

HOOFDSTUK THERMODYNAMICA



SPONTAAN
Roesten van ijzer

NIET SPONTAAN
Vorming diamant uit koolstof



1

2

Chemische Thermodynamica

3

- Waarom kan de ene reactie wel opgaan en een andere niet ??
- Waarom zijn sommige reacties aflopend en andere leidend tot een evenwicht ??
- Wat bepaalt eigenlijk de spontaneïteit van een reactie ??
- Waarom zijn spontane reacties in het ene geval exotherm en in het andere geval endotherm ??

ANTWOORD

Chemische Thermodynamica

4

- Waarom kan de ene reactie wel opgaan en een andere niet ??
- Waarom zijn sommige reacties aflopend en andere leidend tot een evenwicht ??
- Wat bepaalt eigenlijk de spontaneïteit van een reactie ??
- Waarom zijn spontane reacties in het ene geval exotherm en in het andere geval endotherm ??

- Hoe snel gaat de reactie door ??

Chemische Kinetiek

1. Chemische Thermodynamica

5

THERMOCHEMIE

Enthalpie ΔH

Entropie ΔS

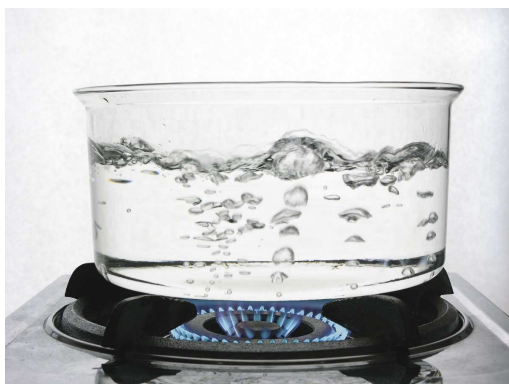
Vrije Gibbs-energie ΔG **SPONTANEÏTEIT**

1. Terminologie

7

1.1 Spontaneïteit

ALGEMEEN: SPONTAAN = verloopt vanzelf (mits initiatie)
NIET SPONTAAN = continu energie nodig



1. Terminologie

6

1.1 Spontaneïteit

ALGEMEEN: SPONTAAN = verloopt vanzelf

Meestal initiatie nodig, waarna reactie zichzelf onderhoud



Bevriezen van H_2O onder $0^\circ C$ (1atm)



1. Terminologie

8

1.1 Spontaneïteit

ALGEMEEN: SPONTAAN = verloopt vanzelf (mits initiatie)

Heeft niets met snelheid te maken

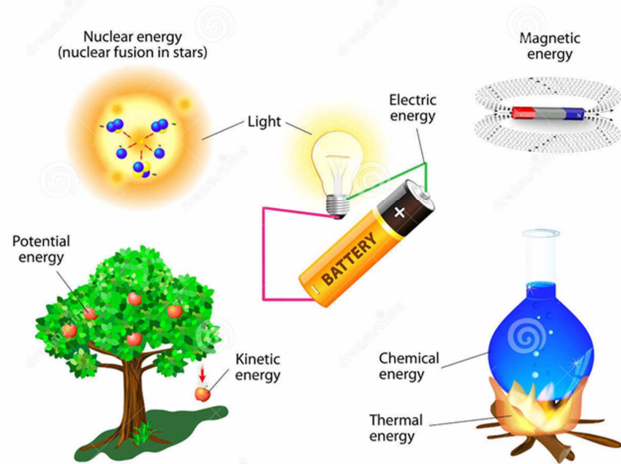
Kinetica



Roesten van ijzer

1.2 Energie

FORMS OF ENERGY



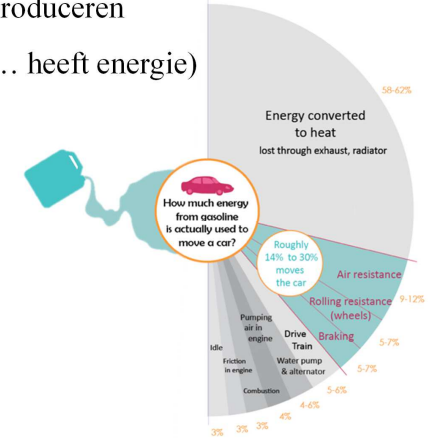
1.2 Energie

Energie U = vermogen om arbeid (w) uit te oefenen en/of warmte (q) te produceren

- Onzichtbaar (Tafel, lucht... heeft energie)
- Energietoestand van een systeem kan veranderen:

door uitwisseling van w of q met de omgeving

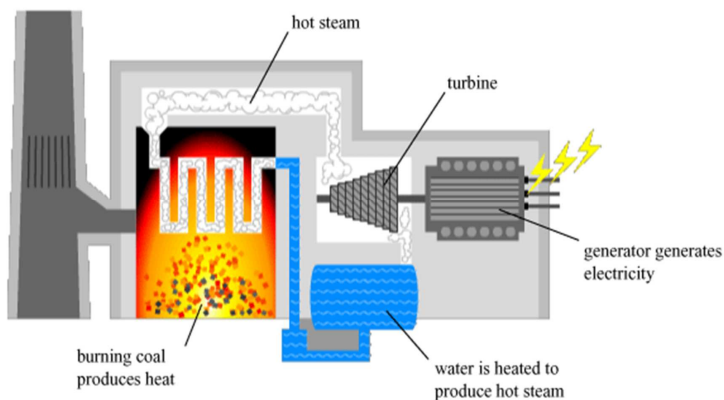
$\Delta U = q + w$



1.2 Energie

$\Delta U = q + w$

Laag rendement

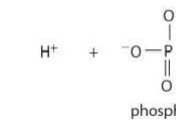
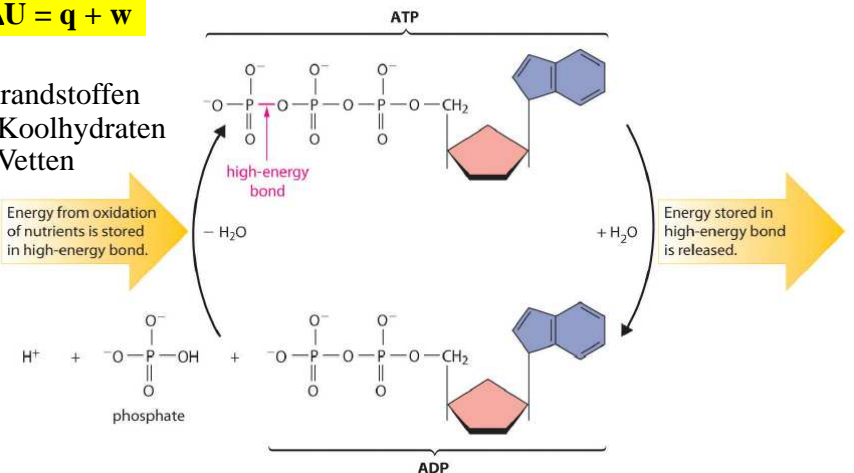


1.2 Energie

$\Delta U = q + w$

Brandstoffen
 • Koolhydraten
 • Vetten

Energy from oxidation of nutrients is stored in high-energy bond.

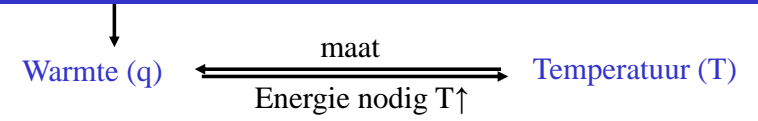


Energy stored in high-energy bond is released.

1.2 Energie

Duur	Energielevering	Energiebron	Sporttakken
1-4 seconden	Anaeroob alactisch	ATP	Hoogspringen, gewichtheffen, discuswerpen
4-20 seconden	Anaeroob alactisch	ATP + CP	100m sprint, verspringen
20-45 seconden	Anaeroob lactisch	Glycogeen	200m sprint, sprint tijdens wielervedstrijden
45 seconden - 2 minuten	Anaeroob lactisch + aeroob	Glycogeen	400m lopen, 100m zwemmen, 800m lopen, 500m kajak, judo
2-8 minuten	Anaeroob lactisch + aeroob	Glycogeen	1500m lopen, 400m zwemmen, boksen, roeien
meer dan 8 minuten	Aeroob	Glycogeen + vetten	Voetbal, basket, 500m en 10.000m lopen, 800 en 1500 zwemmen, wielrennen, langlauf, enz....

1.3 Warmte en temperatuur

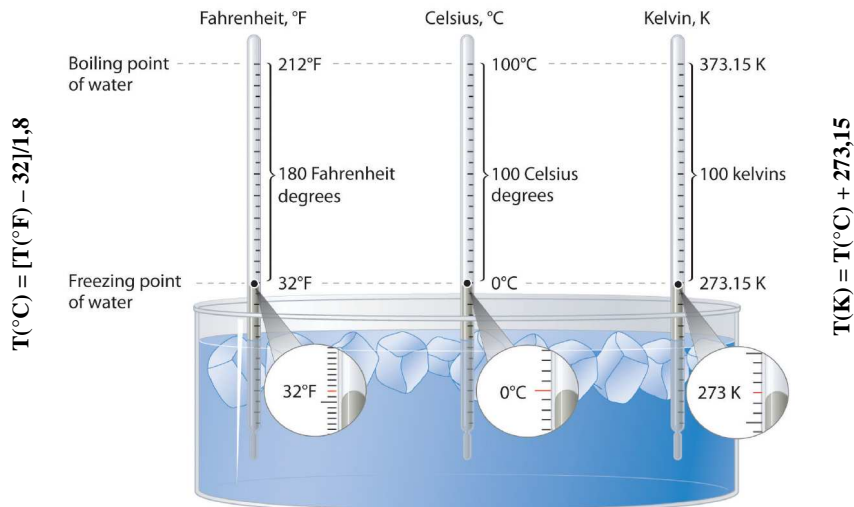


↪ Onafh. van de totale hoeveelheid

Temperatuur : intensieve grootheid en kan uitgedrukt worden in verschillende schalen:

- Graad Fahrenheit (°F) (US)
- Graad Celsius (°C) (EU)
- Kelvin (K) (in de wetenschappen)

1.3 Warmte en temperatuur



1.3 Warmte en temperatuur

↓
Warmte (q)

- **Specifieke warmte** = de hoeveelheid warmte nodig om **1 g** van een bestanddeel **1°C** of **1 K** te doen stijgen

1.3 Warmte en temperatuur

Warmte (q)

- **Specifieke warmte** = de hoeveelheid warmte nodig om **1 g** van een bestanddeel **1°C** of **1 K** te doen stijgen
- **Warmtecapaciteit (C)** = de hoeveelheid warmte nodig om een **welbepaalde hoeveelheid** bestanddeel met **1°C** of **1 K** te doen stijgen

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

1.3 Warmte en temperatuur

Warmte (q)

Energie nodig T↑

Temperatuur (T)

- **Specifieke warmte** = de hoeveelheid warmte nodig om **1 g** van een bestanddeel **1°C** of **1 K** te doen stijgen
- **Warmtecapaciteit (C)** = de hoeveelheid warmte nodig om een **welbepaalde hoeveelheid** bestanddeel met **1°C** of **1 K** te doen stijgen
- **Warmte (q)** = de hoeveelheid warmte nodig om een **welbepaalde hoeveelheid** bestanddeel met **ΔT K** te doen stijgen

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

1.3 Warmte en temperatuur

Warmte (q)

Energie nodig T↑

Temperatuur (T)

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

Voorbeeld : als de specifieke warmte van water 4,184 J/°C.g bedraagt, wat is dan de warmte nodig om 100g water van 20°C op te warmen tot 60°C?

$$\begin{aligned}
 q &= C \times \Delta T = (\text{specifieke warmte}) \times \text{massa} \times \Delta T \\
 &= (4,184 \text{ J/}^\circ\text{C.g}) \times (100\text{g}) \times (60^\circ\text{C} - 20^\circ\text{C}) \\
 &= 16.700 \text{ J} = 16,7 \text{ kJ}
 \end{aligned}$$

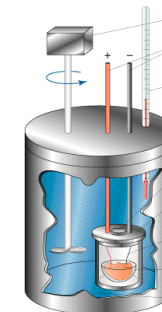
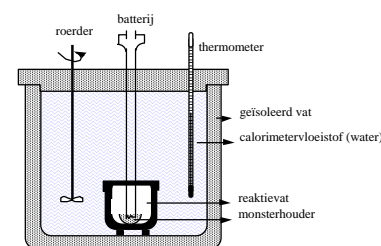
1.3 Warmte en temperatuur

Warmte (q)

Energie nodig T↑

Temperatuur (T)

Hoe kunnen we deze warmte nu meten?

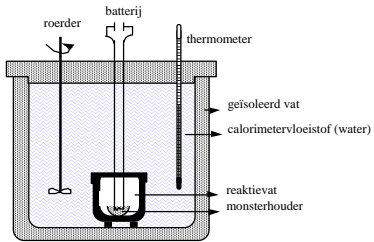
Bv. suiker + zuurstof → H₂O + CO₂ + warmte

Bomcalorimeter

1.3 Warmte en temperatuur

Warmte (q) $\xrightarrow{\text{Energie nodig } T \uparrow}$ Temperatuur (T)

Hoe kunnen we deze warmte nu meten?
Bv. suiker + zuurstof \rightarrow H₂O + CO₂ + warmte



Bij aanvang : Vat en water op T_1

Door reactie : Stelt monster bepaalde hoeveelheid warmte vrij: q , die zich verdeelt over water en vat

Na reactie : Vat, vloeistof en monster op temperatuur: T_2

$$q = C_{tot} \cdot (T_2 - T_1) = (C_{cal} + C_{water}) \cdot (T_2 - T_1)$$

1.4 Arbeid

$$\begin{aligned} \text{Arbeid (w)} &= \text{Kracht} \times \text{verplaatsing} \\ &= \text{massa} \times \text{versnelling} \times \text{verplaatsing} \\ &= 1\text{kg} \times \text{m.s}^{-2} \times 1\text{m} \\ &= 1\text{N} \times 1\text{m} \\ &= 1\text{J (Joule)} \end{aligned}$$

1.3 Warmte en temperatuur

Warmte (q) $q = C_{tot} \cdot (T_2 - T_1) = (C_{cal} + C_{water}) \cdot (T_2 - T_1)$

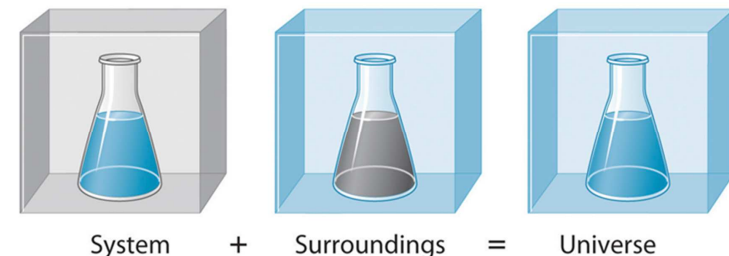
Hoe kunnen we deze warmte nu meten?
Bv. suiker + zuurstof \rightarrow H₂O + CO₂ + warmte

Begintoestand : 3 g glucose(v) (MM = 180 g/mol),
1,20 kg omgevingswater (calorimeter), $C_{\text{calorimetervat}} = 2,21 \text{ kJ/}^\circ\text{C}$, $T_1 = 19,00 \text{ }^\circ\text{C}$
Eindtoestand : $T_2 = 25,50 \text{ }^\circ\text{C}$
Gevraagd: de verbrandingswarmte per mol glucose

$$\begin{aligned} C_{\text{water}} &= 1200 \text{ g} \times 4,184 \text{ J/}^\circ\text{C.g} = 5,016 \text{ kJ/}^\circ\text{C} = 5,02 \text{ kJ/}^\circ\text{C} \\ C_{\text{tot}} &= C_{\text{water}} + C_{\text{cal}} = 5,02 + 2,21 = 7,23 \text{ kJ/}^\circ\text{C} \\ q &= C_{\text{tot}} \times (T_2 - T_1) = 7,23 \text{ kJ/}^\circ\text{C} \times (25,50 - 19,00)^\circ\text{C} = 47,0 \text{ kJ} \\ \text{Verbrandingswarmte} &= (47,0 \text{ kJ} / 3 \text{ g}) \times 180 \text{ g/mol} = 2,82 \times 10^3 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

1.5 Universum, systeem, omgeving, proces

Het **universum** = alles wat bestaat.
Het **systeem** = dat reëel of imaginair gedeelte van het universum waarop onze aandacht gevestigd is, bv. een scheikundige reactie in een vat.
De **omgeving** is dan de rest van het universum

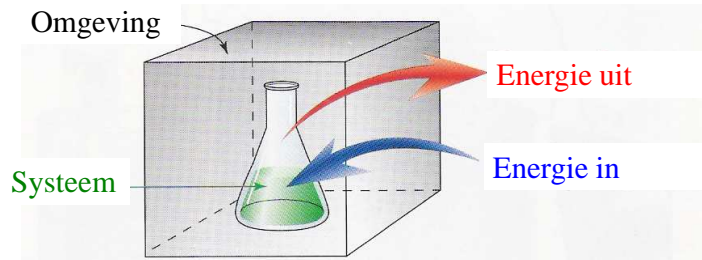


1.5 Universum, systeem, omgeving, proces

Het **universum** = alles wat bestaat.

Het **systeem** = dat reëel of imaginair gedeelte van het universum waarop onze aandacht gevestigd is, bv. een scheikundige reactie in een vat.

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



1.5 Universum, systeem, omgeving, proces

Het **universum** = alles wat bestaat.

Het **systeem** = dat reëel of imaginair gedeelte van het universum waarop onze aandacht gevestigd is, bv. een scheikundige reactie in een vat.

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



open systeem kan met de omgeving **én materie én energie** uitwisselen

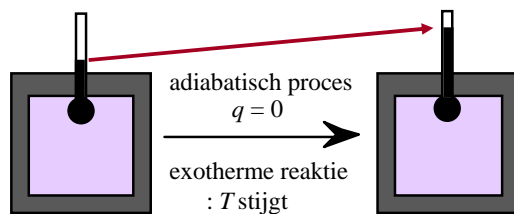
gesloten systeem kan met de omgeving **géén materie, wel energie** uitwisselen

geïsoleerd systeem kan met de omgeving **noch materie, noch energie** uitwisselen

1.5 Universum, systeem, omgeving, proces

Het **proces** in een systeem kan op verschillende manieren verlopen

1° een **adiabatisch proces** → geen warmte-uitwisseling → ($q = 0$).

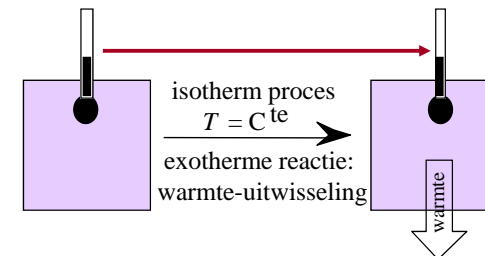


1.5 Universum, systeem, omgeving, proces

Het **proces** in een systeem kan op verschillende manieren verlopen

1° een **adiabatisch proces** → geen warmte-uitwisseling → ($q = 0$).

2° een **isotherm proces** → ($T = C^{te}$).



1.5 Universum, systeem, omgeving, proces

Het **proces** in een systeem kan op verschillende manieren verlopen

1° een **adiabatisch proces** → geen warmte-uitwisseling → ($q = 0$).

2° een **isotherm proces** → ($T = C^{te}$)

3° een **isochoor proces** → ($V = C^{te}$)

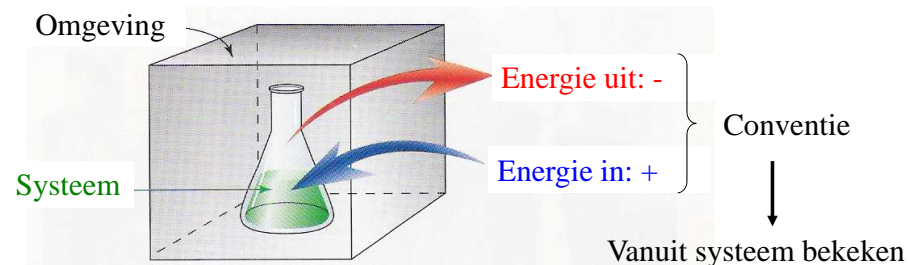
4° in een **isobaar proces** → ($P = C^{te}$)

1.5 Universum, systeem, omgeving, proces

Het **proces** in een systeem kan op verschillende manieren verlopen

Exotherme reacties : stellen warmte vrij aan omgeving : $\Delta H = -$

Endotherme reacties : nemen warmte op uit omgeving : $\Delta H = +$

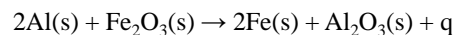


1.5 Universum, systeem, omgeving, proces

Het **proces** in een systeem kan op verschillende manieren verlopen

Exotherme reacties : stellen warmte vrij aan omgeving : $\Delta H = -$

Endotherme reacties : nemen warmte op uit omgeving : $\Delta H = +$



EXO / ~~ENDO~~

$$\Delta H = - 852 \text{ kJ}$$

1.5 Universum, systeem, omgeving, proces



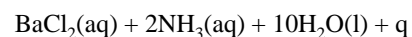
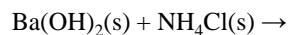
Hyperlink

1.5 Universum, systeem, omgeving, proces

Het **proces** in een systeem kan op verschillende manieren verlopen

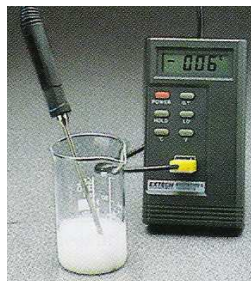
Exotherme reacties : stellen warmte vrij aan omgeving : $\Delta H = -$

Endotherme reacties : nemen warmte op uit omgeving : $\Delta H = +$



~~EXO~~ / ENDO

$$\Delta H = + 80,3 \text{ kJ}$$

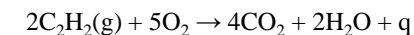


1.5 Universum, systeem, omgeving, proces

Het **proces** in een systeem kan op verschillende manieren verlopen

Exotherme reacties : stellen warmte vrij aan omgeving : $\Delta H = -$

Endotherme reacties : nemen warmte op uit omgeving : $\Delta H = +$



EXO / ~~ENDO~~

$$\Delta H = - 2511 \text{ kJ}$$



1.5 Universum, systeem, omgeving, proces

Het **proces** in een systeem kan op verschillende manieren verlopen

Exotherme reacties : stellen warmte vrij aan omgeving : $\Delta H = -$

Endotherme reacties : nemen warmte op uit omgeving : $\Delta H = +$

EXO / ~~ENDO~~



1.6 Thermodynamische toestand

Het **proces** = de **verandering in toestand** van het systeem

De **thermodynamische toestand van het systeem** wordt bepaald door:

- 1° **chemische identiteit**: $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \neq \text{H}_2\text{O}$
- 2° **fysisch voorkomen**: $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \neq \text{H}_2\text{O}(\text{vl}) \neq \text{H}_2\text{O}(\text{v})$!
- 3° **aantal mol** (n) van elke aanwezige component.
- 4° **intensieve eigenschappen** zoals P en T.

Voorbeeld: H_2O , vloeibare toestand, 1 mol, gelijke P en T

2 monsters \rightarrow identiek (qua V, d, η ...)

1.6 Thermodynamische toestand

Het **proces** = de **verandering in toestand** van het systeem

De **thermodynamische toestand van het systeem** wordt bepaald door:

- 1° **chemische identiteit**: $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \neq \text{H}_2\text{O}$
- 2° **fysisch voorkomen**: $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \neq \text{H}_2\text{O}(\text{vl}) \neq \text{H}_2\text{O}(\text{v})$!
- 3° **aantal mol** (n) van elke aanwezige component.
- 4° **intensieve eigenschappen** zoals P en T.

De grootheden **P, T** zijn **toestandsfuncties** (E,H,S,G)

zijn onafhankelijk van de prehistorie van dat systeem.

2. Inwendige Energie U

2.1 Indeling Kinetische en Potentiële energie

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

= de som van alle vormen van energie binnenin het systeem: alle vormen van kinetische én potentiële energie

Potentiële energie

- energie tengevolge van de onderlinge plaats van deeltjes in elkaars krachtveld
- is slechts waarneembaar bij verandering van afstand

1.7 Thermodynamische standaardtoestand

- de **druk P**: 1 bar = 100 kPa (= 0,987 atm) – heel vaak **1 atm**
- de **hoeveelheid** aan zuiver bestanddeel: **1 mol**
- de **activiteit** van alle opgeloste bestanddelen **a = 1** of aangezien $a = \gamma \cdot c$ is **c = 1 mol.l⁻¹** met de eigenschappen van oneindige verdunning. ($\gamma = 1$)
- de **temperatuur** **T = 298,15 K** (25,00°C), tenzij anders vermeld

De **standaardtoestand** wordt weergegeven met het **superscript °**

2. Inwendige Energie

2.1 Indeling Kinetische en Potentiële energie

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

= de som van alle vormen van energie binnenin het systeem: alle vormen van kinetische én potentiële energie

Potentiële energie

Voorbeelden	krachtveld	Waarneembaar bij:
Moleculen onderling	Intermoleculaire attractie	Expansie van gas: vergt energie
Atomen in moleculen	Covalente kracht	Vorming moleculen uit atomen: bindings-energie

2. Inwendige Energie

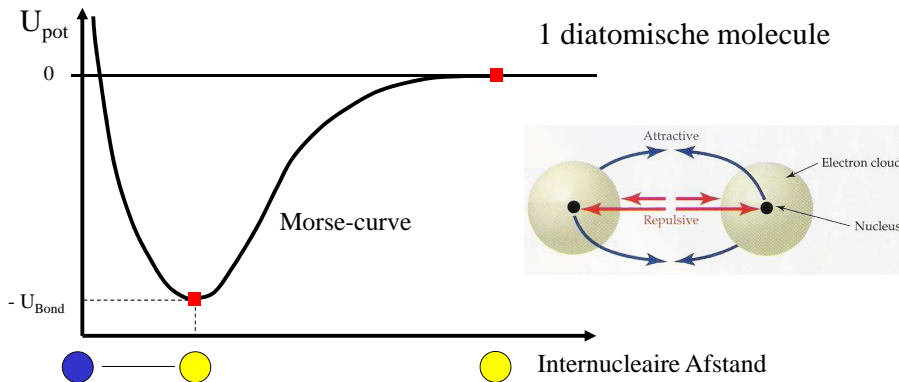
41

2.1 Indeling Kinetische en Potentiële energie

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

= de som van alle vormen van energie binnenin het systeem: alle vormen van kinetische én potentiële energie

Potentiële energie



2. Inwendige Energie

43

2.1 Indeling Kinetische en Potentiële energie

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

= de som van alle vormen van energie binnenin het systeem: alle vormen van kinetische én potentiële energie

Kinetische energie

Kinetische energie heeft te maken met de beweging van deeltjes

2. Inwendige Energie

44

2.1 Indeling Kinetische en Potentiële energie

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

= de som van alle vormen van energie binnenin het systeem: alle vormen van kinetische én potentiële energie

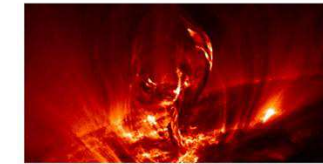
Kinetische energie

- *translatie* = beweging van de molecule in haar geheel: U_{tr}



'Grote zonnevlam is opmaat voor zonnestorm'

Geschreven op 10 augustus 2011 om 19:01 uur door Caroline Kraaijanger



Gisteren produceerde de zon de grootste zonnevlam in jaren: een opmaat voor een zonnestorm die in 2013 pleikt, zo stelt NASA.

De zon volgt een cyclus die elf jaar duurt. In die cyclus wordt de zon wakker (dat resulteert in een flinke zonnestorm) en dut de zon weer in (dat resulteert in een inactieve zon). De cyclus die nu bezig is, begon in 2008.

Wakker

En als we NASA moeten geloven, is de zon in 2013 klaarwakker en zeer actief. Dan mogen we ook flinke zonnestormen verwachten. De zonnevlam die de zon gisteren produceerde was de grootste sinds 2006: een opmaat voor meer.

Observatorium

"We bevinden ons in een nieuwe cyclus, het is zich op aan het bouwen en we zullen meer van dit soort gebeurtenissen zien," stelt onderzoeker Joe Kunches. Wetenschappers houden de zon goed in de gaten met behulp van het Solar Dynamic Observatory (SDO). Dit observatorium maakte ook beelden van de zonnevlam van gisteren.

Cyclus

Deze cyclus verloopt volgens plan, maar onderzoekers maken zich nu reeds zorgen over de volgende cyclus. Deze zou mogelijk vertraagd zijn of helemaal uitblijven. En dat zou niet de eerste

2.1 Indeling Kinetische en Potentiële energie

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

= de som van alle vormen van energie binnenin het systeem: alle vormen van kinetische én potentiële energie

Kinetische energie

- *translatie* = beweging van de molecule in haar geheel: U_{tr}
- *rotatie* = draaiing van molecule rond een denkbeeldige as door het zwaartepunt van de molecule: U_{rot}



2.1 Indeling Kinetische en Potentiële energie

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

= de som van alle vormen van energie binnenin het systeem: alle vormen van kinetische én potentiële energie

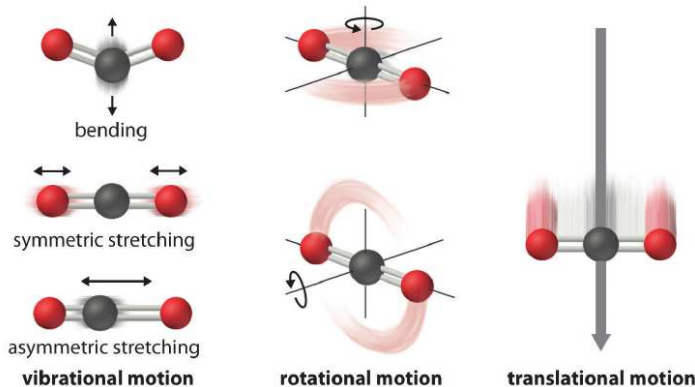
Kinetische energie

- *translatie* = beweging van de molecule in haar geheel: U_{tr}
- *rotatie* = draaiing van molecule rond een denkbeeldige as door het zwaartepunt van de molecule: U_{rot}

- *vibratie* = oscillerende beweging van de atomen, binnen een molecule, rond de gemiddelde interatomaire afstand: U_{vibr}

(Bij elke vibratiebeweging veranderen de kinetische en potentiële energie voortdurend met de onderlinge afstand van de atomen; de som van beide is constant)

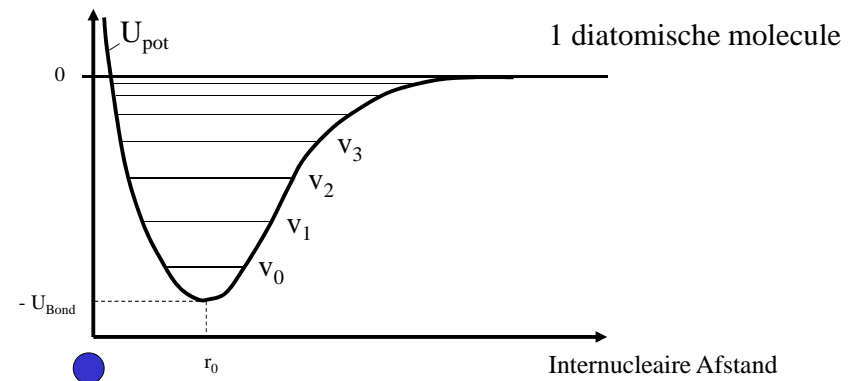
2.1 Indeling Kinetische en Potentiële energie



2.1 Indeling Kinetische en Potentiële energie

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

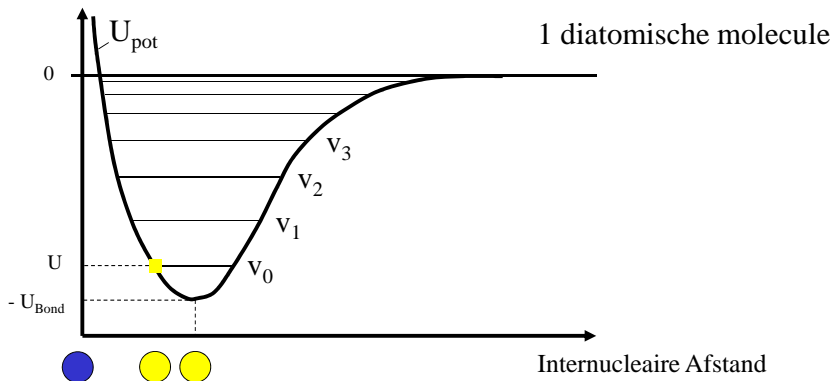
= de som van alle vormen van energie binnenin het systeem: alle vormen van kinetische én potentiële energie



2.1 Indeling Kinetische en Potentiële energie

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

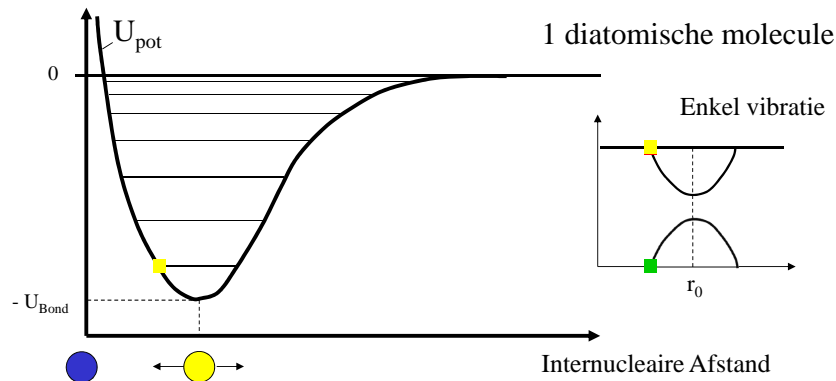
= de som van alle vormen van energie binnenin het systeem: alle vormen van kinetische én potentiële energie



2.1 Indeling Kinetische en Potentiële energie

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

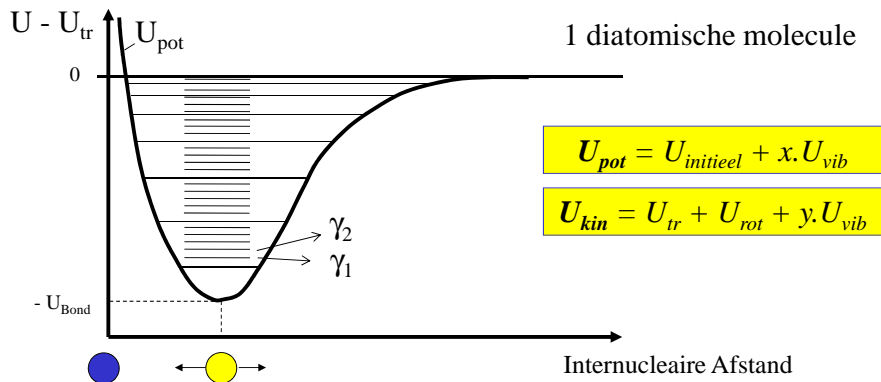
= de som van alle vormen van energie binnenin het systeem: alle vormen van kinetische én potentiële energie



2.1 Indeling Kinetische en Potentiële energie

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

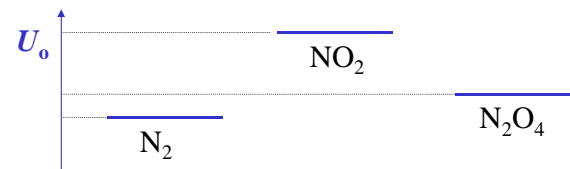
= de som van alle vormen van energie binnenin het systeem: alle vormen van kinetische én potentiële energie



2.2 Indeling Nulpuntsenergie & Thermische Energie

$$U = U_0 + U_{therm}$$

U_0 = de **nulpuntsenergie**:
 = inwendige energie bij het absolute nulpunt ($T = 0 \text{ K}$),
 → die bepaald wordt door de **aard van het bestanddeel**



2. Inwendige Energie

53

2.2 Indeling Nulpuntsenergie & Thermische Energie

$$U = U_0 + U_{therm} \longrightarrow U = U_0 + U_{therm,tr} + U_{therm,rest}$$

U_0 = de **nulpuntsenergie**:

= 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 T hoger dan 0 K
 → kan opgedeeld in:

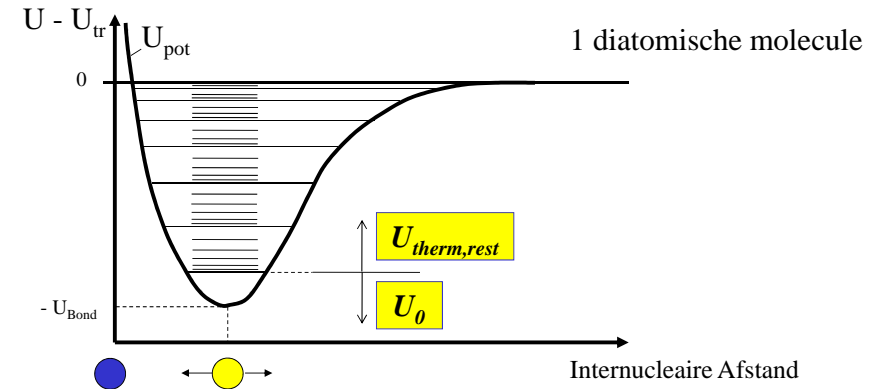
- | | | |
|---------------------------------------|----------------------|--------------------|
| • Translatie | → Niet gekwantiseerd | → $U_{therm,tr}$ |
| • Rotatie (γ_i) | } gekwantiseerd | → $U_{therm,rest}$ |
| • Vibratie boven 0 K ($v_i \neq 0$) | | |
| • Elektronische energie (E_i) | | |

2. Inwendige Energie

54

2.2 Indeling Nulpuntsenergie & Thermische Energie

$$U = U_0 + U_{therm} \longrightarrow U = U_0 + U_{therm,tr} + U_{therm,rest}$$



2. Inwendige Energie

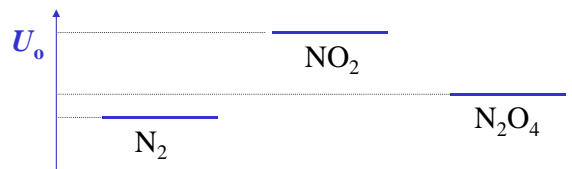
55

2.2 Indeling Nulpuntsenergie & Thermische Energie

$$U = U_0 + U_{therm} \longrightarrow U = U_0 + U_{therm,tr} + U_{therm,rest}$$

U_0 = de **nulpuntsenergie**:

= inwendige energie **bij** het absolute nulpunt ($T = 0$ K),
 → die bepaald wordt door de **aard van het bestanddeel**



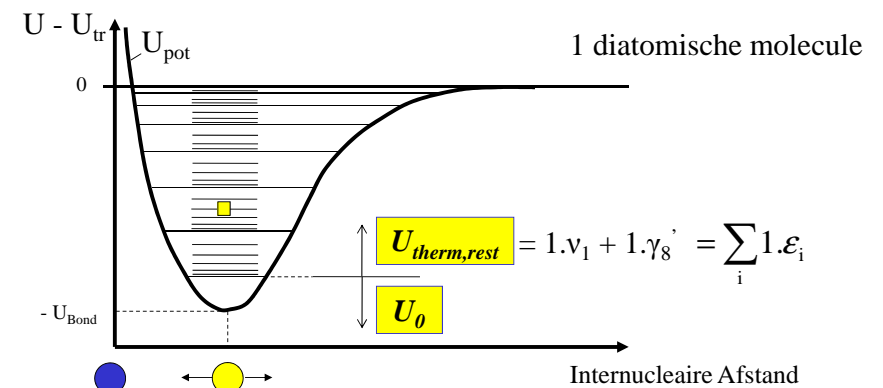
2. Inwendige Energie

56

2.2 Indeling Nulpuntsenergie & Thermische Energie

$$U = U_0 + U_{therm} \longrightarrow U = U_0 + U_{therm,tr} + U_{therm,rest}$$

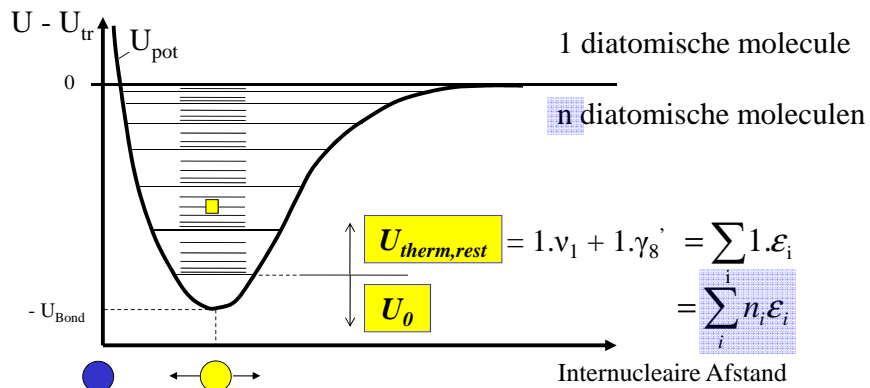
ε : v_i of γ_i (E_i)



2.2 Indeling Nulpuntsenergie & Thermische Energie

$$U = U_0 + U_{therm} \longrightarrow U = U_0 + U_{therm,tr} + U_{therm,rest}$$

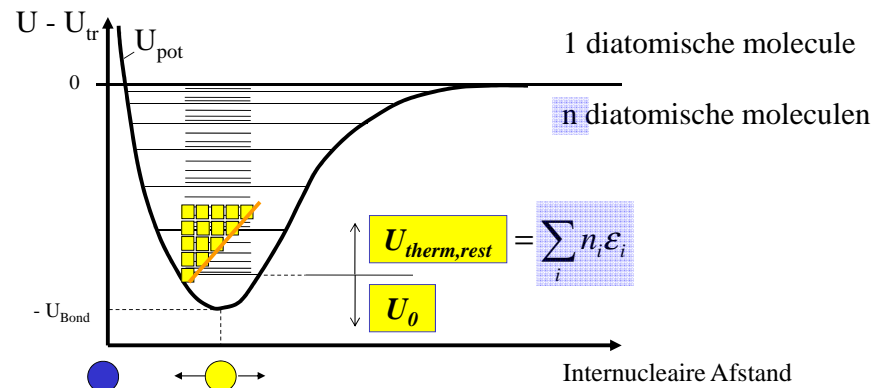
De verdeling van de $U_{therm,rest}$ over n moleculen: $\epsilon: \nu_i$ of $\gamma_i (E_i)$



2.2 Indeling Nulpuntsenergie & Thermische Energie

$$U = U_0 + U_{therm} \longrightarrow U = U_0 + U_{therm,tr} + U_{therm,rest}$$

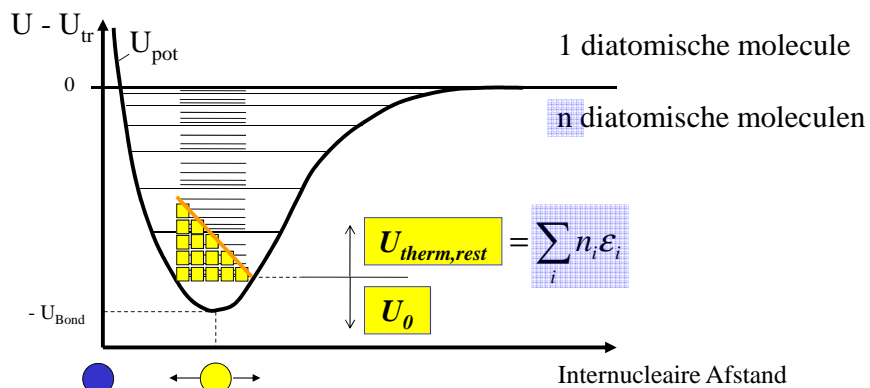
De verdeling van de $U_{therm,rest}$ over n moleculen: $\epsilon: \nu_i$ of $\gamma_i (E_i)$



2.2 Indeling Nulpuntsenergie & Thermische Energie

$$U = U_0 + U_{therm} \longrightarrow U = U_0 + U_{therm,tr} + U_{therm,rest}$$

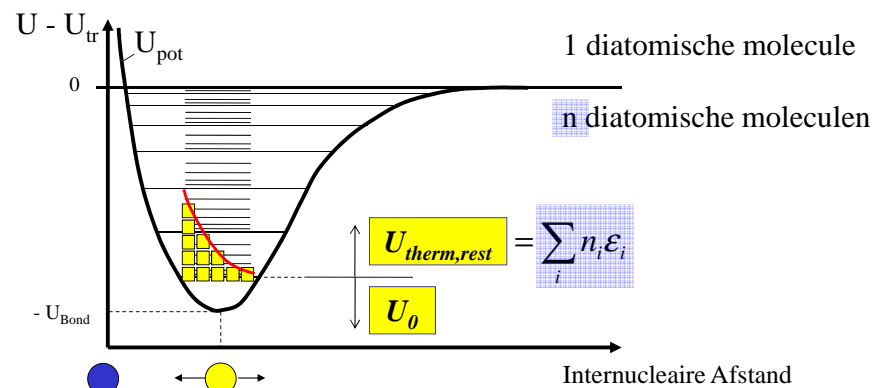
De verdeling van de $U_{therm,rest}$ over n moleculen: $\epsilon: \nu_i$ of $\gamma_i (E_i)$



2.2 Indeling Nulpuntsenergie & Thermische Energie

$$U = U_0 + U_{therm} \longrightarrow U = U_0 + U_{therm,tr} + U_{therm,rest}$$

De verdeling van de $U_{therm,rest}$ over n moleculen: $\epsilon: \nu_i$ of $\gamma_i (E_i)$



2.2 Indeling Nulpuntsenergie & Thermische Energie

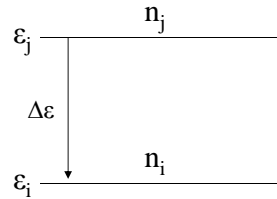
$$U = U_0 + U_{therm} \longrightarrow U = U_0 + U_{therm,tr} + U_{therm,rest}$$

De verdeling van de $U_{therm,rest}$ over n moleculen: $\varepsilon: \nu_i$ of $\gamma_i (E_i)$

- enerzijds het streven van het systeem naar maximale entropie
- anderzijds het feit dat de energieniveau's niet equivalent zijn aan mekaar: $\varepsilon_0 < \varepsilon_1 < \varepsilon_2 < \dots$

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

BOLTZMANN

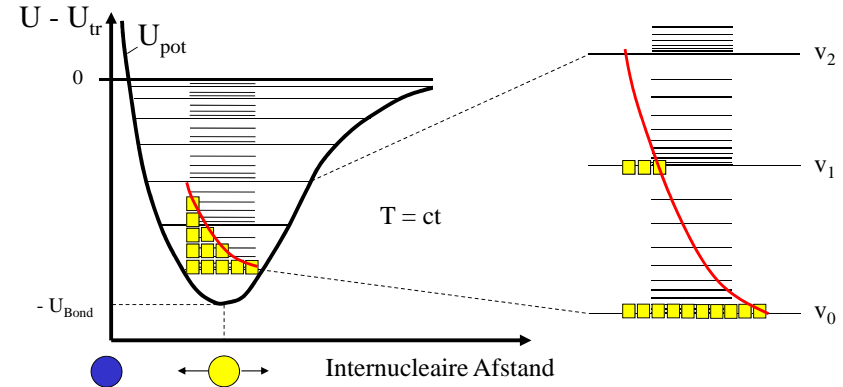


Hoe groter $\Delta\varepsilon$, hoe groter de breuk n_i/n_j is ($T=ct$)

2.2 Indeling Nulpuntsenergie & Thermische Energie

$$U = U_0 + U_{therm} \longrightarrow U = U_0 + U_{therm,tr} + U_{therm,rest}$$

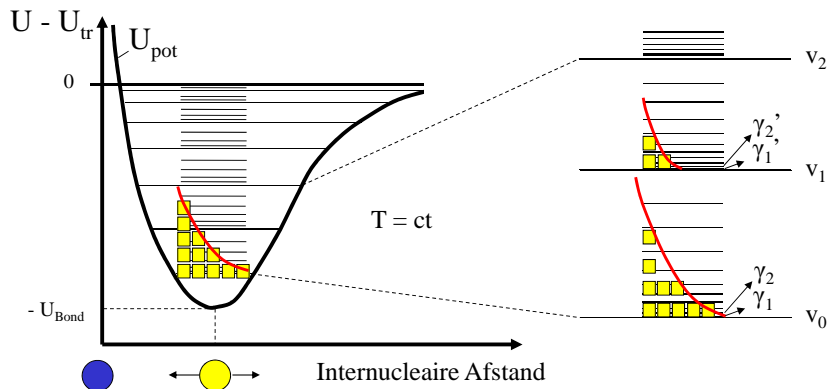
De verdeling van de $U_{therm,rest}$ over n moleculen: $\varepsilon: \nu_i$ of $\gamma_i (E_i)$



2.2 Indeling Nulpuntsenergie & Thermische Energie

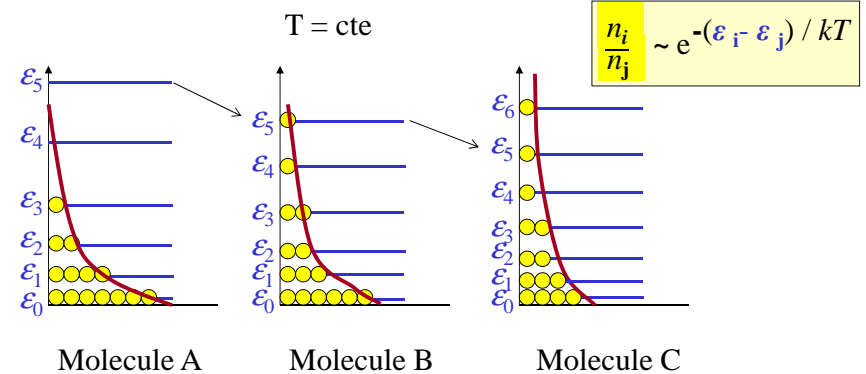
$$U = U_0 + U_{therm} \longrightarrow U = U_0 + U_{therm,tr} + U_{therm,rest}$$

De verdeling van de $U_{therm,rest}$ over n moleculen: $\varepsilon: \nu_i$ of $\gamma_i (E_i)$



2.2 Indeling Nulpuntsenergie & Thermische Energie

$$U = U_0 + U_{therm} \longrightarrow U = U_0 + U_{therm,tr} + U_{therm,rest}$$



2.2 Indeling Nulpuntsenergie & Thermische Energie

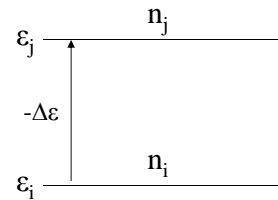
$$U = U_0 + U_{therm} \longrightarrow U = U_0 + U_{therm,tr} + U_{therm,rest}$$

De verdeling van de $U_{therm,rest}$ over n moleculen: $\epsilon: v_i$ of $\gamma_i(E_i)$

- enerzijds het streven van het systeem naar maximale entropie
- anderzijds het feit dat de energieniveau's niet equivalent zijn aan mekaar: $\epsilon_0 < \epsilon_1 < \epsilon_2 < \dots$

$$\frac{n_i}{n_j} \approx e^{-(\epsilon_i - \epsilon_j)/kT}$$

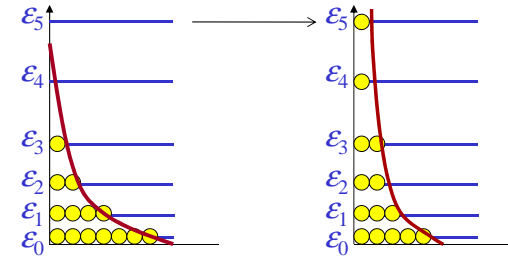
BOLTZMANN



Hoe groter $\Delta\epsilon$, hoe groter de breuk n_i/n_j is
 Hoe groter T , hoe kleiner de breuk n_i/n_j is

2.2 Indeling Nulpuntsenergie & Thermische Energie

$$U = U_0 + U_{therm} \longrightarrow U = U_0 + U_{therm,tr} + U_{therm,rest}$$



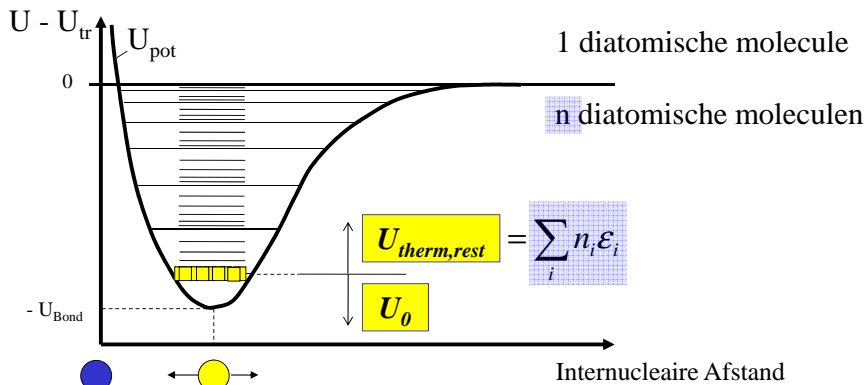
$$\frac{n_i}{n_j} \sim e^{-(\epsilon_i - \epsilon_j) / kT}$$

Molecule A (T_1) < Molecule A (T_2)

2.2 Indeling Nulpuntsenergie & Thermische Energie

$$U = U_0 + U_{therm} \longrightarrow U = U_0 + U_{therm,tr} + U_{therm,rest}$$

De verdeling van de $U_{therm,rest}$ over n moleculen: $\epsilon: v_i$ of $\gamma_i(E_i)$



2.2 Indeling Nulpuntsenergie & Thermische Energie

$$U = U_0 + U_{therm} \longrightarrow U = U_0 - U_{therm,tr} - U_{therm,rest}$$

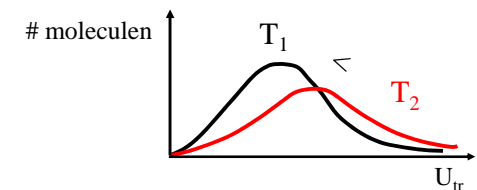
$\epsilon: 0 \rightarrow \infty$ $\epsilon: v_i$ of $\gamma_i(E_i)$

De verdeling van de $U_{therm,tr}$ over n moleculen:

$$n_i \approx v_i^2 \cdot e^{-U_{tr,i}/kT}$$

$$\approx v_i^2 \cdot e^{-m \cdot v_i^2 / 2 \cdot kT}$$

MAXWELL



2.2 Indeling Nulpuntsenergie & Thermische Energie

$$U = U_0 + U_{therm} \longrightarrow U = U_0 + U_{therm,tr} + U_{therm,rest}$$

$\varepsilon: 0 \rightarrow \infty$ $\varepsilon: \nu_i \text{ of } \gamma_i (E_i)$

Bemerk dat de thermische energie van ELKE individuele molecule niet constant is, maar wisselt in de tijd !!!!!

Onderlinge botsingen waarbij de totale energie constant blijft !

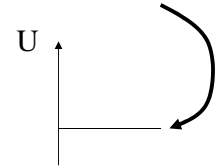
gemiddelde thermische energie

2.2 Indeling Nulpuntsenergie & Thermische Energie

$$U = U_0 + U_{therm} \longrightarrow U = U_0 + U_{therm,tr} + U_{therm,rest}$$

$\varepsilon: 0 \rightarrow \infty$ $\varepsilon: \nu_i \text{ of } \gamma_i (E_i)$

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



Bv. 3 mol H₂O(vl) bij welbepaalde P en T
Welbepaald, maar niet te berekenen

gemiddelde thermische energie

- De absolute waarde van U valt niet te berekenen.
3 mol H₂O(vl) bij P en T $\longrightarrow U$ van dit systeem is welbepaald

De inwendige energie is een toestandsfunctie.

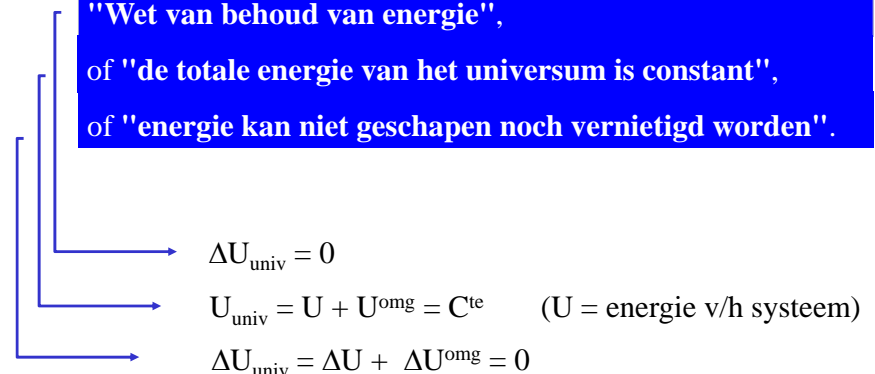
Bijgevolg zal bij verandering van toestand A naar toestand B de verandering in inwendige energie:

$$\Delta U = U_B - U_A$$

welbepaald zijn en onafhankelijk van de gevolgde weg

- Deze toestandsverandering van A naar B kan bv. inhouden:
 - een chemische reactie, bv. $H_2(g) + 0,5 O_2(g) \rightarrow H_2O(g)$
 $\Delta U = U(H_2O) - U(H_2) - 0,5 U(O_2)$
 - een verandering in fysisch voorkomen: $H_2O(v) \rightarrow H_2O(vl)$

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

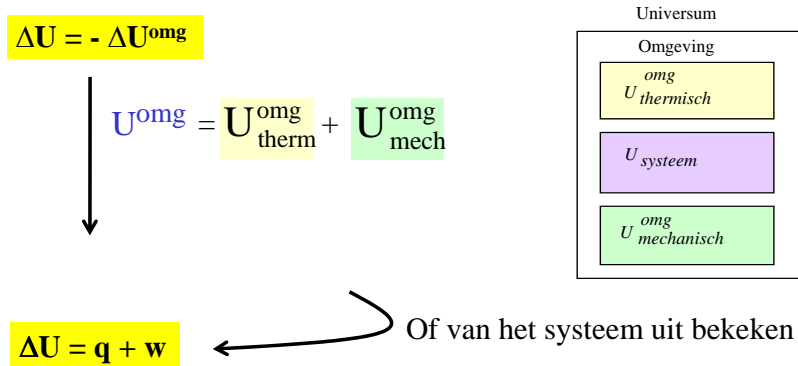


energietoename v/h systeem = aan de energieafname van omgeving

$$\Delta U = - \Delta U^{omg}$$

3. Eerste hoofdwet van de Thermodynamica

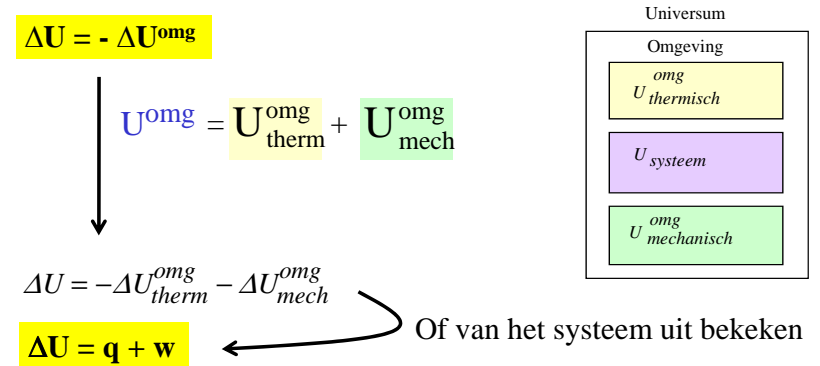
73



q = de warmte geleverd door de thermische omgeving aan het systeem
 w = de arbeid uitgeoefend door de mechanische omgeving op het systeem

3. Eerste hoofdwet van de Thermodynamica

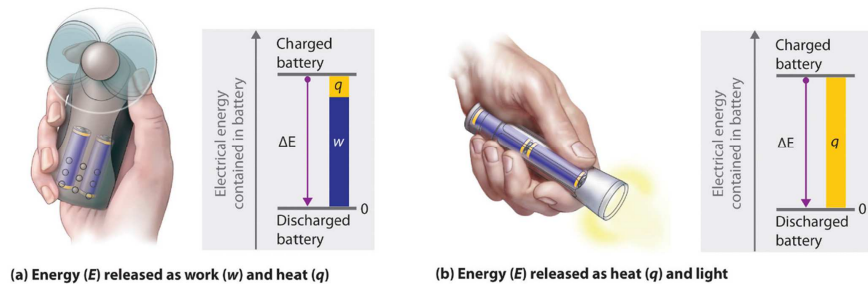
74



Nota: q en w zijn **géén toestandsfuncties** omdat dezelfde waarde voor ΔU kan bekomen worden uit verschillende combinaties van q en w .

3. Eerste hoofdwet van de Thermodynamica

75

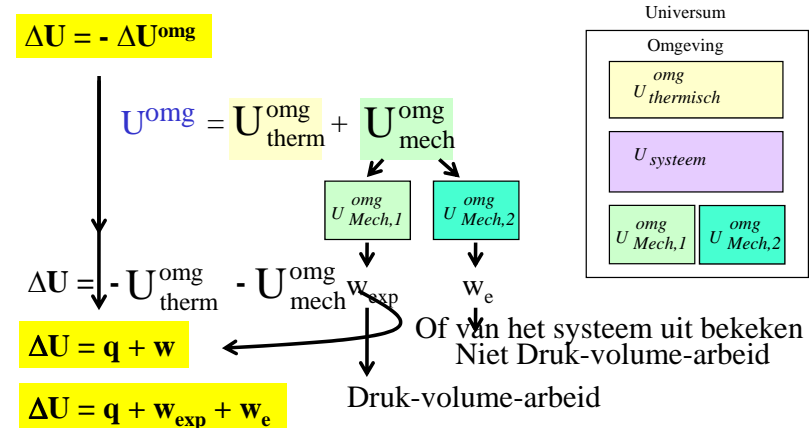


$\Delta U = q + w$

Nota: q en w zijn **géén toestandsfuncties** omdat dezelfde waarde voor ΔU kan bekomen worden uit verschillende combinaties van q en w .

3. Eerste hoofdwet van de Thermodynamica

76

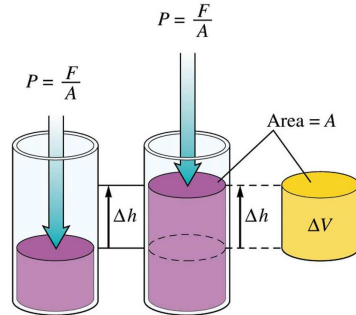
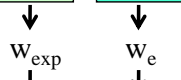
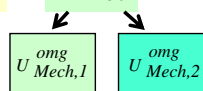


3. Eerste hoofdwet van de Thermodynamica

77

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

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



Niet Druk-volume-arbeid

Druk-volume-arbeid : $w_{\text{exp}} = \Delta(P_{\text{omg}} \cdot V_{\text{omg}})$
Compressie of expansie

$$\Delta U = q + w$$

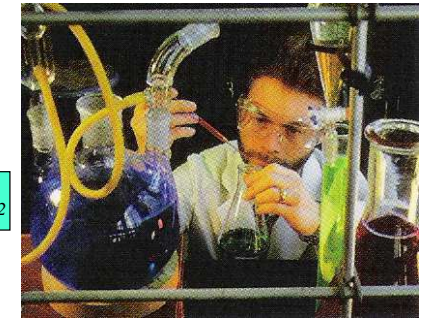
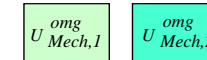
$$\Delta U = q + w_{\text{exp}} + w_e$$

3. Eerste hoofdwet van de Thermodynamica

78

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

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



Niet Druk-volume-arbeid

Druk-volume-arbeid : $w_{\text{exp}} = \Delta(P_{\text{omg}} \cdot V_{\text{omg}})$

$$\Delta U = q + w$$

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

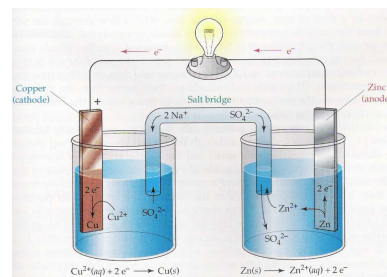
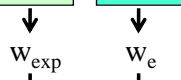
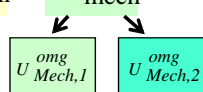
$$w_{\text{exp}} = - P_{\text{omg}} \cdot \Delta V \longleftarrow w_{\text{exp}} = P_{\text{omg}} \cdot \Delta V_{\text{omg}} \longleftarrow P_{\text{omg}} = \text{cte}$$

3. Eerste hoofdwet van de Thermodynamica

79

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

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



Niet Druk-volume-arbeid : w_e

Druk-volume-arbeid

$$\Delta U = q + w$$

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

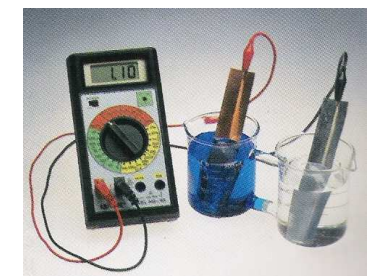
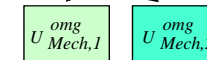
Bv. elektrische energie in een galvanische cel t.g.v. een chemische omzetting. \longrightarrow Elektronen aan uitwendige keten

3. Eerste hoofdwet van de Thermodynamica

80

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

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



Niet Druk-volume-arbeid : w_e

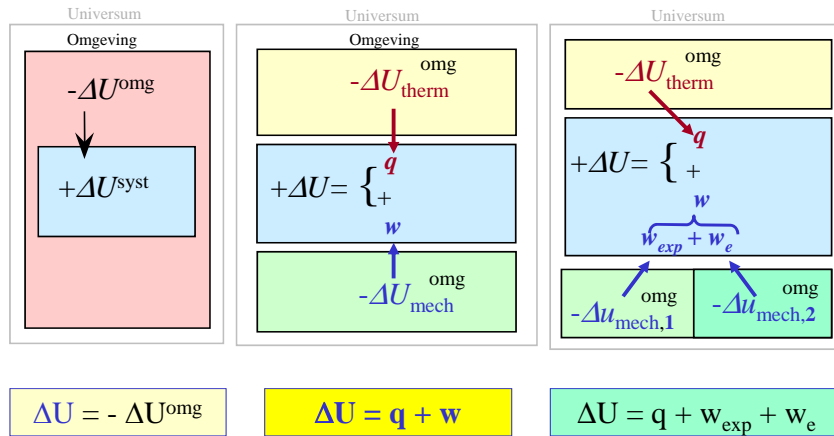
Druk-volume-arbeid

$$\Delta U = q + w$$

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

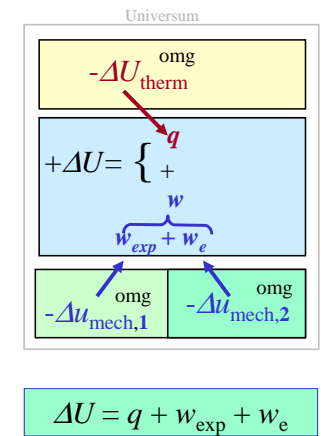
Bv. elektrische energie in een galvanische cel t.g.v. een chemische omzetting. \longrightarrow Elektronen aan uitwendige keten

Samengevat:



Samengevat:

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



4.1 Definitie en Betekenis

Wat willen we? \longrightarrow Voorspellen of reactie spontaan ...

Totale Energie van het systeem moet dalen! \longleftarrow

- warmte \longrightarrow Warmte afgeven

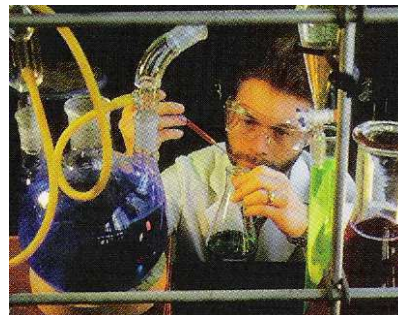
$\Delta U = q + w_{exp} + w_e$

$w_e = 0$

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

$P = cte$

$\Delta U = q_p - P_{omg} \cdot \Delta V$

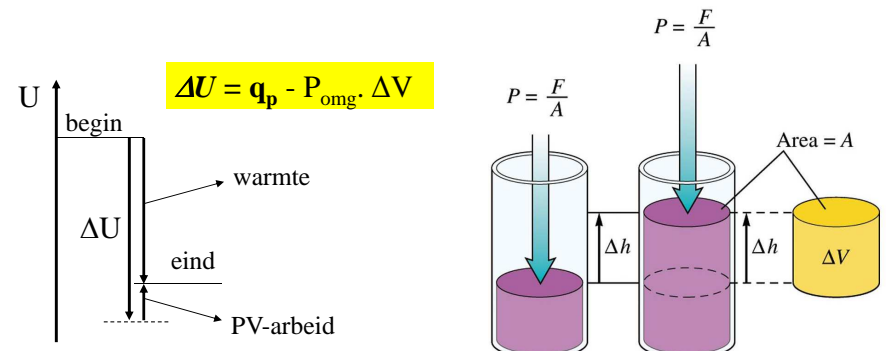


4.1 Definitie en Betekenis

Wat willen we? \longrightarrow Voorspellen of reactie spontaan ...

Totale Energie van het systeem moet dalen! \longleftarrow

- warmte



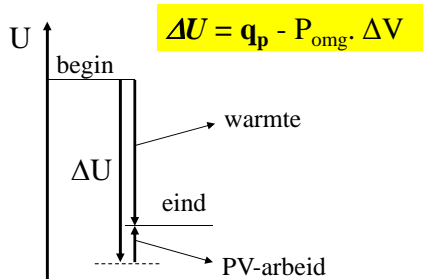
4.1 Definitie en Betekenis

Wat willen we? \longrightarrow Voorspellen of reactie spontaan ...

Totale Energie van het systeem moet dalen!

$$H = U + PV$$

- warmte



Gevolg: Bij systemen waar het **volume** verandert, is de verandering in **inwendige energie** niet meer gelijk aan de geleverde **warmte**!

$$\Delta H = q_p \quad (\text{als } P = \text{cte en } w_e = 0)$$

4.1 Definitie en Betekenis

Wat willen we? \longrightarrow Voorspellen of reactie spontaan ...

Totale Energie van het systeem moet dalen!

$$H = U + PV$$

- warmte

$$\Delta H = q_p \quad (\text{als } P = \text{cte en } w_e = 0)$$

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

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + P \cdot \Delta V \quad (P = \text{cte})$$

$$\Delta U = q + w_{\text{exp}} + w_e = q_p - P_{\text{omg}} \cdot \Delta V + w_e \quad (P = \text{cte})$$

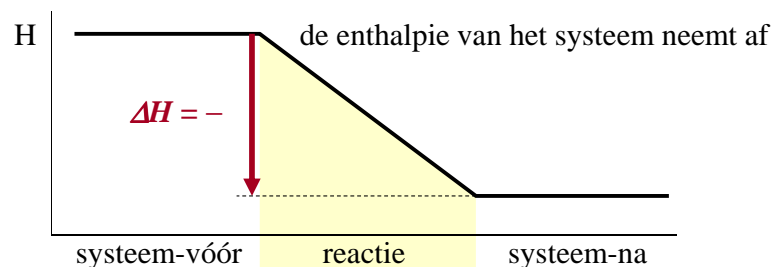
$$\Delta H = q_p - P_{\text{omg}} \cdot \Delta V + w_e + P \cdot \Delta V$$

$$\Delta H = q_p + w_e \quad (w_e = 0) \rightarrow \Delta H = q_p$$

4.1 Definitie en Betekenis

$$\Delta H = q_p$$

Exotherme reacties : stellen warmte vrij aan omgeving : $\Delta H = -$

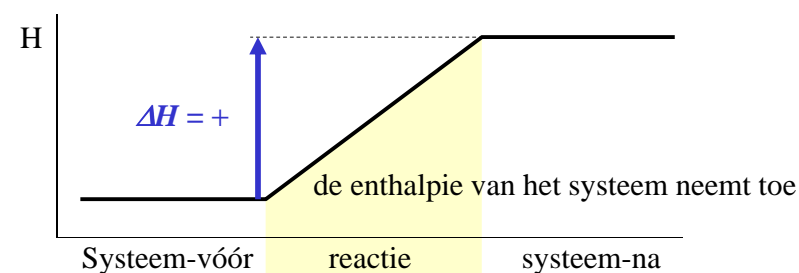


4.1 Definitie en Betekenis

$$\Delta H = q_p$$

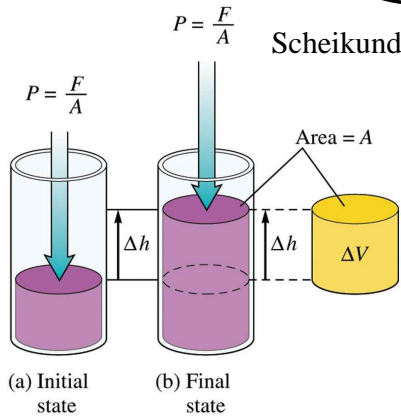
Exotherme reacties : stellen warmte vrij aan omgeving : $\Delta H = -$

Endotherme reacties : nemen warmte op uit omgeving : $\Delta H = +$



4.2 Oorsprong enthalpie

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + P \cdot \Delta V = \Delta U + \Delta n \cdot R \cdot T \quad \text{als } P = \text{cte}$$



Scheikundige reacties → # mol **GAS**

Wanneer ?

- Volume ↑
- Volume ↓

©Houghton Mifflin Company. All rights reserved.

4.2 Oorsprong enthalpie

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + P \cdot \Delta V = \Delta U + \Delta n \cdot R \cdot T \quad \text{als } P = \text{cte}$$

Toepassing: Als 2 mol H₂ en 1 mol O₂ reageren met vorming van 2 mol gasvormig H₂O 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?

Antwoord: 2 H₂(g) + 1 O₂(g) → 2 H₂O(g)

per **2 mol** water gevormd **geldt:** q_p = -484,9 kJ = ΔH

$$\Delta H = \Delta U + P \cdot \Delta V = \Delta U + \Delta n \cdot R \cdot T \quad \Delta n = 2 - (2+1) = -1$$

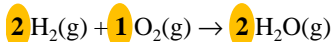
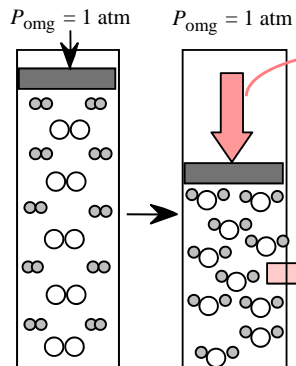
$$\Delta U = \Delta H - \Delta n \cdot R \cdot T = (-484,900 \text{ J}) - (-1)(8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})(373 \text{ K}) = -481,800 \text{ J}$$

per **1 mol** : ΔU = -240,9 kJ.mol⁻¹

ΔH = -242,4 kJ.mol⁻¹

4.2 Oorsprong enthalpie

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + P \cdot \Delta V = \Delta U + \Delta n \cdot R \cdot T \quad \text{als } P = \text{cte}$$



3,1 kJ PV-arbeid wordt *door de omgeving aan het systeem* geleverd :

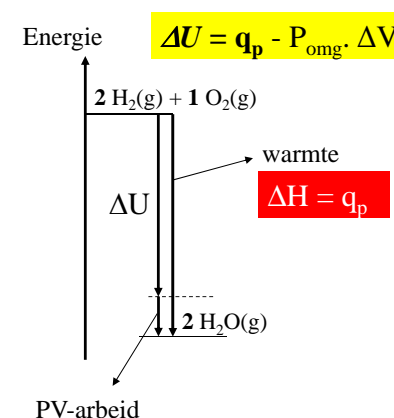
$$w_{\text{exp}} = -P_{\text{omg}} \cdot \Delta V = -\Delta n \cdot R \cdot T = (-)(-1 \text{ mol})(8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})(373 \text{ K}) = 3,1 \text{ kJ}$$

484,9 kJ warmte wordt *afgestaan aan de omgeving*, of q_p = -484,9 kJ

- Daarvan is
- -481,8 kJ : wegens afname van de inwendige energie
 - -3,1 kJ : te wijten aan de omzetting geleverde arbeid → warmte

4.2 Oorsprong enthalpie

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + P \cdot \Delta V = \Delta U + \Delta n \cdot R \cdot T \quad \text{als } P = \text{cte}$$



3,1 kJ PV-arbeid wordt *door de omgeving aan het systeem* geleverd :

$$w_{\text{exp}} = -P_{\text{omg}} \cdot \Delta V = -\Delta n \cdot R \cdot T = (-)(-1 \text{ mol})(8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})(373 \text{ K}) = 3,1 \text{ kJ}$$

484,9 kJ warmte wordt *afgestaan aan de omgeving*, of q_p = -484,9 kJ

- Daarvan is
- -481,8 kJ : wegens afname van de inwendige energie
 - -3,1 kJ : te wijten aan de omzetting geleverde arbeid → warmte

4.3 Bepaling van de Enthalpie van een reactie

ΔH van een reactie kan op 3 manieren bepaald worden:

- Wet van Hess → o.a. via Haber-Born cyclus
- ΔH_f°
- Dissociatie-energie

Hoe verschillende reacties vergelijken?

De standaardtoestand wordt weergegeven met het superscript °

4.3 Bepaling van de Enthalpie van een reactie

1. Wet van Hess

"De $\Delta H_{\text{reactie}}$ is constant, of ze nu *in één of meerdere stappen* gebeurt."

Toepassing:

- | | |
|---|----------------------------------|
| a) $\text{C}(\text{grafiet}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$ | $\Delta H_a = -393,5 \text{ kJ}$ |
| b) $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ | $\Delta H_b = -285,9 \text{ kJ}$ |
| c) $\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{vl})$ | $\Delta H_c = -890,4 \text{ kJ}$ |

gevraagd: bereken de ΔH voor:

- | | |
|--|------------------|
| d) $\text{C}(\text{grafiet}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_4(\text{g})$ | $\Delta H_d = ?$ |
|--|------------------|

Oplossing: $d = a + 2b - c$

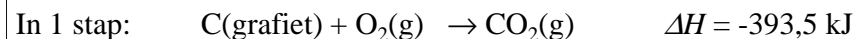
$$\Delta H_d = \Delta H_a + 2 \cdot \Delta H_b - \Delta H_c = (-393,5) + 2 \cdot (-285,9) - (-890,4) = -74,9 \text{ kJ}$$

4.3 Bepaling van de Enthalpie van een reactie

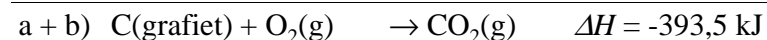
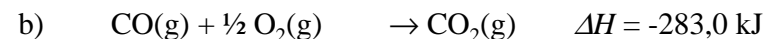
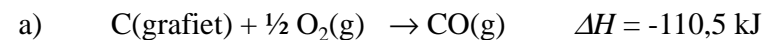
1. Wet van Hess

"De $\Delta H_{\text{reactie}}$ is constant, of ze nu *in één of meerdere stappen* gebeurt."

voorbeeld :



In 2 stappen:



$\Rightarrow \Delta H_{\text{reactie}}$ kan dus berekend w^o uit gekende ΔH 's van andere reacties

4.3 Bepaling van de Enthalpie van een reactie

1. Wet van Hess

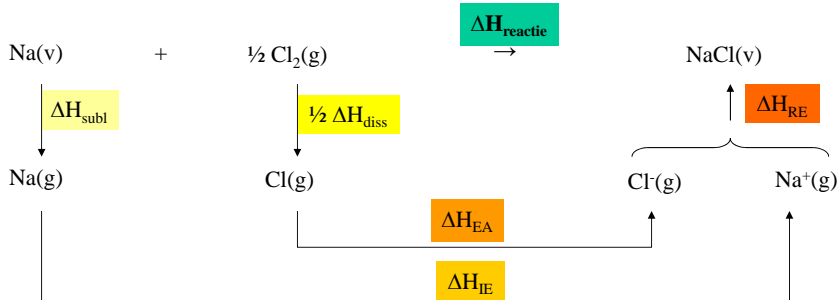
"De $\Delta H_{\text{reactie}}$ is constant, of ze nu *in één of meerdere stappen* gebeurt."

- | | | |
|-----------------------------------|---|---|
| • $\Delta H_{\text{smelt}}^\circ$ | $\text{H}_2\text{O}(\text{v}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{vl})$ | $\Delta H_{\text{smelt}}^\circ = + 6,01 \text{ kJ/mol}$ |
| • $\Delta H_{\text{subl}}^\circ$ | $\text{C}(\text{v}) \rightarrow \text{C}(\text{g})$ | $\Delta H_{\text{subl}}^\circ = + 716,7 \text{ kJ/mol}$ |
| • $\Delta H_{\text{IE}}^\circ$ | $\text{Na}(\text{g}) \rightarrow \text{Na}^+(\text{g}) + \text{e}^-$ | $\Delta H_{\text{IE}}^\circ = + 796 \text{ kJ/mol}$ |
| • $\Delta H_{\text{EA}}^\circ$ | $\text{Cl}(\text{g}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^-(\text{g})$ | $\Delta H_{\text{EA}}^\circ = - 348 \text{ kJ/mol}$ |
| • $\Delta H_{\text{diss}}^\circ$ | $\text{AB}(\text{g}) \rightarrow \text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g})$ | |
| • $\Delta H_{\text{opl}}^\circ$ | $\text{HCl}(\text{g}) \rightarrow \text{HCl}(\text{aq})$ | $\Delta H_{\text{opl}}^\circ = - 75,14 \text{ kJ/mol}$ |
| • $\Delta H_{\text{verd}}^\circ$ | $\text{H}_2\text{O}(\text{vl}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ | |

4.3 Bepaling van de Enthalpie van een reactie

1. Wet van Hess

"De $\Delta H_{\text{reactie}}$ is constant, of ze nu *in één of meerdere stappen* gebeurt."

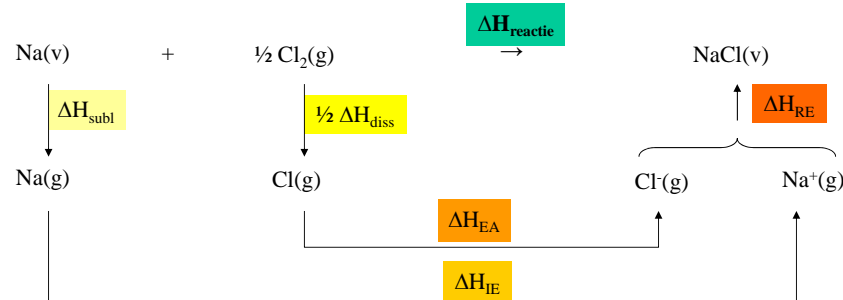


$$\Delta H_{\text{reactie}} = (+108) + \frac{1}{2} (+244) + (+496) + (-348) + (-789)$$

4.3 Bepaling van de Enthalpie van een reactie

1. Wet van Hess

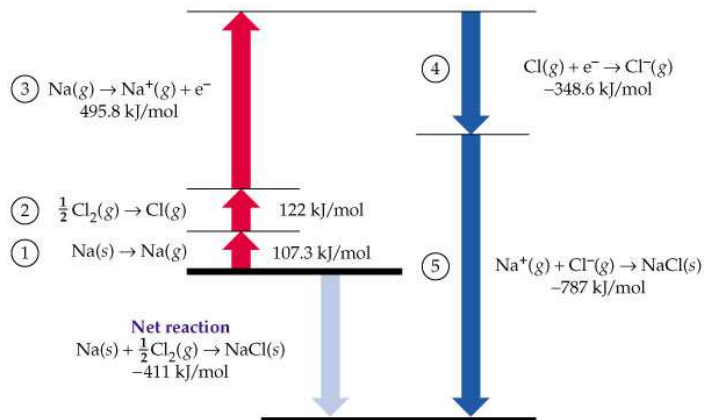
"De $\Delta H_{\text{reactie}}$ is constant, of ze nu *in één of meerdere stappen* gebeurt."



$$\Delta H_{\text{reactie}} = -411 \text{ kJ per mol NaCl(v) dat gevormd wordt}$$

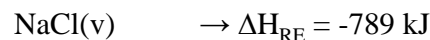
4.3 Bepaling van de Enthalpie van een reactie

1. Wet van Hess



4.3 Bepaling van de Enthalpie van een reactie

1. Wet van Hess



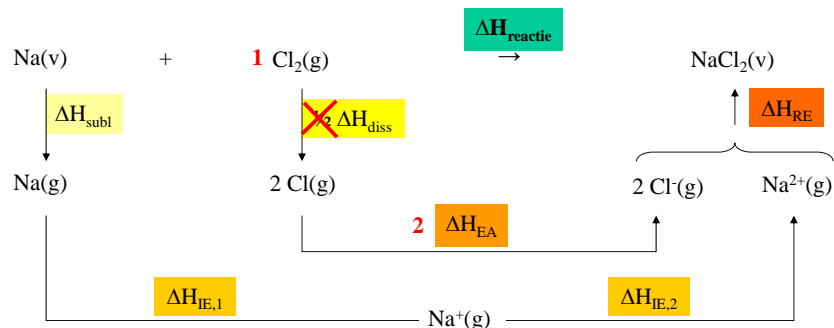
Drijvende Kracht !!!!

Vandaar dat NaCl natuurlijk onder de vorm van kristallen voorkomt.

Waarom geen NaCl_2 ?

4.3 Bepaling van de Enthalpie van een reactie

1. Wet van Hess



$$\Delta H_{\text{reactie}} = (+108) + (+244) + (+496) + (+4563) + (-696) + (-2530)$$

$$= (+2222)$$

4.3 Bepaling van de Enthalpie van een reactie

2. De standaardvormingsenthalpie ΔH_f° Voorbeeld :

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

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

ΔH_f° van $\text{CO}_2(\text{g})$ is $-393,5 \text{ kJ}$, overeenstemmend met reactie b):

- De enkelvoudige stoffen waaruit CO_2 is opgebouwd zijn C en O_2 .
- De meest stabiele vorm van C is C(grafiet), zie reactie a)
- De aangegeven ΔH waarden : deze in standaardomstandigheden.

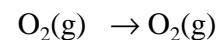
4.3 Bepaling van de Enthalpie van een reactie

2. De standaardvormingsenthalpie ΔH_f°

ΔH_f° is de ΔH waarde voor de reactie waarbij **1 mol** van het bestanddeel, bij **1 atm** en de **standaard-T**, gevormd wordt uit de overeenkomstige **enkelvoudige stoffen** in hun **meest stabiele vorm** bij die standaardomstandigheden.

Gevolg van deze definitie :

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



$$\Delta H_f^\circ = 0 \text{ kJ/mol}$$

4.3 Bepaling van de Enthalpie van een reactie

2. De standaardvormingsenthalpie ΔH_f° Voorbeeld :

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

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

ΔH_f° van $\text{CO}_2(\text{g})$ is $-393,5 \text{ kJ}$, overeenstemmend met reactie b):

- De enkelvoudige stoffen waaruit CO_2 is opgebouwd zijn C en O_2 .
- De meest stabiele vorm van C is C(grafiet), zie reactie a)
- De aangegeven ΔH waarden : deze in standaardomstandigheden.

4.3 Bepaling van de Enthalpie van een reactie

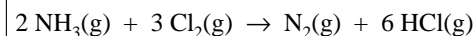
2. De standaardvormingsenthalpie ΔH_f° ΔH_f° in **kJ/mol**

CaCO ₃ (v)	- 1207,00	CO ₂ (g)	- 393,51
CaO(v)	- 635,50	HCl(g)	- 92,31
CH ₄ (g)	- 74,81	H ₂ O(g)	- 241,83
C ₂ H ₆ (g)	- 84,67	H ₂ O(vl)	- 285,84
C ₂ H ₂ (g)	+ 226,70	N ₂ O(g)	+ 82,05
C ₂ H ₄ (g)	+ 52,30	NH ₃ (g)	- 46,19
C ₆ H ₆ (g)	+ 49,04	NO ₂ (g)	+ 33,2
CHCl ₃ (vl)	- 134,50	SO ₂ (g)	- 296,8
CH ₃ COOH(vl)	- 484,50	ZnO(v)	- 348,3

4.3 Bepaling van de Enthalpie van een reactie

2. De standaardvormingsenthalpie ΔH_f°

$$\Delta H_{\text{reactie}}^\circ = \Delta H_{f(\text{reactieproducten})}^\circ - \Delta H_{f(\text{reagentia})}^\circ$$

Toepassing: Wat is ΔH° voor volgende reactie:Gegeven: $\Delta H_f^\circ(\text{NH}_3(\text{g})) = -46,19 \text{ kJ/mol}$ (TABEL) $\Delta H_f^\circ(\text{HCl}(\text{g})) = -92,30 \text{ kJ/mol}$ (TABEL)Oplossing 1: Op basis van de vormingsenthalpieën:

$$\Delta H^\circ =$$

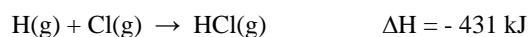
4.3 Bepaling van de Enthalpie van een reactie

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.

<u>Voorbeeld:</u>	a)	$\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}(\text{g})$	$\Delta H = + 435 \text{ kJ}$
	b)	$\text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{Cl}(\text{g})$	$\Delta H = + 243 \text{ kJ}$
	c)	$\text{HCl}(\text{g}) \rightarrow \text{H}(\text{g}) + \text{Cl}(\text{g})$	$\Delta H = + 431 \text{ kJ}$

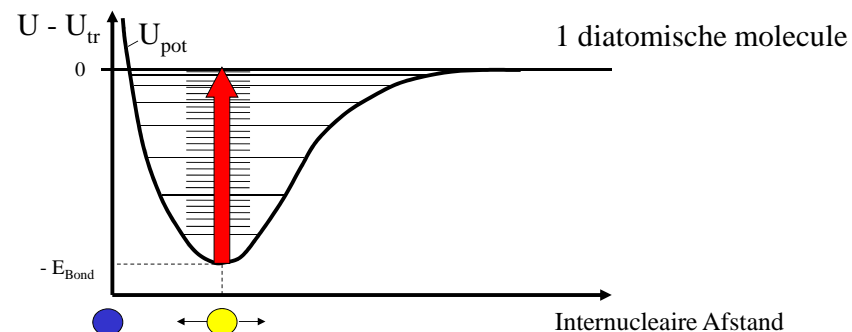
Om een binding te doorbreken is steeds energie nodig. Omgekeerd zal bij het vormen van een binding steeds energie vrijkomen :



4.3 Bepaling van de Enthalpie van een reactie

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.

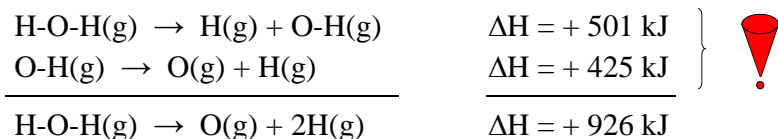


4.3 Bepaling van de Enthalpie van een reactie

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.

Meeratomige moleculen kunnen stapsgewijs gebroken worden:



→ **Gemiddelde energie** om O-H te breken = $926/2 = 463$

4.3 Bepaling van de Enthalpie van een reactie

3. De dissociatie-energie of -enthalpie

Gemiddelde dissociatie-energieën (kJ/mol)

O-O	139	<u>N=N</u>	418	O-N	175	O-C	351
F-F	158	O=O	495	Cl-N	200	N-H	391
<u>N-N</u>	161	N=C	616	Cl-O	210	C-H	413
Cl-Cl	243	C=C	619	F-O	212	Cl-H	432
C-C	348	O=C	728	Cl-F	251	F-C	441
H-H	436	C≡C	812	F-N	271	<u>O-H</u>	463
		N≡C	879	N-C	292	F-H	563
		<u>N≡N</u>	941	Cl-C	328		

4.3 Bepaling van de Enthalpie van een reactie

3. De dissociatie-energie of -enthalpie

$\Delta E_{\text{N}_{2\text{O}}} < \Delta E_{\text{N}_{2\text{O}}}$ **Gemiddelde dissociatie-energieën (kJ/mol)**

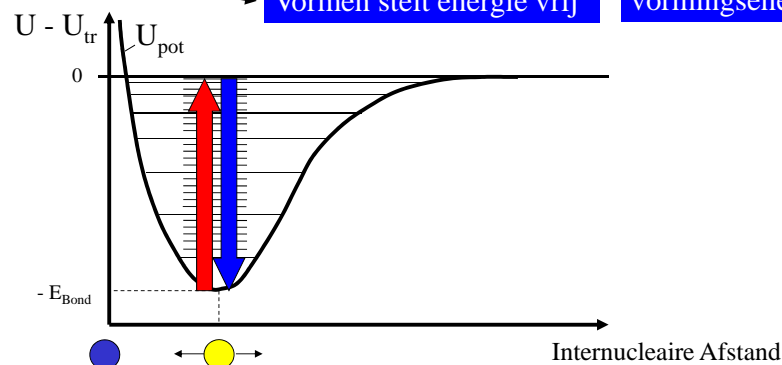
O-O	139	<u>N=N</u>	418	<u>O-N</u>	175	O-C	351
F-F	158	O=O	495	Cl-N	200	N-H	391
<u>N-N</u>	161	N=C	616	Cl-O	210	C-H	413
Cl-Cl	243	C=C	619	F-O	212	Cl-H	432
C-C	348	O=C	728	Cl-F	251	F-C	441
H-H	436	C≡C	812	F-N	271	<u>O-H</u>	463
		N≡C	879	N-C	292	F-H	563
		<u>N≡N</u>	941	Cl-C	328		

4.3 Bepaling van de Enthalpie van een reactie

3. De dissociatie-energie of -enthalpie

Opmerkingen:

- Vuistregel
 - **Verbreken kost energie** (Dissociatie-energie)
 - **Vormen stelt energie vrij** (vormingsenergie)



4.3 Bepaling van de Enthalpie van een reactie

3. De dissociatie-energie of -enthalpie

Opmerkingen:

- Vuistregel

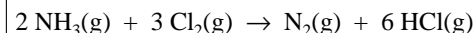
→ **Verbreken kost energie**

→ **Vormen stelt energie vrij**

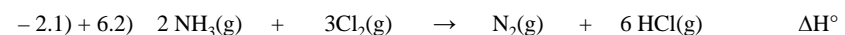
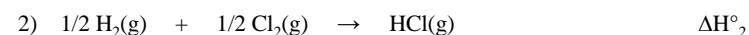
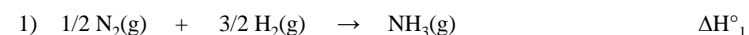
- Berekenen van vormingsenthalpieën ΔH_f°

4.3 Bepaling van de Enthalpie van een reactie

3. De dissociatie-energie of -enthalpie

Toepassing: Wat is ΔH° voor volgende reactie: p 24Gegeven: $\Delta H_f^\circ(\text{NH}_3(\text{g})) = -46,19 \text{ kJ/mol}$ (TABEL) $\Delta H_f^\circ(\text{HCl}(\text{g})) = -92,30 \text{ kJ/mol}$ (TABEL)

Oplossing 2: Op basis van de wet van Hess:

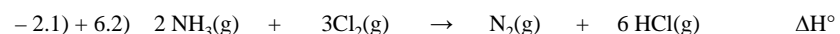
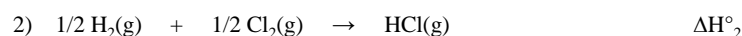
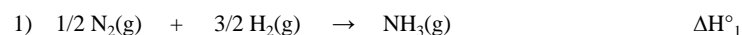


$$\Delta H^\circ = -2 \Delta H_1^\circ + 6 \Delta H_2^\circ = -2(-48,5) + 6(-92,5) = -458 \text{ kJ}$$

4.3 Bepaling van de Enthalpie van een reactie

3. De dissociatie-energie of -enthalpie

Oplossing 2: Op basis van de wet van Hess:



$$\Delta H^\circ = -2 \Delta H_1^\circ + 6 \Delta H_2^\circ = -2(-48,5) + 6(-92,5) = -458 \text{ kJ}$$

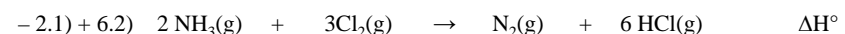
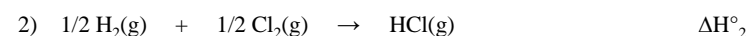
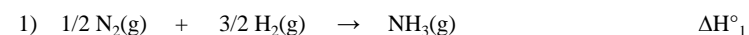
$$\begin{aligned} \Delta H_1^\circ &= 1/2 (\Delta H_{\text{diss}}^\circ(\text{N}_2)) + 3/2 (\Delta H_{\text{diss}}^\circ(\text{H}_2)) + 3 (\Delta H_{\text{vorm}}^\circ(\text{N-H})) \\ &= 1/2 (941) + 3/2 (436) + 3(-391) \end{aligned}$$

$$\Delta H_1^\circ = -48,5 \text{ kJ}$$

4.3 Bepaling van de Enthalpie van een reactie

3. De dissociatie-energie of -enthalpie

Oplossing 2: Op basis van de wet van Hess:



$$\Delta H^\circ = -2 \Delta H_1^\circ + 6 \Delta H_2^\circ = -2(-48,5) + 6(-92,5) = -458 \text{ kJ}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_2^\circ &= 1/2 (\Delta H_{\text{diss}}^\circ(\text{H}_2)) + 1/2 (\Delta H_{\text{diss}}^\circ(\text{Cl}_2)) + (\Delta H_{\text{vorm}}^\circ(\text{H-Cl})) \\ &= 1/2 (436) + 1/2 (243) + (-432) \end{aligned}$$

$$\Delta H_2^\circ = -92,5 \text{ kJ}$$

4.3 Bepaling van de Enthalpie van een reactie

3. De dissociatie-energie of -enthalpie

Opmerkingen:

- Vuistregel
 - **Verbreken kost energie**
 - **Vormen stelt energie vrij**
- Berekenen van vormingsenthalpieën ΔH_f° → (met kleine fout)
- Hou rekening met **'gemiddelde'** bindingsenergieën

Product	ΔH_{diss}° voor H-C (kJ/mol)
H-CH ₃	435
H-CF ₃	430
H-C-Cl ₃	380
H-CH ₂ -CH ₃	410

Wat willen we? → Voorspellen of reactie spontaan ...

Totale Energie van het systeem moet dalen!

- Inwendige energie U → Warmte afgeven : H
- Druk-volume arbeid →

Sommige ENDOTHERME reacties gaan toch spontaan door
 Sommige EXOTHERME reacties gaan echter NIET door

2^e factor die voor energie-uitwisseling kan zorgen: de **entropie S**

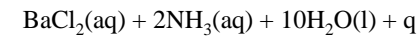
Toename in wanorde doet totale energie van het systeem dalen

Wat willen we? → Voorspellen of reactie spontaan ...

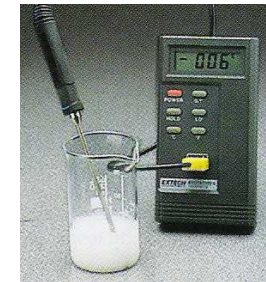
Totale Energie van het systeem moet dalen!

- Inwendige energie U → Warmte afgeven : H
- Druk-volume arbeid

Sommige ENDOTHERME reacties gaan toch spontaan door



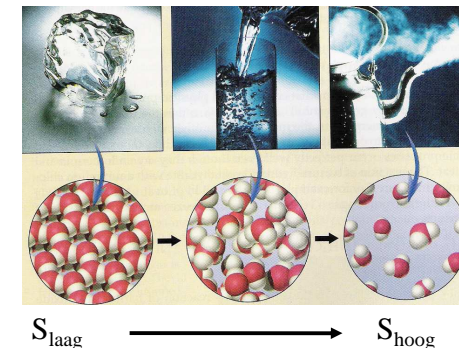
$\Delta H = + 80,3 \text{ kJ}$



Wat willen we? → Voorspellen of reactie spontaan ...

Totale Energie van het systeem moet dalen!

- Warmte afgeven : H
- **Toename in wanorde : S**



S is toestandsfuctie
 $\Delta S = S_B - S_A$

6.1 Definitie

Wat willen we? \longrightarrow Voorspellen of reactie spontaan ...

Totale Energie van het systeem moet dalen!

\longleftarrow Warmte afgeven : H
 \longleftarrow Toename in wanorde : S

Stel endotherme reactie met een toename in wanorde

? Hoe dragen beide bij tot de spontaneïteit van een reactie

$$G = H - TS$$

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

Zo neg. mogelijk

Liefst EXO

Liefst toename in S

6.1 Definitie

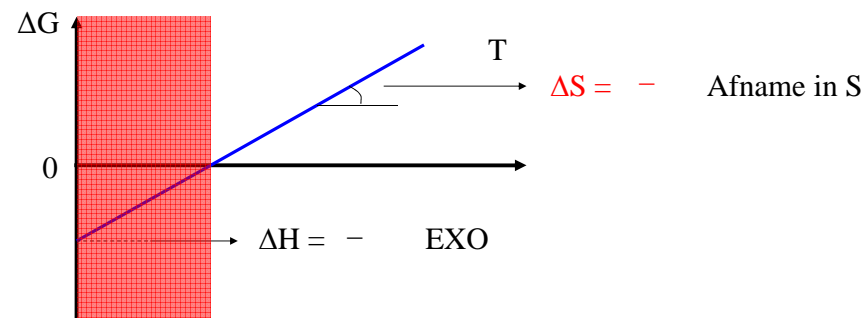
Wat willen we? \longrightarrow Voorspellen of reactie spontaan ...

Totale Energie van het systeem moet dalen!

\longleftarrow Warmte afgeven : H
 \longleftarrow Toename in wanorde : S

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

$$y = b - x.a$$



6.2 Standaard vrije Gibbs-energie

ΔG° = vrije Gibbs-energieverandering voor een reactie bij 1 atm en een T van 25°C waarbij reagentia in standaardtoestand omgezet worden tot reactieproducten in standaardtoestand

\longrightarrow HYPOTHETISCH proces

REËEL proces

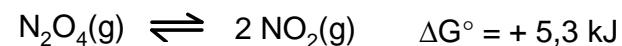
\longrightarrow continue variatie in concentratie, mengsels...

6.3 Niet-standaard vrije Gibbs-energie ΔG

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

\longrightarrow Q = heersend reactiequotiënt
 Q_p = gassen (in P)
 Q_c = vloeistoffen (in conc)

Voorbeeld: de omzetting van N_2O_4 tot NO_2 bij 25°C.



Moment 1: 1 atm N_2O_4 en 0,02 atm NO_2

Moment 2: 0,02 atm N_2O_4 en 1 atm NO_2

6.3 Niet-standaard vrije Gibbs-energie ΔG

Moment 1: 1 atm N₂O₄ en 0,02 atm NO₂

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

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

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

Moment 2: 0,02 atm N₂O₄ en 1 atm NO₂

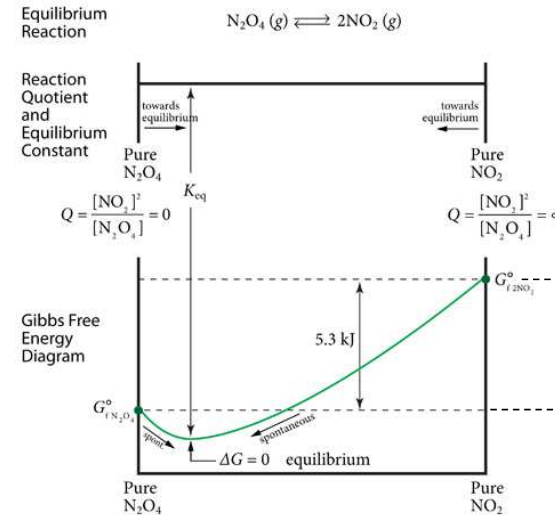
$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$

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

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

Samenstelling bepaalt spontaneïteit

6.3 Niet-standaard vrije Gibbs-energie ΔG



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

$0 = \Delta G^\circ + RT \ln K$

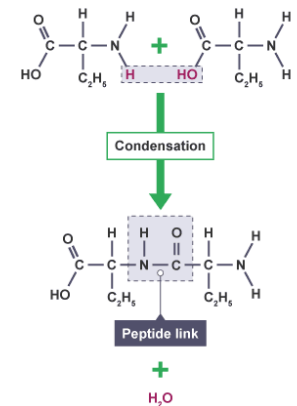
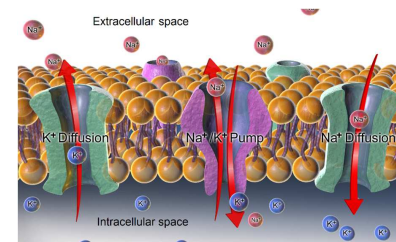
$\Delta G^\circ = -RT \ln K$

6.3 Niet-standaard vrije Gibbs-energie ΔG

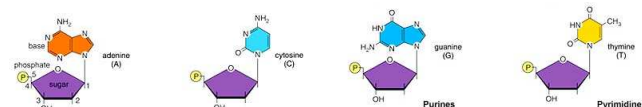
ΔG°	$\ln K$	K	commentaar
$\Delta G^\circ \ll 0$	$\ln K \gg 0$	$K \gg 1$	Zo goed als aflopende reactie naar rechts
$\Delta G^\circ < 0$	$\ln K > 0$	$K > 1$	Merkbaar evenwicht, meer reactieproducten
$\Delta G^\circ = 0$	$\ln K = 0$	$K = 1$	Merkbaar evenwicht (gelijke hoeveelheden reagentia en product)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

Veel processen in ons lichaam zijn niet-spontaan:

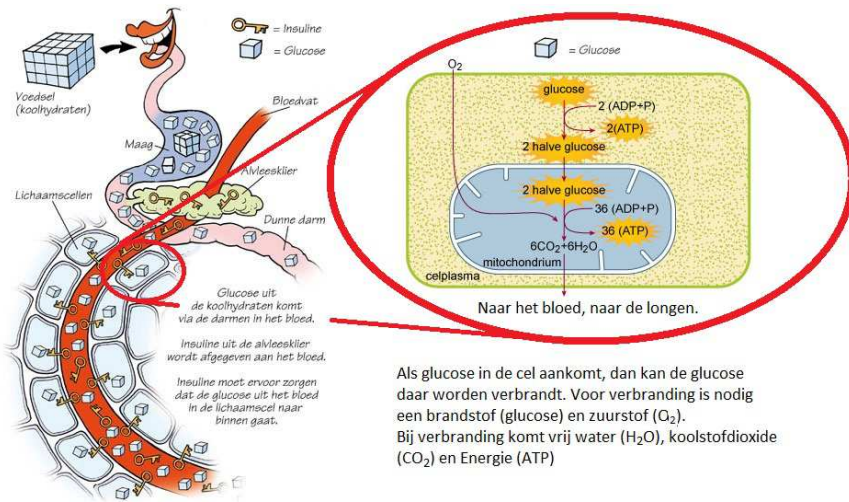
- Synthese van eiwitten vanuit aminozuren
- Ionenbalansen in stand houden



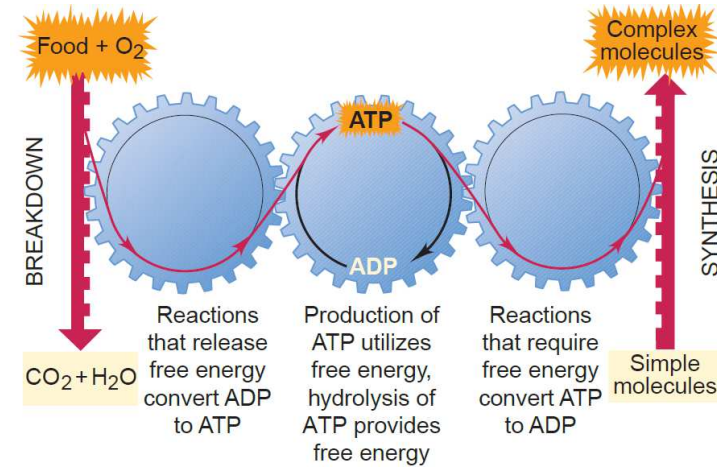
- Synthese van nucleïnezuren



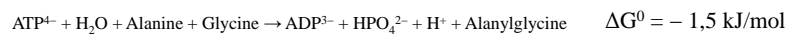
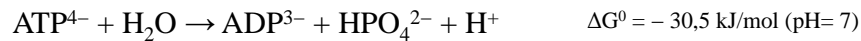
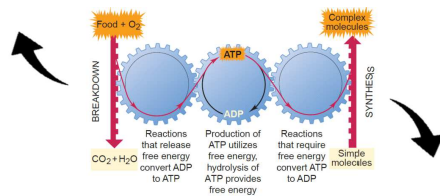
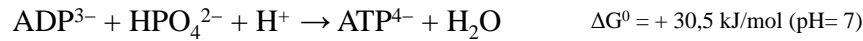
Energie is nodig om deze reacties te laten doorgaan



Energie is nodig om deze reacties te laten doorgaan



Energie is nodig om deze reacties te laten doorgaan



GEKOPPELDE REACTIES