

Voor elke fysische en chemische verandering in een systeem kan de enthalpieverandering gebruikt worden om de transitie thermodynamisch te karakteriseren. Aldus formuleert men:

- Smeltenthalpie  $\Delta H^\circ_{\text{smelt}}$   $\text{H}_2\text{O}(\text{v}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{vl})$   $\Delta H^\circ_{\text{smelt}} = +6,01 \text{ kJ/mol}$
- Sublimatieenthalpie  $\Delta H^\circ_{\text{subl}}$   $\text{C}(\text{v}) \rightarrow \text{C}(\text{g})$   $\Delta H^\circ_{\text{subl}} = +716,7 \text{ kJ/mol}$
- Ionisatieenthalpie  $\Delta H^\circ_{\text{IE}}$   $\text{Na}(\text{g}) \rightarrow \text{Na}^+(\text{g}) + \text{e}^-$   $\Delta H^\circ_{\text{IE}} = +496 \text{ kJ/mol}$
- Elektronenaffiniteit  $\Delta H^\circ_{\text{EA}}$   $\text{Cl}(\text{g}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^-(\text{g})$   $\Delta H^\circ_{\text{EA}} = -348 \text{ kJ/mol}$
- Dissociatie-enthalpie  $\Delta H^\circ_{\text{diss}}$   $\text{AB}(\text{g}) \rightarrow \text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g})$
- Oplossingenthalpie  $\Delta H^\circ_{\text{opl}}$   $\text{HCl}(\text{g}) \rightarrow \text{HCl}(\text{aq})$   $\Delta H^\circ_{\text{opl}} = -75,14 \text{ kJ/mol}$
- Verdampingsenthalpie  $\Delta H^\circ_{\text{verd}}$   $\text{H}_2\text{O}(\text{vl}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
- Verbrandingsenthalpie  $\Delta H^\circ_{\text{verbr}}$

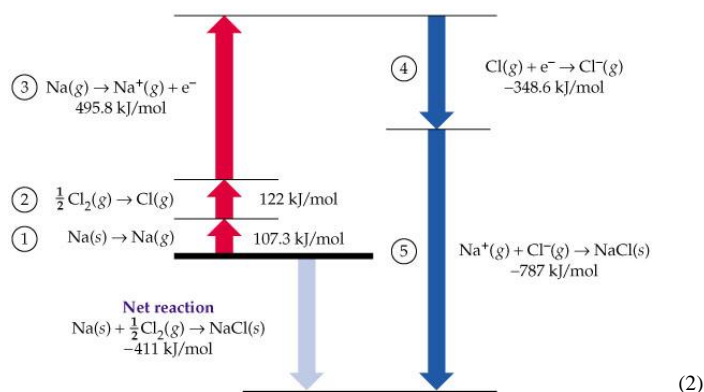
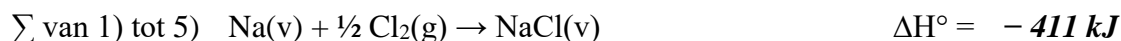
Een reactie of fysisch proces kan beschouwd worden als zijnde opgebouwd uit verschillende stappen. Een “Born-Haber” cyclus, welke gebaseerd is op de “Wet van Hess”, toont aan hoe het totaalproces kan opgedeeld worden in verschillende tussenstappen en hoe de energieverandering van één de stappen kan berekend worden uit de kennis van de andere stappen en van het totaalproces.

Voorbeeld: De bepaling van de reactie-enthalpie  $\Delta H^\circ$  voor de bereiding van NaCl uitgaande van Na en  $\text{Cl}_2$ -gas via de Haber-Born cyclus:  $\text{Na}(\text{v}) + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 \rightarrow \text{NaCl}(\text{v})$



Enthalpiewaarden m.b.t. de bereiding van NaCl (getabelleerd):

- De sublimatie van  $\text{Na}(\text{v})$  naar de gastoestand  $\text{Na}(\text{g})$   $\Delta H^\circ_{\text{subl}} = +108 \text{ kJ}$
- De dissociatie van  $\frac{1}{2} \text{Cl}_2(\text{g})$  naar  $\text{Cl}(\text{g}) = -\frac{1}{2}$  bindingsenthalpie  $\text{Cl}_2$   $\Delta H^\circ_{\text{diss}} = \frac{1}{2} (+244) \text{ kJ}$
- De ionisatie van  $\text{Na}(\text{g})$  naar  $\text{Na}^+(\text{g})$   $\Delta H^\circ_{\text{IE}} = +496 \text{ kJ}$
- De ionisatie van  $\text{Cl}(\text{g})$  naar  $\text{Cl}^-(\text{g})$   $\Delta H^\circ_{\text{EA}} = -348 \text{ kJ}$
- De condensatie van beide gasionen in een kristal, de roosterenergie  $\Delta H^\circ_{\text{RE}} = -789 \text{ kJ}$

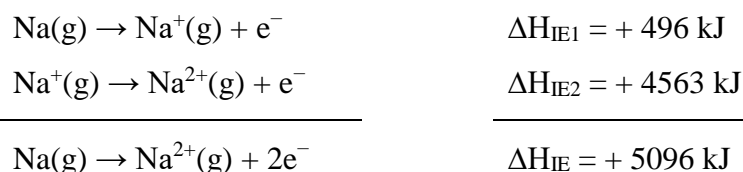


Uit bovenstaande voorbeelden volgt dat de vrijgestelde warmte ( $-411 \text{ kJ/mol}$  – exothermische reactie) bij vorming van  $\text{NaCl(v)}$  uit de enkelvoudige stoffen hoofdzakelijk te wijten is aan de roosterenergie. M.a.w. de vijfde stap is de drijvende kracht voor de vorming van de ionaire verbinding. Deze roosterenergie, die een maat is voor de elektrostatische attractie van tegengesteld geladen ionen, wordt grotendeels bepaald door de lading en de afmeting van de ionen (zie chemische binding). De lading blijkt hierbij de belangrijkste factor te zijn. De roosterenergie is bijgevolg een belangrijke factor die bepaalt wat de lading zal zijn van een ion in een ionaire verbinding.

Opmerking: Waarom wordt  $\text{NaCl}$  wel gevormd en bv. géén  $\text{NaCl}_2$ ?

Aanpassingen die moeten gebeuren:

- Voor  $\text{NaCl}_2$  moet men naast de  $\text{IE}_1$  van  $\text{Na}$  ook nog rekening houden met de  $\text{IE}_2$ :



- Ook de roosterenergie zal veranderen. We kunnen aannemen dat de RE van NaCl<sub>2</sub> min of meer vergelijkbaar zal zijn met deze van MgCl<sub>2</sub>:  $\Delta H_{RE}(\text{MgCl}_2) = -2530 \text{ kJ}$

1) $\text{Na}(v) \rightarrow \text{Na}(g)$	$\Delta H^\circ_{\text{subl}} = +108 \text{ kJ}$
2) $\text{Cl}_2(g) \rightarrow 2 \text{Cl}(g)$	$\Delta H^\circ_{\text{diss}} = +244 \text{ kJ}$
3) $\text{Na}(g) \rightarrow \text{Na}^{2+}(g) + 2e^-$	$\Delta H^\circ_{IE} = +5096 \text{ kJ}$
4) $2 [\text{Cl}(g) + e^- \rightarrow \text{Cl}^-(g)]$	$2 \cdot \Delta H^\circ_{EA} = -696 \text{ kJ}$
5) $\text{Na}^{2+}(g) + 2 \text{Cl}^-(g) \rightarrow \text{NaCl}_2(v)$	$\Delta H^\circ_{RE} = -2530 \text{ kJ}$
$\Sigma$ van 1) tot 5) $\text{Na}(v) + \text{Cl}_2(g) \rightarrow \text{NaCl}_2(v)$	
	$\Delta H^\circ = +2222 \text{ kJ}$

Dit laatste is een endotherm proces, hoofdzakelijk te wijten aan de hoge IE<sub>2</sub> van Na tot Na<sup>2+</sup>. De roosterenergie ( $\approx -2530 \text{ kJ}$ ) compenseert hier onvoldoende de hoge IE<sub>2</sub> van Na. Gezien de zeer hoge energie-input en destabilisatie wordt de vorming van NaCl<sub>2</sub> onwaarschijnlijk.

## 2. De standaardvormingsenthalpie $\Delta H^\circ_f$

*De standaardvormingsenthalpie (symbool  $\Delta H^\circ_f$ ) is de  $\Delta H$  waarde voor de reactie waarbij 1 mol van het bestanddeel, bij 1 atm en de standaard-temperatuur, gevormd wordt uit de overeenkomstige enkelvoudige stoffen in hun meest stabiele vorm bij die standaardomstandigheden.*

Gevolg van deze definitie:

*De standaardvormingsenthalpie van enkelvoudige stoffen, in hun meest stabiele vorm, is 0*

Inderdaad: de vormingsenthalpie van O<sub>2</sub> is de enthalpieverandering voor de vorming van het bestanddeel O<sub>2</sub>(g) uitgaande van de enkelvoudige stof in haar meest stabiele vorm, d.i. eveneens O<sub>2</sub>(g), dus geen wijziging in toestand :



Voorbeeld :

Bij 25°C en P = 1 atm is voor de reacties:

a) $\text{C}(\text{grafiet}) \rightarrow \text{C}(\text{diamant})$	$\Delta H^\circ = +1,9 \text{ kJ}$
b) $\text{C}(\text{grafiet}) + \text{O}_2(g) \rightarrow \text{CO}_2(g)$	$\Delta H^\circ = -393,5 \text{ kJ}$
c) $\text{C}(\text{diamant}) + \text{O}_2(g) \rightarrow \text{CO}_2(g)$	$\Delta H^\circ = -395,4 \text{ kJ}$

De standaardvormingsenthalpie van  $\text{CO}_2(\text{g})$  is  $-393,5$  kJ, overeenstemmend met reactie b. Redenen hiervoor zijn:

- De enkelvoudige stoffen waaruit  $\text{CO}_2$  is opgebouwd zijn C en  $\text{O}_2$ .
- De meest stabiele vorm in standaardomstandigheden van C is C(grafiet), zie reactie a)
- De aangegeven  $\Delta H$  waarden zijn deze in standaardomstandigheden.

In onderstaande tabel zijn de standaardvormingsenthalpieën van sommige bestanddelen weergegeven.

$\Delta H^\circ_f$ in kJ/mol			
$\text{CaCO}_3$ (v)	-1207,0	$\text{CO}_2$ (g)	-393,51
$\text{CaO}$ (v)	-635,5	$\text{HCl}$ (g)	-92,31
$\text{CH}_4$ (g)	-74,81	$\text{H}_2\text{O}$ (g)	-241,83
$\text{C}_2\text{H}_6$ (g)	-84,67	$\text{H}_2\text{O}$ (vl)	-285,84
$\text{C}_2\text{H}_2$ (g)	+226,7	$\text{N}_2\text{O}$ (g)	+82,05
$\text{C}_2\text{H}_4$ (g)	+52,30	$\text{NH}_3$ (g)	-46,19
$\text{C}_6\text{H}_6$ (g)	+49,04	$\text{NO}_2$ (g)	+33,2
$\text{CHCl}_3$ (vl)	-134,5	$\text{SO}_2$ (g)	-296,8
$\text{CH}_3\text{COOH}$ (vl)	-484,5	$\text{ZnO}$ (v)	-348,3

Daaruit is af te leiden dat deze doorgaans negatief zijn. Blijkbaar is de bindingssterkte tussen ongelijke atomen groter dan deze tussen gelijke atomen.

In sommige gevallen is de vormingsenthalpie evenwel positief (endotherme reactie, er moet warmte worden toegevoegd). De oorzaak hiervan is te wijten aan de vorming van een weinig stabiele verbinding (bv.  $\text{NO}_2$ ) of aan de energie die verbruikt wordt om een faseovergang te realiseren (bv. om een vaste enkelvoudige stof om te zetten in een gasvormige verbinding).

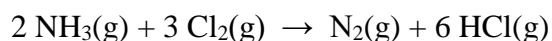
De enthalpieverandering voor een reactie kan (naast haber-born cyclus) ook berekend worden uit de vormingsenthalpieën van reactieproducten en reagentia via:

$$\Delta H^\circ = \sum \Delta H^\circ_f (\text{reactieproducten}) - \sum \Delta H^\circ_f (\text{reagentia})$$

Opmerking: Let op de reactiecoëfficiënten!



Toepassing: Wat is de enthalpieverandering in standaardvoorwaarden ( $\Delta H^\circ$ ) voor de reactie:



Gegeven:

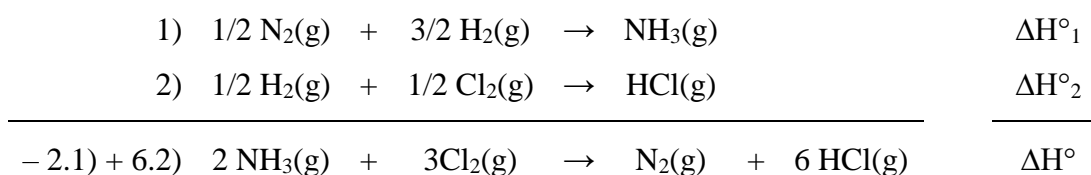
$$\Delta H^\circ_f(\text{NH}_3(\text{g})) = -46,19 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^\circ_f(\text{HCl}(\text{g})) = -92,30 \text{ kJ/mol}$$

Oplossing 1: Op basis van de vormingsenthalpieën

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= 6 \Delta H^\circ_f(\text{HCl}(\text{g})) + 1 \Delta H^\circ_f(\text{N}_2(\text{g})) - 2 \Delta H^\circ_f(\text{NH}_3(\text{g})) - 3 \Delta H^\circ_f(\text{Cl}_2(\text{g})) \\ &= 6(-92,3) + 0 - 2(-46,19) - 0 \\ \Delta H^\circ &= -461,4 \text{ kJ} \end{aligned}$$

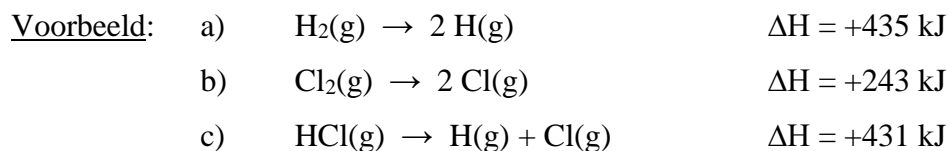
Oplossing 2: Op basis van de Wet van Hess



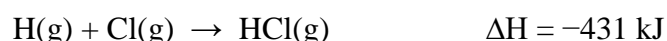
$$\Delta H^\circ = -2 \Delta H^\circ_1 + 6 \Delta H^\circ_2 = -2(-46,19) + 6(-92,3) = -461,4 \text{ kJ}$$

### 3. De dissociatie-energie of -enthalpie

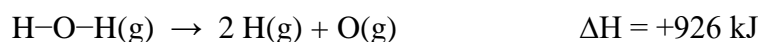
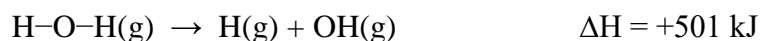
*"De dissociatie-energie" (bond dissociation energy) is de energie die nodig is om de binding tussen 2 atomen in een diatomische molecule te doorbreken.*



Om een binding te doorbreken is steeds energie nodig. Omgekeerd zal bij het vormen van een binding steeds energie vrijkomen :



In meeratomige moleculen kunnen bindingen stapsgewijze doorbroken worden:



Aangezien het O-H fragment minder stabiel is dan H<sub>2</sub>O valt de dissociatie-energie in de tweede stap lager uit. De gemiddelde dissociatie-energie van de O-H binding in H<sub>2</sub>O bedraagt dan:  $926 \text{ kJ} / 2 = 463 \text{ kJ}$ .

In onderstaande Tabel zijn enkele gemiddelde dissociatie-energieën weergegeven. Op te merken valt dat deze waarden slechts gemiddelden zijn en dat de werkelijke bindingssterkte tussen twee atomen kan verschillen naargelang de rest van de bindingen in de molecule (bv. de H-O bindingssterkte in H-O-Cl is niet dezelfde als in H-O-H).

Gemiddelde dissociatie-energieën (kJ.mol <sup>-1</sup> ) en bindingslengten (pm)								
Binding	Energie	Lengte	Binding	Energie	Lengte	Binding	Energie	Lengte
H-H	436	74	F-H	563	92	Cl-Cl	243	199
C-H	413	109	F-C	441	133	C=C	619	134
C-C	348	154	F-N	271	139	C≡C	812	121
N-H	391	101	F-O	212	142	N=C	616	127
N-C	292	147	F-F	158	128	N≡C	879	115
N-N	161	140	Cl-H	432	127	N=N	418	122
O-H	463	96	Cl-C	328	177	N≡N	941	110
O-C	351	143	Cl-N	200	191	O=C	728	123
O-N	175	144	Cl-O	210	164	O=O	495	121
O-O	139	132	Cl-F	251	166	O=N	607	120

De bindingssterkte neemt toe met:

- Het aantal bindingen tussen de twee atomen: enkelvoudige binding < dubbele binding < driedubbele binding (zie ook tabel: N-N < N=N < N≡N).
- Een toenemend verschil in elektronegativiteit tussen de bindende atomen (meestal).

#### Opmerkingen:

- Vuistregel: - verbreken van bindingen kost energie (dissociatie-energie).  
- vormen van bindingen stelt energie vrij (vormingsenergie).
- Uit de dissociatie-energieën kunnen vormingsenthalpieën berekend worden. Een voorbeeld hiervan hebben we reeds gezien bij punt 4.3.2.

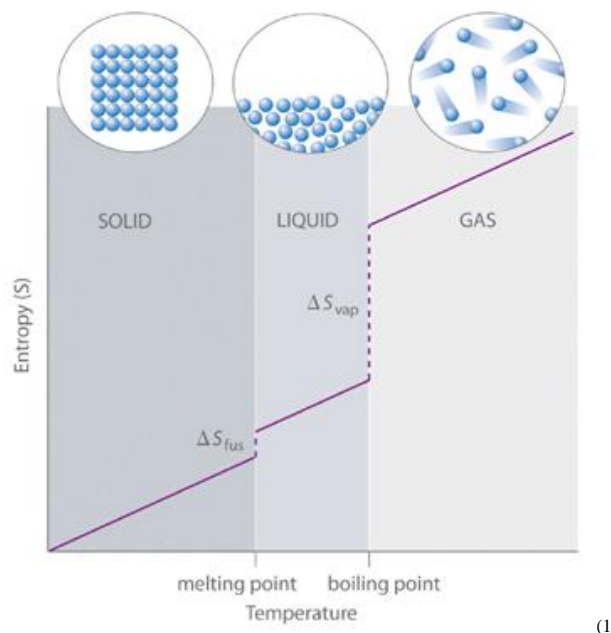
- Nog even benadrukken dat de ‘gemiddelde’ dissociatie-energieën gebruikt worden. De exacte dissociatie-energie voor een binding in een molecule wordt immers lichtjes gewijzigd door de omgeving van die binding in de molecule. De bekomen waarden zullen dus steeds benaderingen zijn. Fouten kunnen tot enkele procenten bedragen.

<i>Product</i>	$\Delta H^\circ_{diss}$ voor <i>H-C</i> (kJ/mol)
H-CH <sub>3</sub>	435
H-CF <sub>3</sub>	430
H-C-Cl <sub>3</sub>	380
H-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	410

## 5. Entropie S

Herinner dat een reactie spontaan verloopt wanneer de totale energie van het systeem daalt. Anders gezegd moet energie bij een spontane reactie vrijkomen. Desondanks hebben we reeds aangehaald dat sommige reacties endotherm én tegelijkertijd spontaan kunnen zijn. Men kan zich dan uiteraard de vraag stellen hoe het komt dat dergelijke reacties toch energie vrijstellen ondanks ze warmte (energie) absorberen. Het antwoord ligt in het feit dat er een tweede factor, in additie tot enthalpie (warmte), voor energie-uitwisseling kan zorgen: de **entropie S**. De entropie wordt hierbij geassocieerd met een toename in vrijheid van beweging van de moleculen van het systeem, of m.a.w. met een toename in **wanorde** van het systeem.

Ter verduidelijking wordt als voorbeeld water genomen. Water kan immers in 3 fysische toestanden voorkomen: vast, vloeibaar en gasvormig. Daar in de vaste toestand de vrijheid van de moleculen extreem beperkt wordt, is de entropie laag. In vloeibare toestand worden de waterstofbruggen zwakker waardoor de mobiliteit van de moleculen stijgt, alsook de entropie. In gasvormige toestand vallen ook de waterstofbruggen weg zodanig dat de entropie hier het hoogst zal zijn. Op de figuur valt tevens af te leiden dat binnen eenzelfde aggregatietoestand de entropie stijgt bij stijgende temperatuur.



Entropie is bovendien ook een toestandsfunctie, zodat bij verandering in toestand de entropieverandering  $\Delta S$  alleen bepaald wordt door de begintoestand (A) en de eindtoestand (B) en bijgevolg onafhankelijk is van de gevolgde weg

$$\Delta S = S_B - S_A$$

## 6. Vrije Gibbs-energie G

### 6.1 Definitie

De belangrijkste vraag waarop de thermodynamica een antwoord zou moeten geven is: kan in een systeem bestaande uit bepaalde chemische reagentia in bepaalde omstandigheden spontaan reactie optreden of niet, m.a.w. wat is de drijvende kracht van een reactie? Zoals gezien bepalen twee grootheden of een reactie spontaan zal verlopen of niet:

- De enthalpieverandering  $\Delta H$
- De entropieverandering  $\Delta S$

Alleen blijft de vraag hoe beide bijdragen tot de spontaneïteit van een reactie. Hiervoor werd de zogenaamde **vrije Gibbs-energie**, respectievelijk de verandering ervan, gedefinieerd bij constante druk en temperatuur:

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

De spontaneïteit van een reactie staat gekoppeld aan de energie van het systeem. Voor spontane reacties zal de energie van het systeem verlagen. Dit betekent dat  $\Delta G$  van de reactie negatief moet zijn. Bijgevolg is een reactie bij constante druk en temperatuur:

- Spontaan als  $\Delta G < 0$
- In evenwicht als  $\Delta G = 0$
- Niet spontaan als  $\Delta G > 0$

De factoren die de spontaneïteit bepalen zijn bijgevolg:

- $\Delta H$  negatief is, of als de reactie exotherm is.
- $\Delta S$  positief is, of als de wanorde van het systeem toeneemt.
- T, de temperatuur

### 6.2 Standaard vrije Gibbs-energie $\Delta G^\circ$

De standaard vrije Gibbs-energieverandering  $\Delta G^\circ$  van een reactie is de vrije energieverandering voor de reactie verlopend bij  $P = 1 \text{ atm}$  en  $T = 298,15 \text{ K}$  waarbij reagentia in de standaardtoestand omgezet worden in reactieproducten in de standaardtoestand.

Een verandering van vrije Gibbs-energie in een reactie onder standaardomstandigheden is eerder hypothetisch dan reëel. In een hypothetisch proces worden de reagentia allen aanwezig in de standaardtoestand volledig omgezet tot producten aanwezig in standaardtoestand. In een reëel proces gaat de reactie meestal niet volledig door en zitten reagentia en producten (onder niet-standaardomstandigheden) met elkaar gemengd. Voor reële reacties dient men deze niet-standaardtoestand in rekening te brengen.

### 6.3 Niet-standaardtoestand vrije Gibbs-energie $\Delta G$ : chemische reacties

Voor reële reacties is slechts zelden voldaan aan de standaardtoestand. Vaak betreft het om mengsels van zowel reagentia als reactieproducten waarbij afwijkingen t.o.v. de standaardconcentratie voor vloeibare (druk voor gasvormige) componenten voorkomen. Bovendien varieert de concentratie (druk) in functie van het verloop van de chemische reactie. Om  $\Delta G$  in niet-standaardtoestand te berekenen, wordt gebruik gemaakt van onderstaande formule:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

Waar  $\Delta G$  de vrije Gibbs-energie onder niet-standaardtoestand,  $\Delta G^\circ$  de vrije Gibbs-energie onder standaardtoestand,  $R$  de gasconstante,  $T$  de absolute temperatuur (in K) en  $Q$  het heersend reactietiequotiënt is. Deze laatste werd reeds besproken in het hoofdstuk chemisch evenwicht. Men onderscheid  $Q_p$  voor gasvormige componenten en  $Q_c$  voor vloeibare componenten.

Voorbeeld: de omzetting van  $N_2O_4$  tot  $NO_2$  bij  $25^\circ C$ .



Moment 1: men zorgt voor een mengsel van 1 atm  $N_2O_4$  en 0,02 atm  $NO_2$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$



$$Q_{p,1} = \frac{(P_{NO_2})^2}{(P_{N_2O_4})} = \frac{(0,02)^2}{(1)} = 4 \cdot 10^{-4}$$

$$\Delta G = +5,3 \text{ kJ} + (8,314 \text{ J/K}\cdot\text{mol}) (298\text{K}) (\ln 4 \cdot 10^{-4}) = -14 \text{ kJ/mol}$$

Aangezien  $\Delta G$  negatief is op het huidige moment, zal de reactie spontaan verlopen.

**Moment 2:** men zorgt voor een mengsel van 0,02 atm  $N_2O_4$  en 1 atm  $NO_2$

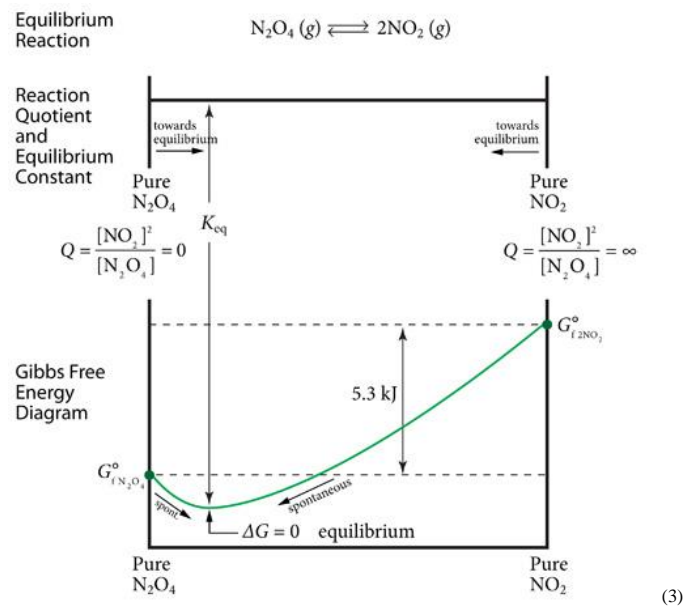
$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

$$\downarrow \quad Q_{p,2} = \frac{(P_{NO_2})^2}{(P_{N_2O_4})} = \frac{(1)^2}{(0,02)} = 50$$

$$\Delta G = +5,3 \text{ kJ} + (8,314 \text{ J/K}\cdot\text{mol}) (298\text{K}) (\ln 50) = +15 \text{ kJ/mol}$$

Aangezien  $\Delta G$  positief is op het huidige moment, zal de reactie niet spontaan verlopen. De omgekeerde reactie verloopt bijgevolg wel spontaan.

In functie van de samenstelling van het mengsel verkrijgt men dus een andere spontaneïteit. Wanneer een chemische reactie wordt beschouwd, onderscheid men (i) de zuivere reagentia, (ii) de zuivere eindproducten en (iii) alle tussenliggende toestanden. Bij elke toestand hoort een vrije Gibbs-energie die uitgezet kan worden in functie van het reactieproces. Voor bovenstaand voorbeeld verkrijgt men:



Een belangrijk punt op bovenstaande grafiek is daar waar  $\Delta G$  gelijk wordt aan nul: de zogenaamde evenwichtstoestand. Aangezien bij evenwicht  $Q_p$  gelijk is aan  $K$  (de evenwichtsconstante van de reactie) volgt dat:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

$$0 = \Delta G^\circ + RT \ln K \quad \text{of} \quad \Delta G^\circ = -RT \ln K$$

De evenwichtsconstante  $K$  van de reactie kan berekend worden via:

$$\ln K = -\frac{(+5300 \text{ J/mol})}{(8,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K})(298\text{K})} = -2,14 \quad \text{waaruit volgt dat } K = 0,12.$$

Bovenstaand voorbeeld leert ons het belang van spontaneïteit ( $\Delta G$ ) te koppelen aan de begrippen zoals evenwichtsreacties en aflopende reacties. Bemerk dat iedere chemische reactie als een evenwichtsreactie kan uitgedrukt worden. Wanneer de evenwichtsconstante zeer groot is, kan men dit beschouwen als een aflopende reactie naar rechts. Bij een zeer kleine K-waarde gaat de reactie zo goed als niet door. K-waarden gelegen tussen  $10^2$  en  $10^{-2}$  resulteren in zogenaamde merkbare evenwichtsreacties.

Samenvattend:

- $\Delta G$  bepaalt de spontaneïteit van de reactie onder een bepaalde omstandigheid.

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

$\Delta G < 0$	spontaan
$\Delta G = 0$	evenwicht
$\Delta G > 0$	niet spontaan

- $\Delta G^\circ$  staat gekoppeld aan de evenwichtsconstante K

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

$\Delta G^\circ$	$\ln K$	K	commentaar
$\Delta G^\circ \ll 0$	$\ln K \gg 0$	$K \gg 1$	Zo goed als aflopende reactie naar rechts
$\Delta G^\circ < 0$	$\ln K > 0$	$K > 1$	Merkbaar evenwicht, meer reactieproducten
$\Delta G^\circ = 0$	$\ln K = 0$	$K = 1$	Merkbaar evenwicht (gelijke hoeveelheden reagentia en product)
$\Delta G^\circ > 0$	$\ln K < 0$	$K < 1$	Merkbaar evenwicht, meer reagentia
$\Delta G^\circ \gg 0$	$\ln K \ll 0$	$K \ll 1$	Zo goed als niet doorgaande reactie

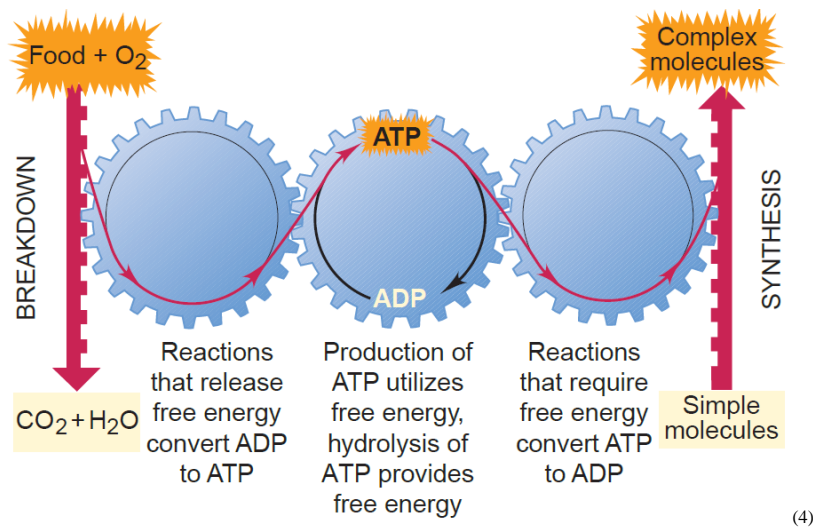
In onderstaande tabel worden nog enkele reacties nader toegelicht.

Reactie	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/K.mol)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)
$\text{H}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{vl}) \rightleftharpoons 2 \text{HBr}(\text{g})$	- 72,4	+ 114,1	- 106,4
$2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}(\text{vl})$	- 671,7	- 326,3	- 574,4
$\text{Br}_2(\text{vl}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{BrCl}(\text{g})$	+ 29,37	+ 104,5	- 1,8
$2 \text{Ag}_2\text{O}(\text{v}) \rightleftharpoons 4 \text{Ag}(\text{v}) + \text{O}_2(\text{g})$	+ 61,17	+ 132,5	+ 21,7

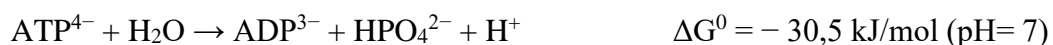


## 7. Thermodynamica in biologische systemen

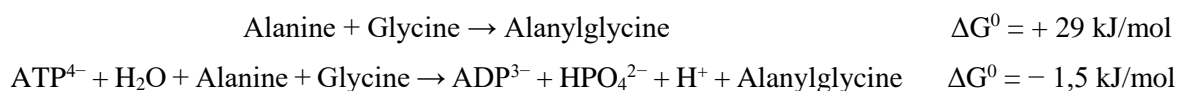
Veel reacties in het menselijk lichaam zijn van nature niet spontaan ( $\Delta G > 0$ ). Denk maar aan de synthese van eiwitten vanuit aminozuren, de synthese van nucleïnezuren, in stand houden van ionenbalansen, enz. Door echter dergelijke reacties te koppelen aan reactie die wel spontaan verlopen ( $\Delta G < 0$ ), slaagt men erin om niet-spontane reacties toch te laten doorgaan. Uiteraard moeten beide systemen ook fysisch met elkaar gekoppeld worden. Dit gebeurt met behulp van een enzyme (een biologische katalysator – zie chemische kinetiek).



Dé belangrijkste spontane reactie die door alle organismen gebruikt wordt, is de hydrolyse van de zeer energierijke molecule ATP tot ADP.



De synthese van alanylglycine (een dipeptide) is niet spontaan en vereist vrije energie. De reactie wordt echter wel mogelijk wanneer ze gekoppeld wordt met de omvorming van ATP tot ADP uit vorige vergelijking in aanwezigheid van een enzyme.



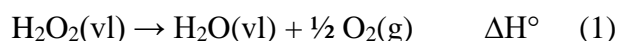
De vrije energie waarover ATP beschikt, wordt bekomen m.b.v. andere gekoppelde reacties via andere enzymen waarbij ADP omgezet wordt in ATP. Het afbreken van voedingscomponenten in aanwezigheid van  $\text{O}_2$  wordt hiervoor het meeste aangewend.



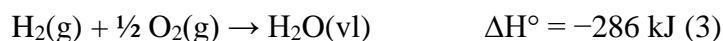
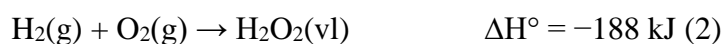
## 8. Oefeningen

1. 50 ml 1M HCl wordt gemengd met 50 ml 2M NaOH (beide op 25°C). Na reactie is  $T=31,9^{\circ}\text{C}$ .  $d(\text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ g/ml}$ . De specifieke warmte van water :  $c_{\text{water}} = 4,184 \text{ J/}^{\circ}\text{C.g}$ . Wat kun je uit dit gegeven berekenen?
2. Om 15 g ethanol te laten stijgen van  $22,70^{\circ}\text{C}$  naar  $26,20^{\circ}\text{C}$  is 129 J nodig. Hoeveel bedraagt de specifieke warmte van ethanol?
3. Als ik 20,0 L  $\text{SO}_3$ -gas (bij STP) oplos in 1000g water van  $20^{\circ}\text{C}$ , wat wordt dan de temperatuur van de oplossing? De specifieke warmte van de oplossing :  $c_{\text{oplossing}} = 4,184 \text{ J/}^{\circ}\text{C.g}$ . Verwaarloos de gewichtstoename van de oplossing, te wijten aan  $\text{SO}_3$ . Het zuuroxide reageert met water tot zwavelzuur. De reactie-enthalpie bedraagt  $-227\text{kJ/mol}$   $\text{SO}_3$ .
4. We beschikken over  $1\text{m}^3$  methaangas ( $\text{CH}_4$ ) bij een druk van 740 mm Hg en een temperatuur van  $25^{\circ}\text{C}$ . We gebruiken dit gas om via verbranding met zuurstof (productie van  $\text{CO}_2$  en water)  $1\text{m}^3$  water (densiteit =  $1\text{g/cm}^3$ ) op te warmen. Het water heeft een temperatuur van  $15^{\circ}\text{C}$ . Tot hoeveel  $^{\circ}\text{C}$  kun je dit water opwarmen? De enthalpie van de reactie van methaan met zuurstof bedraagt  $-559,5 \text{ kJ/mol}$  methaan. De specifieke warmte van water :  $c_{\text{water}} = 4,184 \text{ J/}^{\circ}\text{C.g}$ .
5. 2,84g ethanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) werd verbrand in een overmaat zuurstof in een bomcalorimeter. De temperatuur van de calorimeter steeg van  $25^{\circ}\text{C}$  naar  $33,73^{\circ}\text{C}$ . De warmtecapaciteit van de calorimeter bedraagt  $9,63 \text{ kJ/}^{\circ}\text{C}$ . Hoeveel bedraagt de molaire verbrandingsenergie voor de verbranding van ethanol?
6. De inwendige energieverandering voor onderstaande reactie bij  $25^{\circ}\text{C}$  bedraagt  $-885,3 \text{ kJ/mol}$ . Bereken de verandering in enthalpie.  
 $\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{ O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{ H}_2\text{O}(\text{vl})$

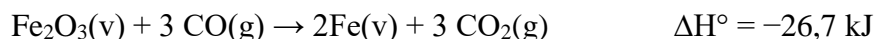
7. Waterstofperoxide ontbindt in water en zuurstof volgens:



Bereken  $\Delta H^{\circ}$  voor de genoemde ontbindingsreactie als gegeven is:



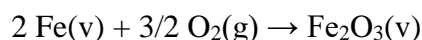
8. Koolstofmonoxide wordt in de metallurgie gebruikt om metaal vrij te maken uit het metaaloxide erts.



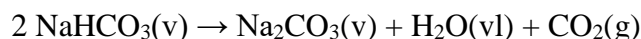
In de veronderstelling dat:



Bereken dan  $\Delta H^\circ$  voor volgende reactie:



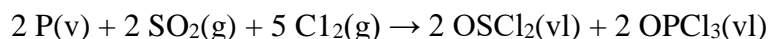
9. Natriumwaterstofcarbonaat wordt gebruikt om kleine vuurhaarden te doven.



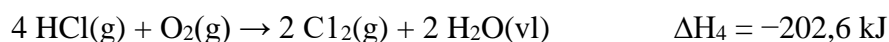
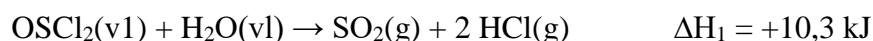
Bereken  $\Delta H^\circ$  bij voorgaande reactie uitgaande van de standaardvormingsenthalpie van de componenten.

10. Ethaan ( $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ ), ethyleen ( $\text{CH}_2\text{=CH}_2$ ) en acetyleen ( $\text{HC}\equiv\text{CH}$ ) worden met zuurstof volledig verbrand. De vrijgekomen warmte ( $P = \text{cte}$ ) is respectievelijk 1560.2, 1410.0 en 1297.0  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  onder standaardvoorwaarden. Als de vormingsenthalpie van  $\text{CO}_2 = -394.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , respectievelijk van  $\text{H}_2\text{O} = -284.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , wat is dan de vormingsenthalpie van de drie eerst voornoemde stoffen onder standaardvoorwaarden?

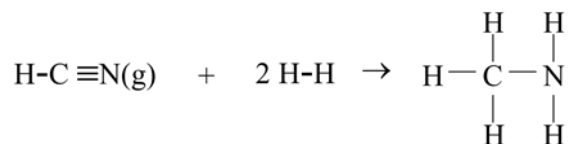
11. Bepaal de  $\Delta H$  voor de reactie:



Gegeven:



12. Bereken uitgaande van de dissociatie-energieën (zie Tabel cursus)  $\Delta H$  voor de reactie:



**Antwoorden**

1.  $\Delta H = -57,7 \text{ kJ/mol}$
2.  $2,46 \text{ J/}^\circ\text{C.g}$
3.  $68,4 \text{ }^\circ\text{C}$
4.  $20,3 \text{ }^\circ\text{C}$
5.  $-1362 \text{ kJ/mol}$
6.  $-890 \text{ kJ/mol}$
7.  $\Delta H^\circ = -98,0 \text{ kJ}$
8.  $\Delta H^\circ = -822 \text{ kJ}$
9.  $\Delta H^\circ = + 91,6 \text{ kJ/mol}$
10.  $-83,7 \text{ kJ/mol}; +51,0 \text{ kJ/mol}; +223 \text{ kJ/mol}$
11.  $\Delta H = -1082 \text{ kJ}$
12.  $\Delta H = -149 \text{ kJ/mol}$

**Literatuurlijst**

1. Principles of General Chemistry (v1.0)(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/>)
2. [http://wps.prenhall.com/wps/media/objects/4678/4790313/ch06\\_06.htm](http://wps.prenhall.com/wps/media/objects/4678/4790313/ch06_06.htm)
3. <http://www.arp.harvard.edu/innovative-curricula/ps11-course-content>
4. Silberberg

Deze cursus is enkel voor persoonlijk gebruik en mag op geen enkele manier verdeeld worden.