



OPEN LESSEN

KROKUSVAKANTIE 2026

SCHEIKUNDIGE
THERMODYNAMICA -
hoorcollege

Prof. Maarten Sabbe

11:30 – 13:00

Structuur van 4D in de presentatie:

- (a) reactie-enthalpie ΔH_r
- (b) Reactie-inwendige energie en verband met ΔH_r
- (c) Standaard reactie-enthalpie ΔH_r^0
- (d) Standaardverbrandingsenthalpie ΔH_c
- (e) temperatuursafhankelijkheid van ΔH_r^0
- (f) Berekenen van ΔH_r voor willekeurige reacties

Topic 4D. thermochemie

enthalpieverandering bij chemische reacties

- **Thermochemie** is de tak van thermodynamica die zich bezighoudt met de **warmte die wordt opgenomen of afgegeven wanneer een chemische reactie plaatsvindt**
- Chemische reacties meestal bij constante druk \Rightarrow **enthalpie** is centraal concept
- chemische reacties: de **samenstelling blijft NIET constant**, d.i. de identiteit én het aantal mol van verbindingen wijzigen bij constante T

Reactiostoichiometrie wordt gekend verondersteld:

zie *Scheikunde: bouw van de materie (Fundamental L)*

reactievergelijking: $a A + b B \rightarrow c C + d D$

reactiostoichiometrie: $\frac{n_{A,r}}{a} = \frac{n_{B,r}}{b} = \frac{n_{C,r}}{c} = \frac{n_{D,r}}{d} = \xi$ waarbij ξ = vorderingsgraad

$$\xi = \frac{n_i - n_{i,0}}{\nu_i} = \frac{n_{A,r}}{\nu_A} = \frac{n_{B,r}}{\nu_B} = \frac{n_{C,r}}{\nu_C} = \frac{n_{D,r}}{\nu_D}$$

a, b, c, d : stoichiometrische coëfficiënten

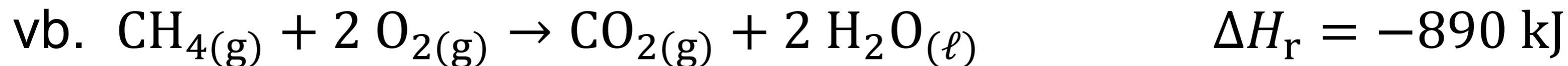
$n_{i,r}$: aantal mol van verbinding i gereageerd of gevormd;

$n_{i,0}$: initieel aantal mol (bij $t=0$) van verbinding i; n_i : aantal mol (bij $t \neq 0$) van verbinding i

ν_i : stoichiometrisch getal van verbinding i in de reactievergelijking; het stoichiometrisch getal heeft dezelfde getalwaarde als de stoichiometrische coëfficiënt maar is negatief voor reactanten en positief voor producten

(a) reactie-enthalpie, ΔH_r : voorbeeld

- De waarde van de reactie-enthalpie voor een reactie wordt gerapporteerd in een **thermochemische vergelijking**, d.i. de reactievergelijking met de hiermee corresponderende enthalpieverandering.

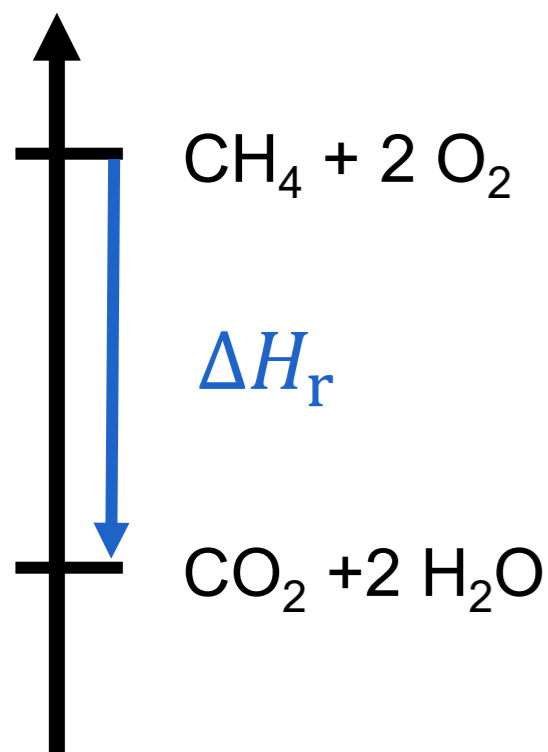


→ reactie van 1 mol CH_4 met 2 mol O_2 tot CO_2 en H_2O stelt 890 kJ warmte vrij ($q_p = -890 \text{ kJ}$)

→ als een gesloten systeem bij 298 K bestaat uit 1 mol CH_4 en 2 mol O_2 bij 298 K, de reactie aflopend doorgaat en de warmte wordt uitgevoerd naar de omgeving totdat de temperatuur van het systeem terug 298 K is, dan is de enthalpie van het systeem met 890 kJ gedaald

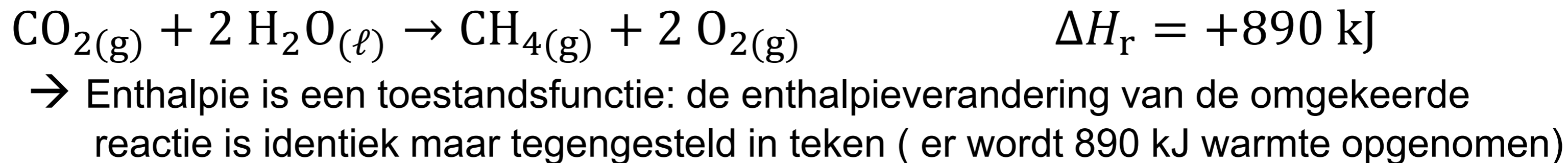
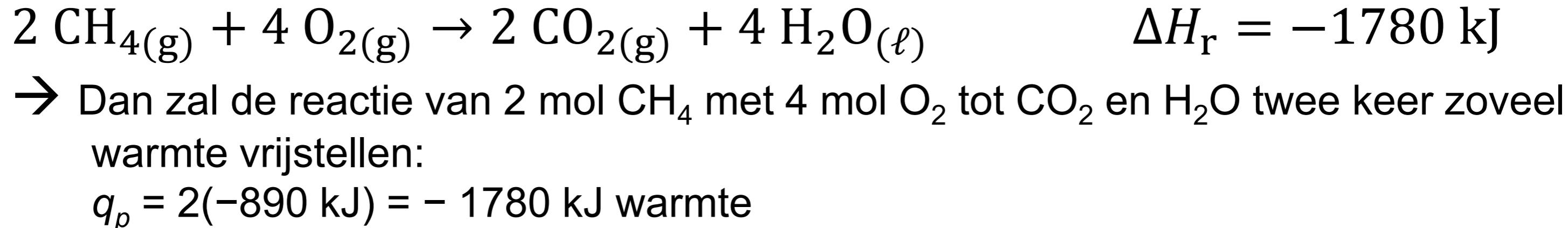
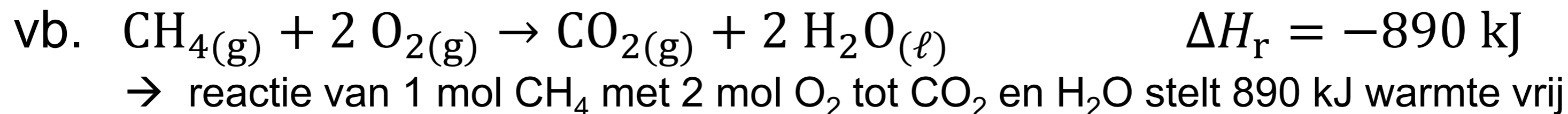
→ Enthalpie is een toestandsfunctie: het maakt niet uit dat, om de verbranding effectief te laten doorgaan, de temperatuur tussendoor 2000 K is

Enthalpie (bij 298 K)



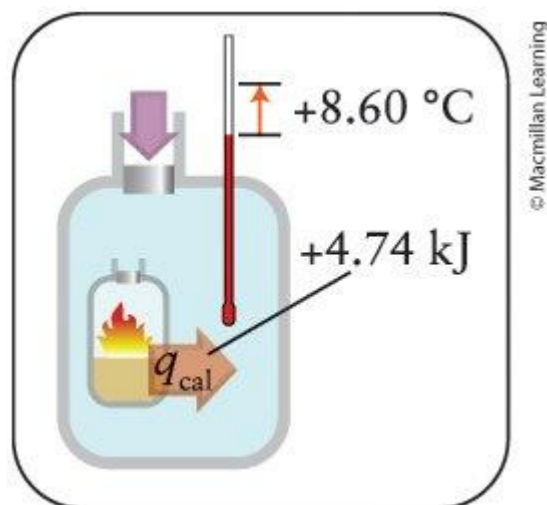
reactie-enthalpie, ΔH_r : voorbeeld

- De waarde van de reactie-enthalpie voor een reactie wordt gerapporteerd in een **thermochemische vergelijking**, d.i. de reactievergelijking **met de hiermee corresponderende enthalpieverandering**.



reactie-enthalpie, ΔH_r : definitie

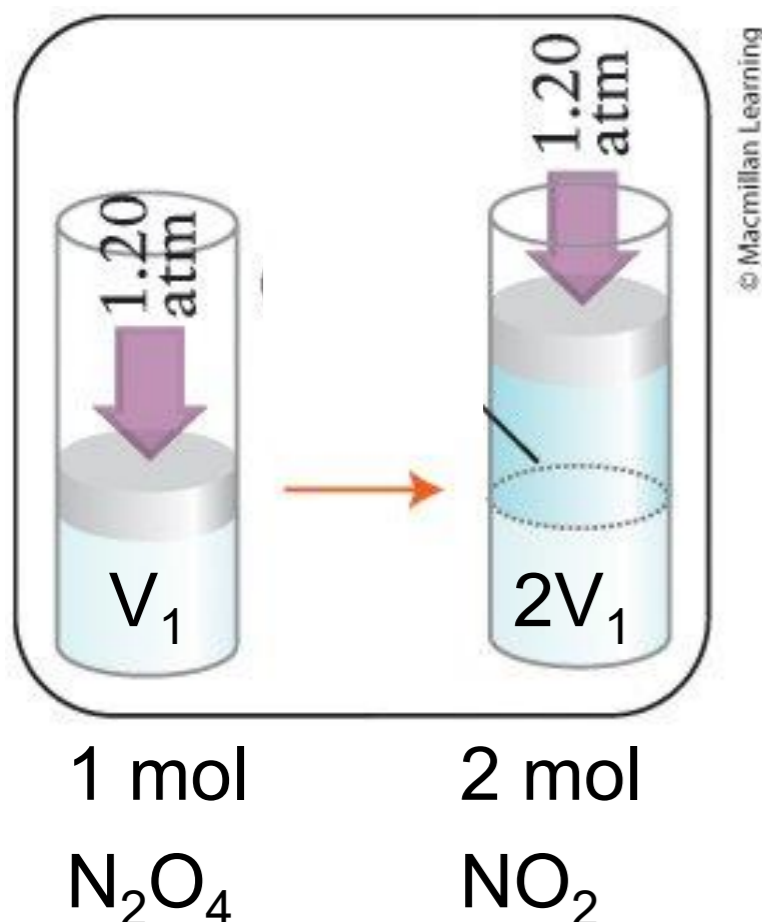
- De **reactie-enthalpie**, ΔH_r , van een chemische reactie uitgevoerd bij een gegeven temperatuur en druk wordt gedefinieerd als de **enthalpieverandering** voor de reactie waarbij de hoeveelheden reactanten zoals gegeven door de reactievergelijking **volledig worden omgezet** tot de hoeveelheid producten zoals gegeven door de reactievergelijking.
 - endotherme reactie: $\Delta H_r > 0$ (de reactie onttrekt warmte aan de omgeving)
 - exotherme reactie: $\Delta H_r < 0$ (de reactie levert warmte aan de omgeving)
- De waarde van de reactie-enthalpie voor een reactie wordt gerapporteerd in een **thermochemische vergelijking**, d.i. de **reactievergelijking met** de hiermee corresponderende enthalpieverandering.
vb. $\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\ell) \quad \Delta H_r = -890 \text{ kJ}$
- In een chemische context wordt de reactie-enthalpie vaak eenvoudig als ΔH genoteerd, zonder subscript 'r' (zoals in handboek). Gezien dit verwarring kan geven, wordt dit in de slides vermeden.



We kunnen nu de reactie-enthalpie van een chemische reactie bepalen door deze reactie te laten doorgaan in een calorimeter bij constante druk, en de vrijgekomen of opgenomen warmte op te meten

(b) Reactie-inwendige-energie ΔU_r

- definitie enthalpie: $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) \Rightarrow \Delta H_r = \Delta U_r + \Delta(PV)$
- De **reactie-inwendige-energieverandering**, ΔU_r , van een chemische reactie uitgevoerd bij een gegeven temperatuur wordt gedefinieerd als de **inwendige-energieverandering voor de reactie waarbij de hoeveelheden reactanten zoals aangegeven door de reactievergelijking volledig omgezet worden tot de hoeveelheden producten zoals aangegeven door de reactievergelijking**.



$$1^{\text{ste}} \text{ HW: } \Delta U = q + w \Rightarrow \Delta U_r = q_r + w$$

chemische reacties kunnen dus ook arbeid met de omgeving uitwisselen

Voorbeeld van het verrichten van arbeid door een chemische reactie:

$N_2O_{4(g)} \rightarrow 2 NO_{2(g)}$: als 1 mol N_2O_4 ontbindt, wordt 2 mol NO_2 geproduceerd. Daarbij verdubbeld de druk in het originele volume. Als de externe druk constant blijft, dan verdubbelt het volume ($w = -p_{\text{ex}} dV$)

verband tussen ΔH_r en ΔU_r

- definitie enthalpie:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$$

$$\Rightarrow \Delta H_r = \Delta U_r + \Delta(PV)$$

- Merk op: **vloeistoffen en vaste stoffen** zijn niet comprimeerbaar en dragen niet bij tot een druk- en/of volumewijziging van het reactiemengsel; voor reacties met enkel reactiepartners in vloeibare of vaste fase is

$$\Delta H_r = \Delta U_r \quad (\text{want } \Delta(PV) = 0) \quad \text{Als alle reactiepartners vast of in vloeistoffase}$$

- Voor reacties met (**onder andere**) **reactiepartners in de gasfase**: de volumewijziging (bij constante druk) en/of de drukwijziging (bij constant volume) betreft dus **enkel de gasvormige verbindingen betrokken in de reactie**.

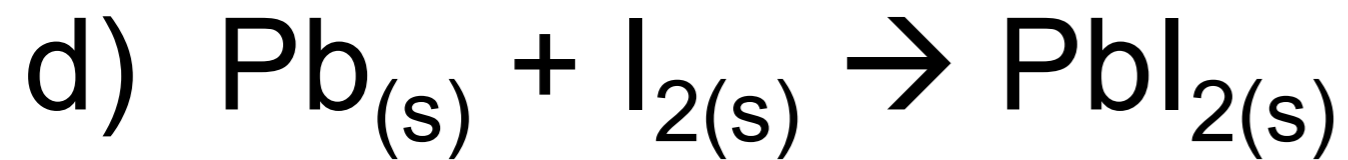
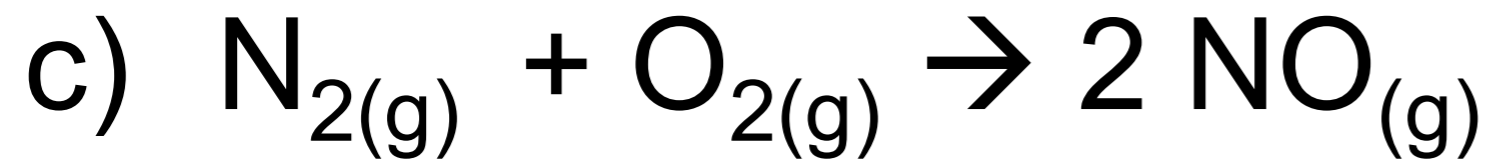
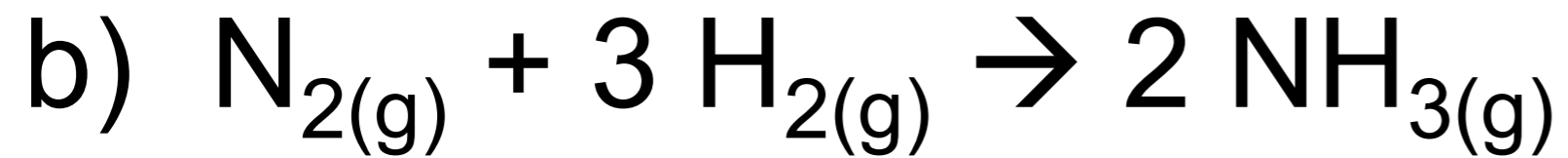
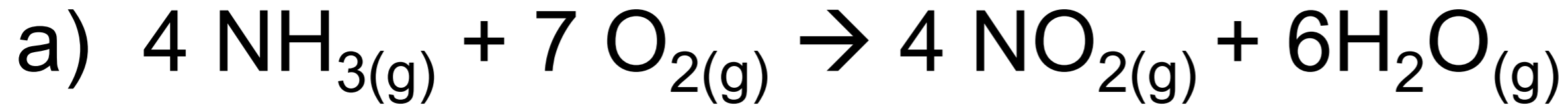
$$\Delta(PV) = \Delta n_{gas}RT = \sum_{i(g)} \nu_{i(g)} \xi RT$$

$$\Delta H_r = \Delta U_r + \Delta n_{gas}RT \quad \text{Van zodra minstens één reactiepartner in gasfase}$$

(Δn_{gas} is de verandering in aantal mol moleculen in de gasfase tijdens reactie)

VRAAG

Voor welk van de onderstaande reacties verwacht je het grootste verschil tussen ΔH_r en ΔU_r ?



VRAAG (oude taak)

De reactie-enthalpie ΔH_r° voor de verbrandingsreactie van 2 mol n-octaan ($C_8H_{18(l)}$) bij 25°C bedraagt -10942 kJ. Welke van de onderstaande uitspraken over de inwendige energie van deze reactie is correct?

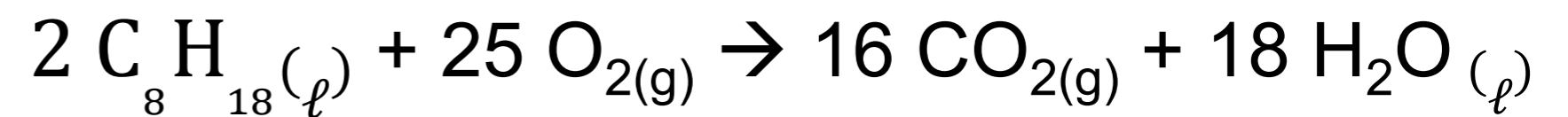
(ter info: $\Delta H_c^\circ(C_8H_{18(l)}) = -5471$ kJ/mol)

a) $\Delta U_r^\circ = \Delta H_r^\circ - 27.3$ kJ

b) $\Delta U_r^\circ = \Delta H_r^\circ + 27.3$ kJ

c) $\Delta U_r^\circ = \Delta H_r^\circ + 22.3$ kJ

d) $\Delta U_r^\circ = \Delta H_r^\circ - 22.3$ kJ



$$\Delta H_r = \Delta U_r + \Delta n_{gas}RT$$

$$RT = 2.48 \text{ kJ (bij 298 K)}$$

$$11RT = 27.3 \text{ kJ (bij 298 K)}$$

$$9RT = 22.3 \text{ kJ (bij 298 K)}$$

voorbeeld 4D.2: verband tussen ΔH_r en ΔU_r

Een bomcalorimeter toonde aan dat de warmte die vrijkomt bij de verbranding van 1 mol glucosemoleculen bij 298 K gelijk is aan 2259 kJ. Wat is de enthalpieverandering voor dezelfde reactie?

(c) Waarom standaard-reactie-enthalpieën: Reactie-enthalpieën zijn drukafhankelijk

Doorgaans is de invloed van druk op ΔH_r eerder beperkt, maar soms zijn de invloeden groter.

Neem bijvoorbeeld:

Water bij 298 K
en 1 bar:



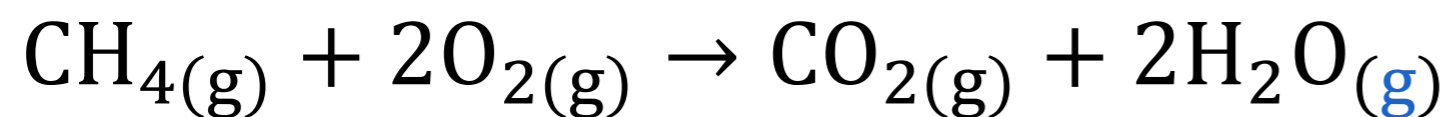
vloeibaar

Water bij 298 K
en 0.01 bar:

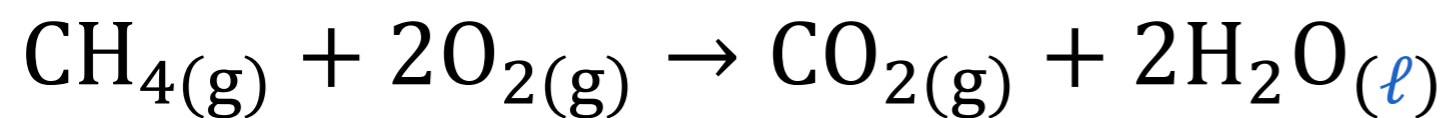


gas (waterdamp)

De reactie-enthalpieën van reacties met water zijn dus afhankelijk van druk:



$$\Delta H_r = -802 \text{ kJ} \quad \text{bij } 0.01 \text{ bar}$$



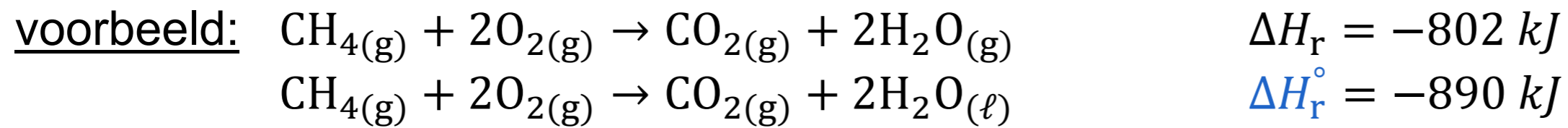
$$\Delta H_r = -890 \text{ kJ} \quad \text{bij } 1 \text{ bar}$$

$$\Delta = 2\Delta H_{\text{vap}}(\text{H}_2\text{O})$$

$$\Delta = 2(44 \text{ kJ mol}^{-1}) = 88 \text{ kJ mol}^{-1}$$

standaardreactie-enthalpie, ΔH_r°

- De standaardreactie-enthalpie, ΔH_r° , voor een chemische reactie geeft de enthalpieverandering voor de reactie waarbij **alle reactanten en alle producten in hun standaardtoestand** aanwezig zijn.



Bij 1 bar en 298 K is water vloeibaar

- Thermodynamische standaardtoestand: zuivere stof bij 1 bar**
 - Weergegeven met symbool '°': ΔH_r° (IUPAC-voorkeur)
 - Vaak ook weergegeven als ΔH^0 ΔH^\ominus
 - Verwar niet met standaard- en normaaltoestand voor gassen*
- Conventie: standaardenthalpieën worden **getabelleerd bij 298 K tenzij anders vermeld, tenzij bij fenomenen bij een duidelijk andere temperatuur** (zoals fase-overgangen: bvb. verdampingsenthalpieën worden doorgaans getabelleerd bij kookpunt bij 1 bar)
T=298 K is dus geen voorwaarde voor standaardtoestand

International Union of Pure and Applied Chemistry

wet van Avogadro

= verband tussen volume en aantal mol gas bij gelijke temperatuur en druk

Ideal gas	22.41
Argon	22.09
Carbon dioxide	22.26
Nitrogen	22.40
Oxygen	22.40
Hydrogen	22.43

© Macmillan Learning

**Slide uit 'bouw van de materie'
vergeet STP en NTP voor gassen
Gebruik de ideale gaswet**

... volume van 1 mol
... = 1 atm*:

$$n = \text{constant} = V_m \approx 22.41 \text{ L mol}^{-1}$$

standaardomstandigheden (STP): 0°C, 1 bar*

normaalomstandigheden (NTP): 20°C, 1 atm

Thermodynamische standaardtoestand: 1 bar

Thermodynamische 'normaal'toestand: 1 atm

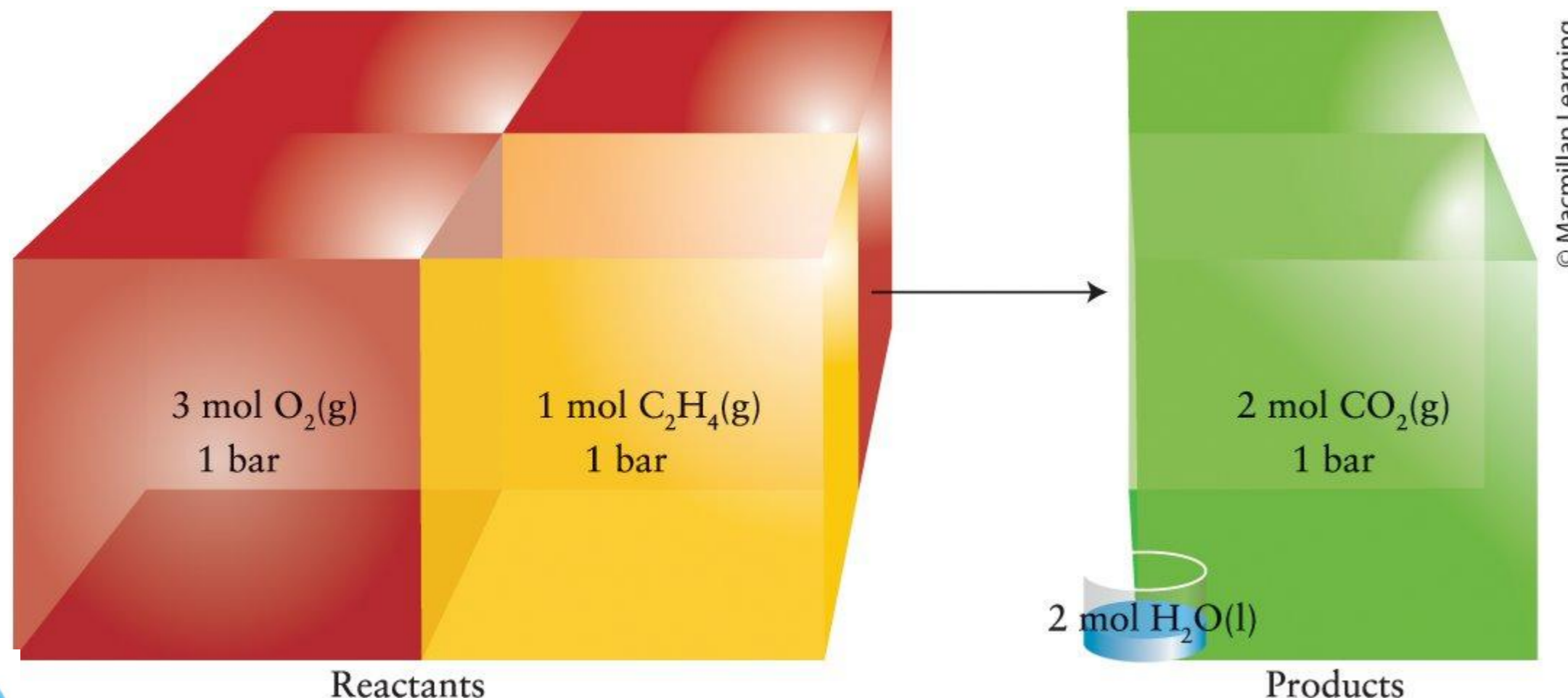
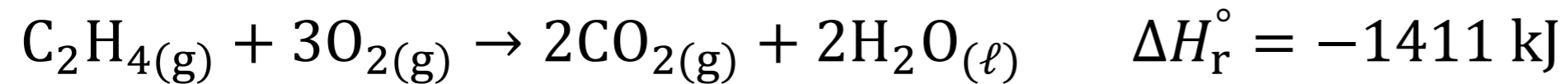
Geen opgave van temperaturen

conventioneel 298 K tenzij anders vermeld

(uitzondering: data bij evenwichtstemperatuur)

Standaardreactie-enthalpie betekent formeel: geen menging van reactanten of producten

▪ **Standaardtoestand: zuivere stof** bij 1 bar



- In de praktijk is mengen natuurlijk wel noodzakelijk om de reactie te laten plaatsvinden
- Standaard-reactie-enthalpie blijft chemisch relevant omdat de mengenthalpie voor de meeste stoffen zeer klein is (voor ideale gassen 0)

1 gegeven volumes C_2H_4

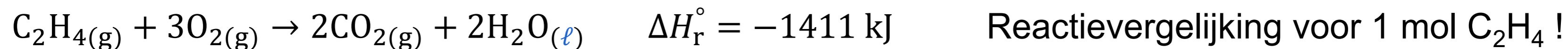
3 gegeven volumes O_2

2 gegeven volumes CO_2

Klein afzonderlijk volume water

(d) standaardverbrandingsenthalpie, ΔH_c°

- De standaardreactie-enthalpie van de verbrandingsreactie van 1 mol brandstof wordt de **standaardverbrandingsenthalpie ΔH_c°** genoemd. (combustion)

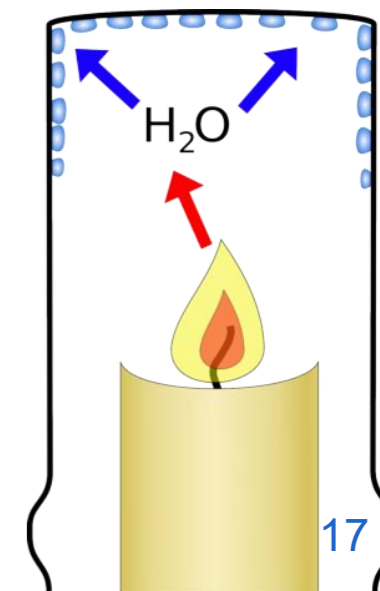


De standaardverbrandingsenthalpie van etheen (C_2H_4) is -1411 kJ/mol

→ In tegenstelling tot een gewone standaardreactie-enthalpie **wel** per mol gerapporteerd

Merk op:

- conventioneel bij 298 K gerapporteerd.
- De standaardtoestand (1 bar dus) van water bij 298 K is **vloeibaar**
- Warmte meten over het gehele proces:
Start verbranding 298 K ; T stijgt ; verbrandingsgassen afkoelen tot 298 K



verbrandingsenthalpie van brandstoffen

- Om de efficiëntie van brandstoffen met elkaar te vergelijken wordt de verbrandingsenthalpie ook dikwijls per gram of per liter brandstof.

Table 4D.1

brandstof	formule	verbrandingsenthalpie ΔH_c° kJ·mol ⁻¹	Specifieke verbrandingswarmte kJ·g ⁻¹	Volumetrische verbrandingswarmte kJ·L ⁻¹
waterstof	H _{2(g)}	-286	142	12
methaan	CH _{4(g)}	-890	55	36
ethanol	CH ₃ CH ₂ OH _(ℓ)	-1368	29.7	2.3 · 10 ⁴
propaan	CH ₃ CH ₂ CH _{3(g)}	-2220	50.35	91
glucose	C ₆ H ₁₂ O _{6(s)}	-2808	15.59	2.4 · 10 ⁴
benzeen	C ₆ H _{6(ℓ)}	-3268	41.8	3.7 · 10 ⁴
octaan	C ₈ H _{18(ℓ)}	-5471	48	3.4 · 10 ⁴

$$|\Delta H_c^\circ|_{\text{glucose}} > |\Delta H_c^\circ|_{\text{methaan}}$$

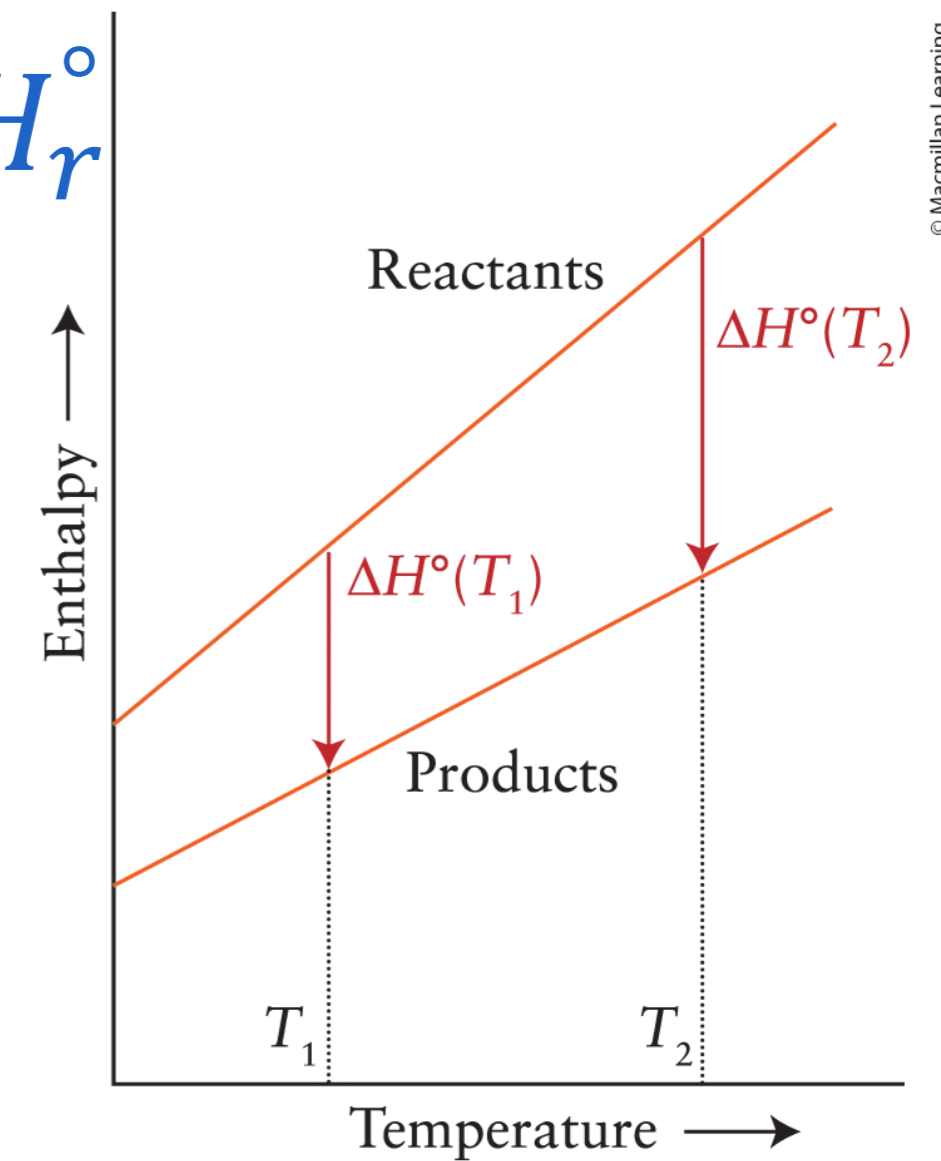
Is glucose daarom een betere brandstof?

(e) temperatuursafhankelijkheid van ΔH_r°

- standaardreactie-enthalpie ΔH_r° : 1 bar

$$\Delta H_r^\circ = \sum_i \nu_i \Delta H_{f,i}^\circ$$

- Gezien $\Delta H_{f,i}^\circ$ getabelleerd zijn bij 298 K, geldt de berekende ΔH_r° ook bij 298 K. Maar: enthalpieën zijn temperatuurafhankelijk (zie Focus 4C)
- $C_P = \frac{\Delta H}{\Delta T} \Rightarrow \Delta H = C_p \Delta T \Rightarrow H(T_2) - H(T_1) = C_p (T_2 - T_1)$
Toepassen op reactanten & producten
- De **Wet van Kirchhoff** beschrijft de variatie van de enthalpie van een reactie bij temperatuurveranderingen :



$$\Delta H_r^\circ(T_2) = \Delta H_r^\circ(T_1) + (T_2 - T_1) \Delta_r C_P$$

$$\text{Met } \Delta_r C_P = \sum_{j=\text{producten}} |\nu_j| C_{P,m,j} - \sum_{k=\text{reactanten}} |\nu_k| C_{P,m,k}$$

Als vertrokken wordt van data bij 298 K:

$$\Delta H_r^\circ(T_2) = \Delta H_r^\circ(298.15K) + (T_2 - 298.15K) \sum_i \nu_i C_{P,m,i}$$

Enkel geldig voor $\Delta T < 100$ K, anders $C_{P,m}$ niet meer constant. Tenzij expliciet gevraagd of vermeld in de opgave, mag je aannemen dat $\Delta H_r^\circ(T) = \Delta H_r^\circ$.

voorbeeld 4D.7

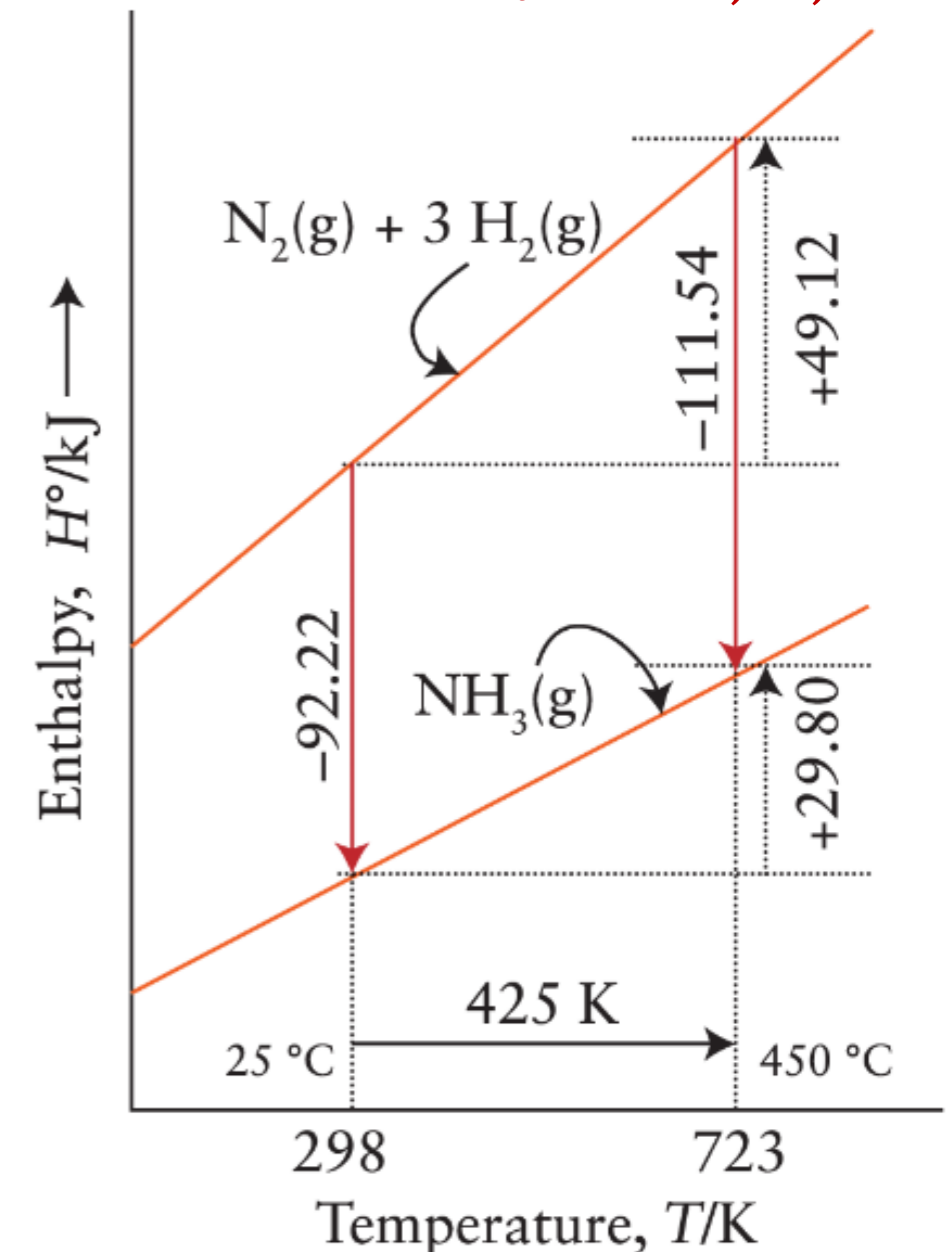
Bereken de standaard reactie-enthalpie van de reactie $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightarrow 2NH_{3(g)}$ bij 450°C .

Oplossing: $\Delta H_r^\circ(723.15\text{K}) = \Delta H_r^\circ(298.15\text{K}) + (723.15\text{K} - 298.15\text{K}) \sum_i \nu_i C_{P,m,i}$

$$\begin{aligned} \Delta H_r^\circ(298.15\text{K}) &= 2\text{mol} \cdot \Delta H_{f,NH_3(g)}^\circ - (1\text{mol} \cdot \Delta H_{f,N_2(g)}^\circ + 3\text{mol} \cdot \Delta H_{f,H_2(g)}^\circ) \\ &= 2\text{mol} \cdot \left(-46.11 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) - (1\text{mol} \cdot 0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 3\text{mol} \cdot 0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) = -92.22 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sum_i \nu_i C_{P,m,i} &= 2\text{mol} \cdot C_{P,NH_3(g)} - (1\text{mol} \cdot C_{P,N_2(g)} + 3\text{mol} \cdot C_{P,H_2(g)}) \\ &= 2\text{mol} \cdot 35.06 \frac{\text{J}}{\text{K}} - \left(1\text{mol} \cdot 29.12 \frac{\text{J}}{\text{K}} + 3\text{mol} \cdot 28.82 \frac{\text{J}}{\text{K}}\right) = -45.56 \frac{\text{J}}{\text{K}} \end{aligned}$$

$$\Delta H_r^\circ(723.15\text{K}) = -92.22 \text{ kJ} + (723.15\text{K} - 298.15\text{K}) \left(-45.56 \frac{\text{J}}{\text{K}}\right) = -111.54 \text{ kJ}$$



(f) ΔH_r of ΔH_r° berekenen voor een willekeurige reactie

... want we willen ΔH_r kunnen voorspellen, niet enkel opmeten met calorimetrie.

- i. via de **wet van Hess** reactie-enthalpieën van verschillende (deel)reacties combineren (zie 4D.4)

$$\Delta H_r = \sum_k \Delta H_{r,k}$$

- ii. via **standaardvormingsenthalpieën**, ΔH_f° , de reactie-enthalpie precies voorspellen uit getabelleerde waarden voor afzonderlijke verbindingen (zie 4D.5)

$$\Delta H_r^\circ = \sum_i \nu_i \Delta H_{f,i}^\circ$$

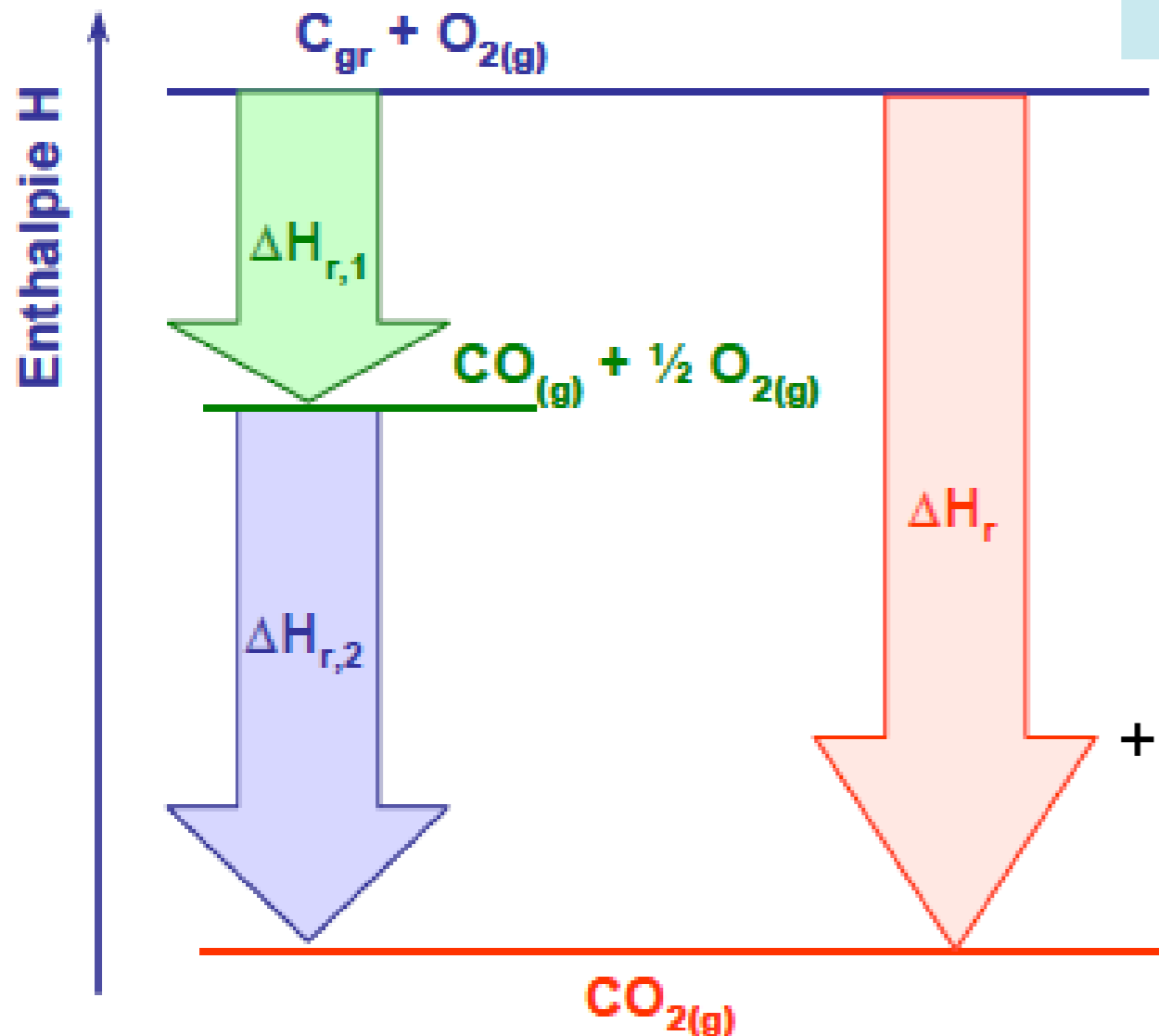
- iii. via **bindingsdissociatie-enthalpieën**, ΔH_B , een benaderde reactie-enthalpie berekenen ook als geen getabelleerde data beschikbaar zijn (zie 4E.3). Dit geeft ook inzicht in de sterkte van de bindingen in de reactiepartners.

$$\Delta H_r^\circ = \sum_r \Delta H_{B,r} - \sum_p \Delta H_{B,p}$$

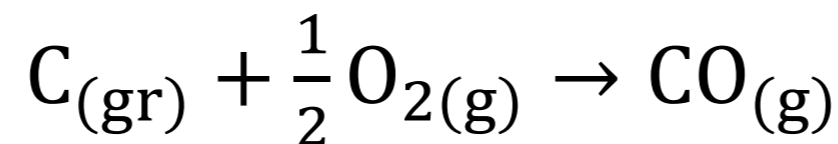
i. ΔH_r via die van andere reacties: wet van Hess

Als een reactie kan opgesplitst worden in deelstappen, dan kan de reactie-enthalpie van globale reactie berekend worden op basis van die van de deelstappen aangezien enthalpie een toestandsfunctie is, zodat:

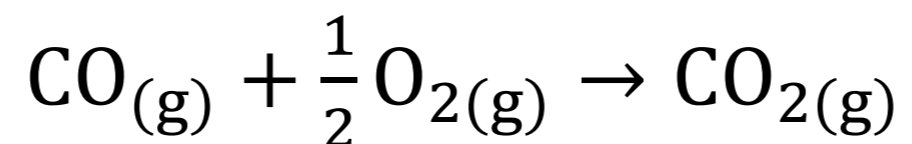
$$\Delta H_{r, \text{globaal}} = \sum_k \Delta H_{r, k}$$



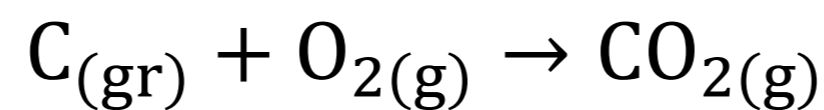
voorbeeld: oxidatie van grafiet



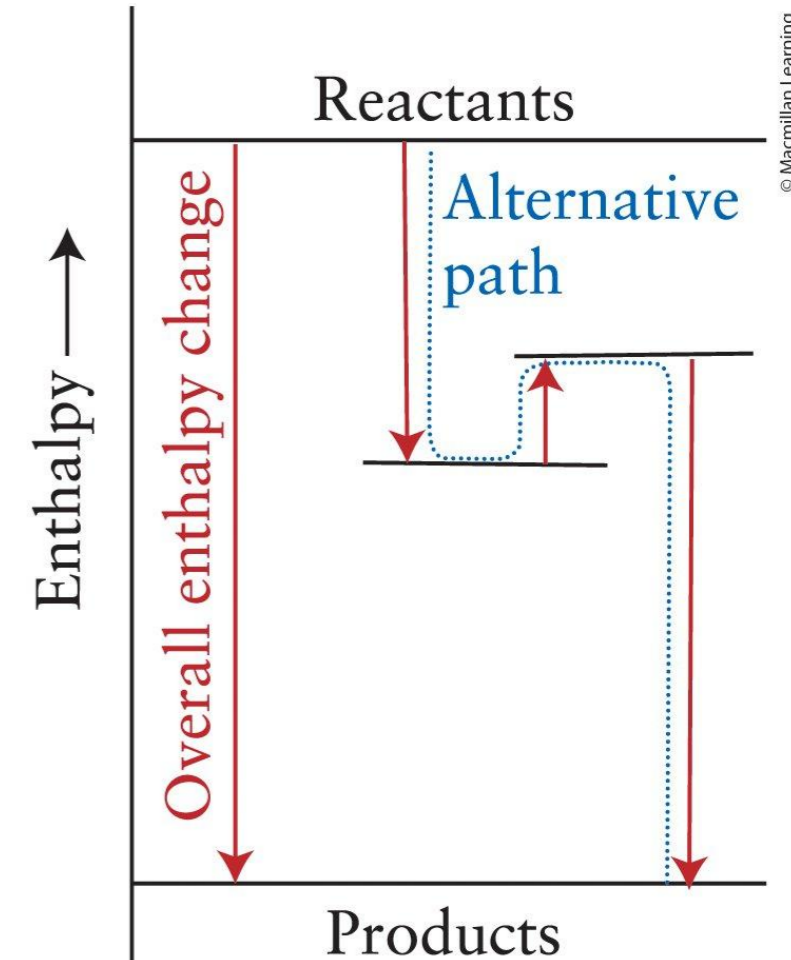
$$\Delta H_{r,1} = -110.5 \text{ kJ}$$



$$\Delta H_{r,2} = -283.0 \text{ kJ}$$

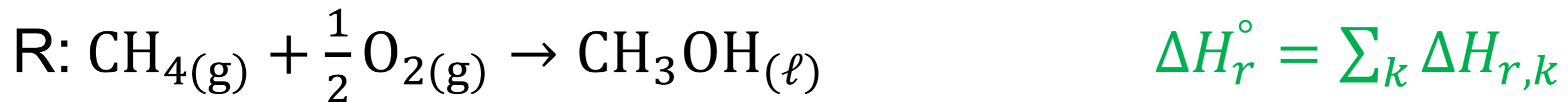
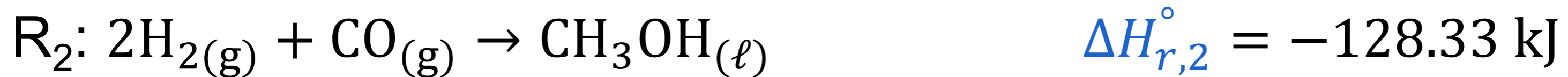
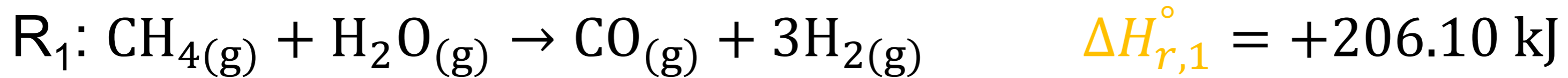


$$\Delta H_r = \Delta H_{r,1} + \Delta H_{r,2} = -393.5 \text{ kJ}$$



Zelf-test 4D.4B: toepassing van wet van Hess

Bepaal de standaardreactie-enthalpie voor de vorming van 1 mol methanol uit methaan en zuurstof, indien je beschikt over de onderstaande thermodynamische data.



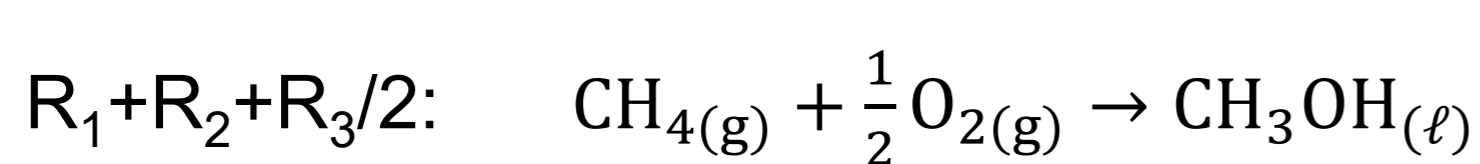
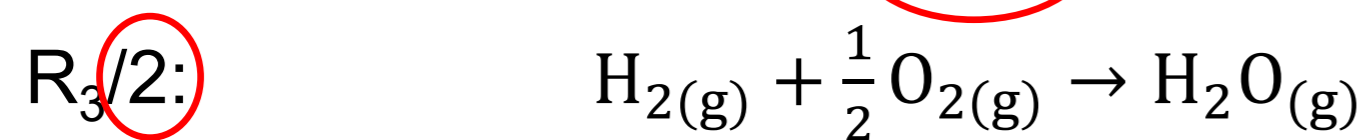
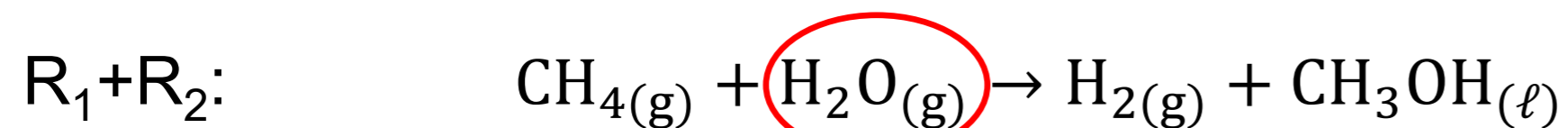
op welke manier kunnen R_1 , R_2 en R_3 met elkaar gecombineerd worden zodat bij optellen de gewenste reactie R verkregen wordt?

Zelf-test 4D.4B: oplossing

reactie	ΔH_r [kJ]
$R_1: \text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{CO}(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$	$\Delta H_{r,1}^\circ = +206.10 \text{ kJ}$
$R_2: 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}(\ell)$	$\Delta H_{r,2}^\circ = -128.33 \text{ kJ}$
$R_3: 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\Delta H_{r,3}^\circ = -483.64 \text{ kJ}$
$R: \text{CH}_4(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}(\ell)$	$\Delta H_r^\circ = ?$

Zelf-test 4D.4B: oplossing

reactie	ΔH_r [kJ]
$R_1: \text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{CO}(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$	$\Delta H_{r,1}^\circ = +206.10 \text{ kJ}$
$R_2: 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}(\ell)$	$\Delta H_{r,2}^\circ = -128.33 \text{ kJ}$
$R_3: 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\Delta H_{r,3}^\circ = -483.64 \text{ kJ}$
$R: \text{CH}_4(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}(\ell)$	$\Delta H_r^\circ = -164.05 \text{ kJ}$



$$\Delta H_{r,1}^\circ + \Delta H_{r,2}^\circ = +77.77 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_{r,3}^\circ/2 = -241.82 \text{ kJ}$$

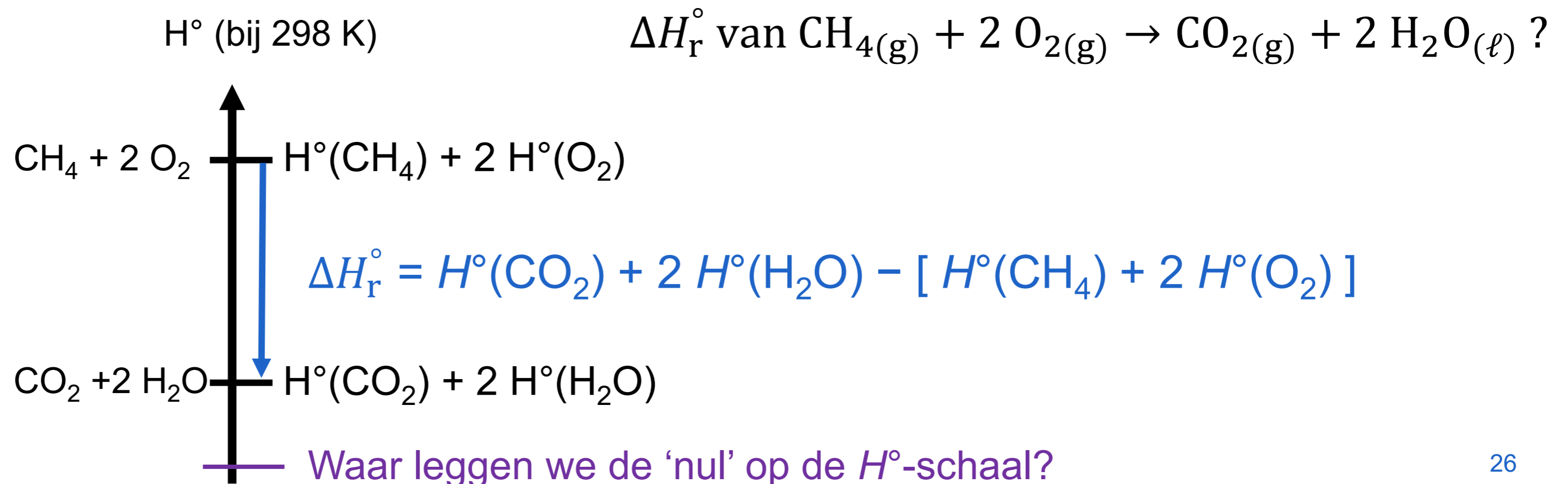
$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_{r,1}^\circ + \Delta H_{r,2}^\circ + \frac{\Delta H_{r,3}^\circ}{2}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_r^\circ &= 206.10 + (-125.33) + (-241.82) \\ &= -164.05 \end{aligned}$$

ii. ΔH_r° via standaardvormingsenthalpie

ΔH_r° berekenen met de wet van Hess werkt goed, maar is moeilijk systematisch uit te voeren omdat er deelreacties met gekende ΔH_r° nodig zijn (wat niet voor alle reacties zo is)

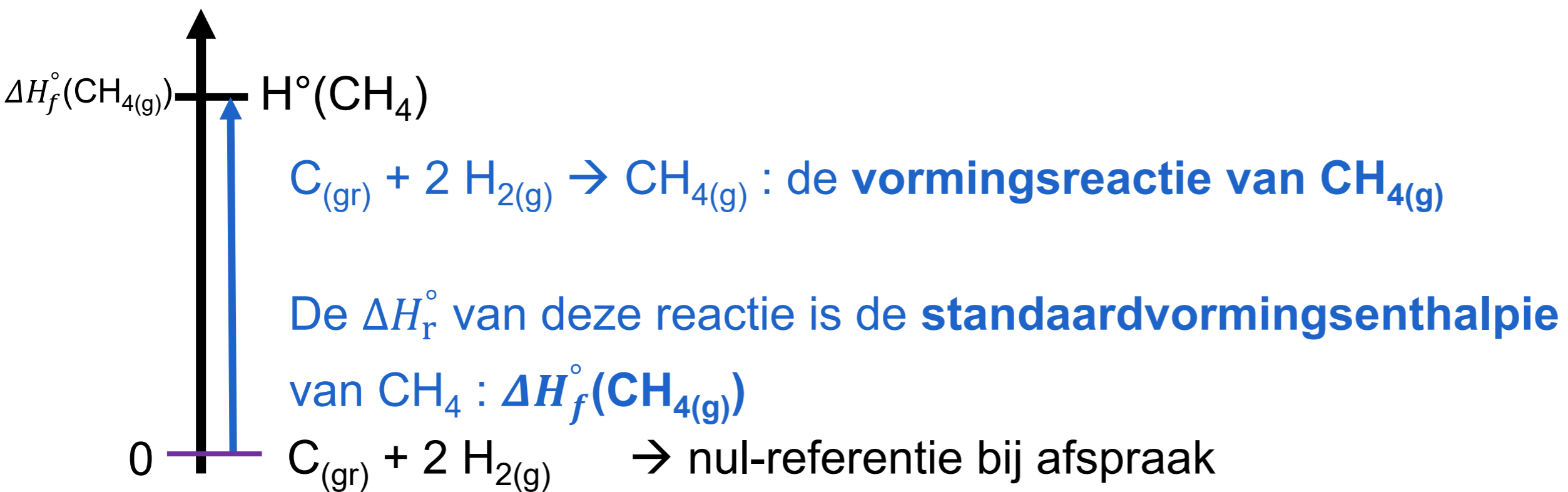
→ Als de **enthalpie van alle reactanten en producten gekend** is, kan daarmee de **ΔH_r° systematisch berekenend worden** voor eender welke reactie



De 'nul' in de enthalpieschaal zijn de **elementen in hun standaardtoestand**

- Element: verbinding die uit één atoomsoort bestaat
- in standaardtoestand: zoals ze bij 1 bar voorkomen

H° (bij 298 K)



Bij 1 bar en 298 K zijn de **elementen** in hun standaardtoestand:

- koolstof: C_(gr)
- Waterstof: H_{2(g)}
- Zuurstof: O_{2(g)}
- Ijzer: Fe_(s)
- Helium: He_(g)

...

De **standaardvormingsenthalpie**, ΔH_f° , van een verbinding wordt gedefinieerd als de **standaardenthalpieverandering voor de vormingsreactie**, d.i. de reactie waarbij 1 mol van de verbinding in haar standaardtoestand gevormd wordt uit haar samenstellende **elementen in hun standaardtoestand**. (f: formation)

ΔH_r° via standaardvormingsenthalpieën

ΔH_r° kan nu eenvoudig uit de $\Delta H_{f,i}^\circ$ berekend worden:

$$\Delta H_r^\circ = \sum_i \nu_i \Delta H_{f,i}^\circ$$

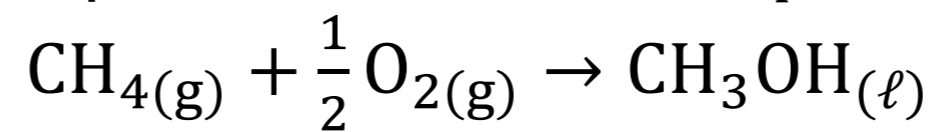
ν_i : stoichiometrisch getal van verbinding i in de reactievergelijking; het stoichiometrisch getal heeft dezelfde getalwaarde als de stoichiometrische coëfficiënt maar is negatief voor reactanten en positief voor producten (zie 'Scheikunde: bouw van de materie')

$$\Delta H_r^\circ = \sum_{j=\text{producten}} |\nu_j| \Delta H_{f,j}^\circ - \sum_{k=\text{reactanten}} |\nu_k| \Delta H_{f,k}^\circ$$

Getabelleerde waarden van ΔH_f° : zie **Appendix 2A**

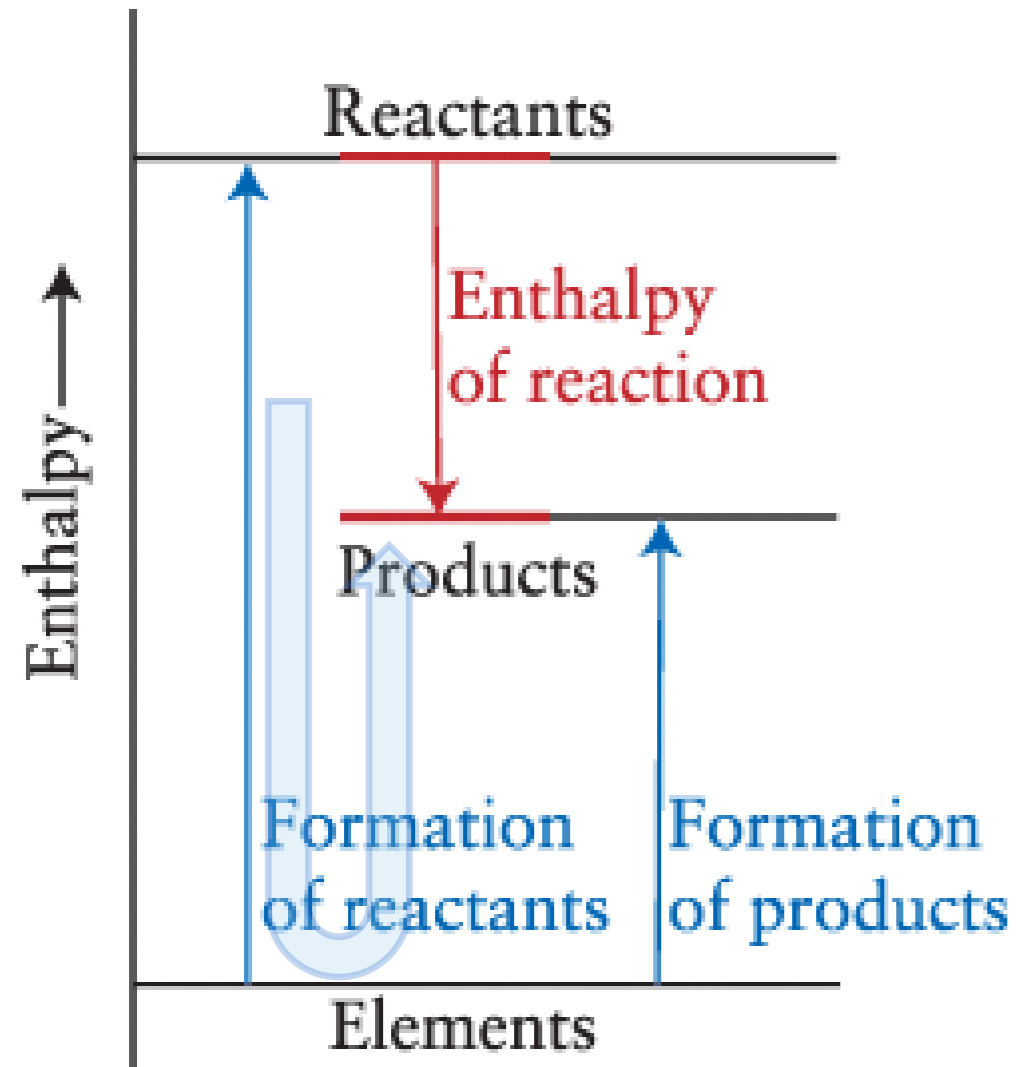
Substance	Molar mass, $M/(\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$	Enthalpy of combustion, $\Delta H_c^\circ/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	Enthalpy of formation, $\Delta H_f^\circ/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
Hydrocarbons			
CH ₄ (g), methane	16.04	-890	-74.81
C ₂ H ₂ (g), ethyne (acetylene)	26.04	-1300	+226.73
Alcohols and phenols			
CH ₃ OH(l), methanol	32.04	-726	-238.86
CH ₃ OH(g)	32.04	-764	-200.66
C ₂ H ₅ OH(l), ethanol	46.07	-1368	-277.69
C ₂ H ₅ OH(g)	46.07	-1409	-235.10

Opnieuw: wat is de ΔH_r° van methanol?

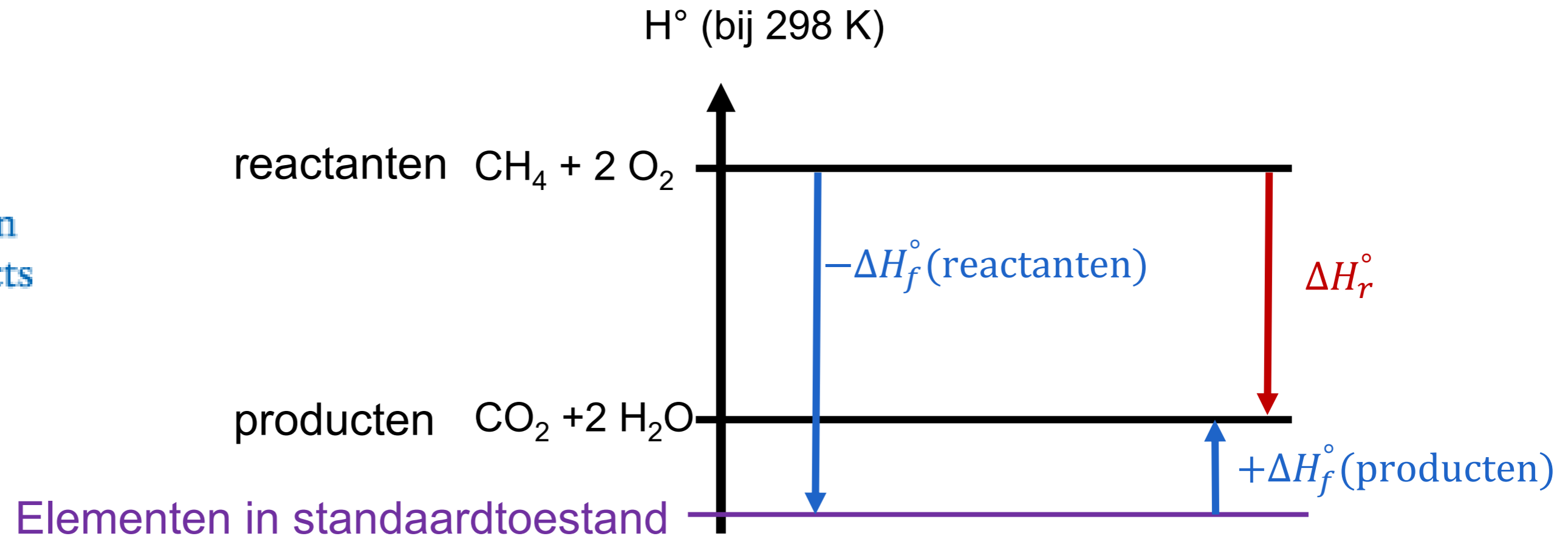


$$\begin{aligned} \Delta H_r^\circ &= \sum_i \nu_i \Delta H_{f,i}^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{OH}) - \Delta H_f^\circ(\text{CH}_4) - 0.5 \Delta H_f^\circ(\text{O}_2) \\ &= 1 \text{ mol } (-238.86 \text{ kJ mol}^{-1}) \\ &\quad - 1 \text{ mol } (-74.81 \text{ kJ mol}^{-1}) - 0.5 \text{ mol } (0 \text{ kJ mol}^{-1}) \\ &= -164.05 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Interpretatie berekening ΔH_r° via ΔH_f°



De berekening van ΔH_r° gebruik makend van standaardvormingsenthalpieën ΔH_f° is eigenlijk het **toepassen van de wet van Hess met deelreacties die over de elementen in hun standaardtoestand gaan:**



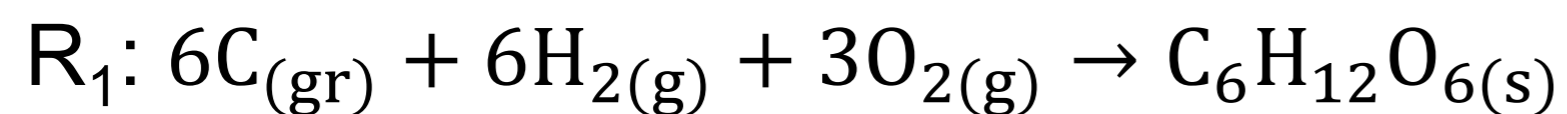
■ Merk op:

- ΔH_f° van de elementen is gelijk aan nul
- ΔH_f° van *atomen* in de gasfase is daarentegen veelal niet gelijk aan nul en is meestal een positief getal.

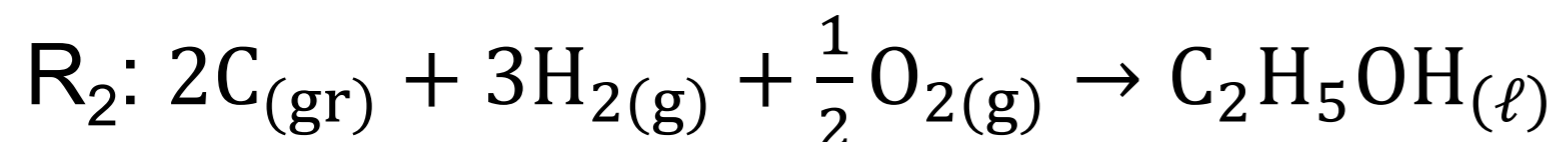
voorbeeld: ontbinding van glucose

Bepaal de standaardreactie-enthalpie voor de ontbinding van glucose aan de hand van gegevens uit Appendix 2A.

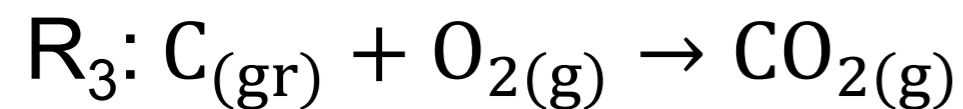
reactievergelijking: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s}) \rightarrow 2\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\ell)$



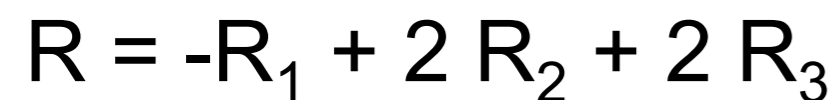
$$\Delta H_{f,\text{glucose}}^\circ = -1268 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H_{f,\text{ethanol}}^\circ = -277.69 \text{ kJ/mol}$$



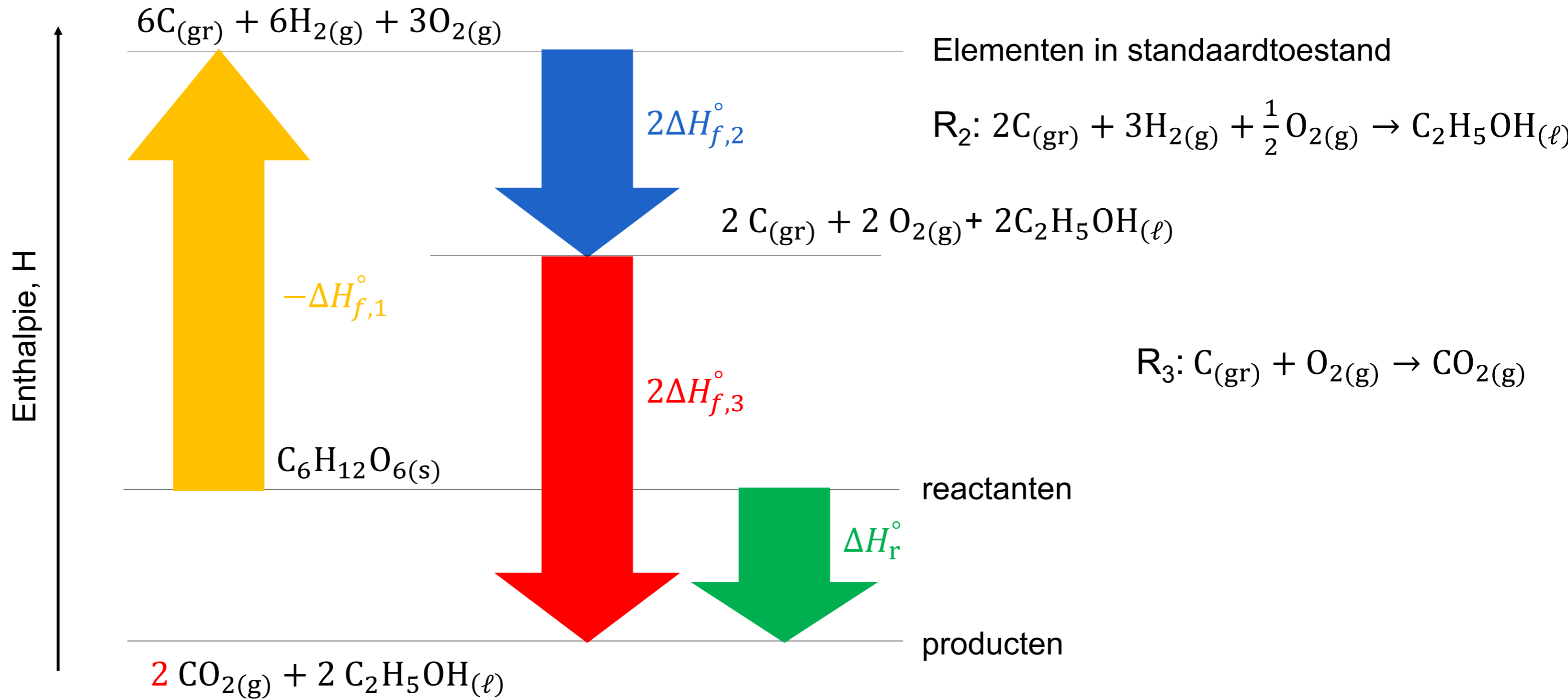
$$\Delta H_{f,\text{CO}_2}^\circ = -393.51 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H_{\text{r}}^\circ = (2\Delta H_{f,\text{ethanol}}^\circ + 2\Delta H_{f,\text{CO}_2}^\circ) - \Delta H_{f,\text{glucose}}^\circ = -74.4 \text{ kJ}$$

De deelreacties zijn hier uitgeschreven om de parallel met de wet van Hess te tonen, maar dit is in principe niet nodig ³⁰

voorbeeld: ontbinding van glucose



iii. ΔH_r° uit BDE's (zie 4E.3)

- In chemische reacties worden bindingen gebroken en nieuwe gevormd. De energie die nodig is om een binding te breken, i.e. de **bindingsdissociatie-energie (BDE)**, hangt af van de sterkte van chemische bindingen en werd reeds besproken (zie Scheikunde: Bouw van de materie, Topic 2D).
- De **bindingsdissociatie-enthalpie, ΔH_B** , is de standaardenthalpieverandering (bij 298K) van de reactie waarin de betreffende bindingen gebroken wordt.

Voor een binding X-Y bijvoorbeeld:

$$\Delta H_B^\circ(X - Y) = H_m^0(X, g) + H_m^0(Y, g) - H_m^0(X - Y, g)$$

$$\Delta H_B^\circ(H - Cl) = H_m^0(H, g) + H_m^0(Cl, g) - H_m^0(HCl, g) = 431 \text{ kJ/mol}$$

Let op: ΔH_B zijn gedefinieerd voor de verbindingen in de **gasfase**. Indien de verbinding in de vloeistoffase of in de vaste fase aanwezig is moet ook nog rekening gehouden worden met de enthalpieverandering van de faseovergang gas \rightarrow vloeistof ($\Delta H_{\text{vap}}^\circ$) of gas \rightarrow vast ($\Delta H_{\text{sub}}^\circ$)

TABLE 4E.2 Bond Enthalpies of Diatomic Molecules

Molecule	$\Delta H_B / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
H ₂	436
N ₂	944
O ₂	496
CO	1074
F ₂	158
Cl ₂	242
Br ₂	193
I ₂	151
HF	565
HCl	431
HBr	366
HI	299

BDE's worden doorgaans uitgemiddeld getabelleerd

Voor diatomaire moleculen kan het exact

TABLE 4E.2 Bond Enthalpies of Diatomic Molecules

Molecule	$\Delta H_B / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
H ₂	436
N ₂	944
O ₂	496
CO	1074
F ₂	158
Cl ₂	242
Br ₂	193
I ₂	151
HF	565
HCl	431
HBr	366
HI	299

Voor grotere moleculen is de bindingssterkte ook afhankelijk van de omgeving van de binding: tabel geeft gemiddelde waarden

- BDE van C-H binding in ethaan (C₂H₆): 423 kJ/mol

- BDE van C-C binding in propaan (C₃H₈): 372 kJ/mol

(uitzonderlijk laag om het propenylradicaal gestabiliseerd is door resonantie)

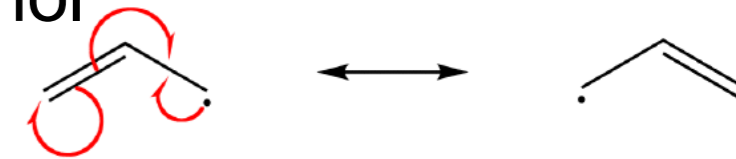


TABLE 4E.3 Mean Bond Enthalpies

Bond	$\Delta H_B / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	Bond	$\Delta H_B / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
C—H	412	C—I	238
C—C	348	N—H	388
C=C	612	N—N	163
C ^{•••} C [*]	518	N=N	409
C≡C	837	N—O	210.
C—O	360	N=O	630.
C=O	743	N—F	270.
C—N	305	N—Cl	200.
C—F	484	O—H	463
C—Cl	338	O—O	157
C—Br	276		

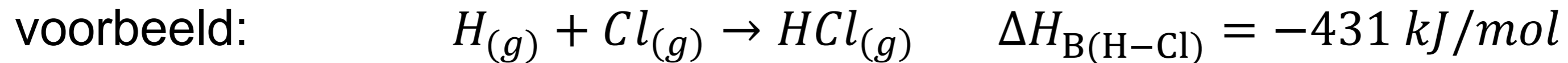
*In benzene.

vuistregels voor ΔH_B

- Om een binding te breken is steeds energie nodig: $\Delta H_B > 0$ (endotherm).



- Bij het vormen van een binding komt steeds energie vrij: $\Delta H_B < 0$ (exotherm).



- ΔH_B neemt toe met het aantal bindingen tussen twee atomen:
enkelvoudige binding < dubbele binding < drievoudige binding

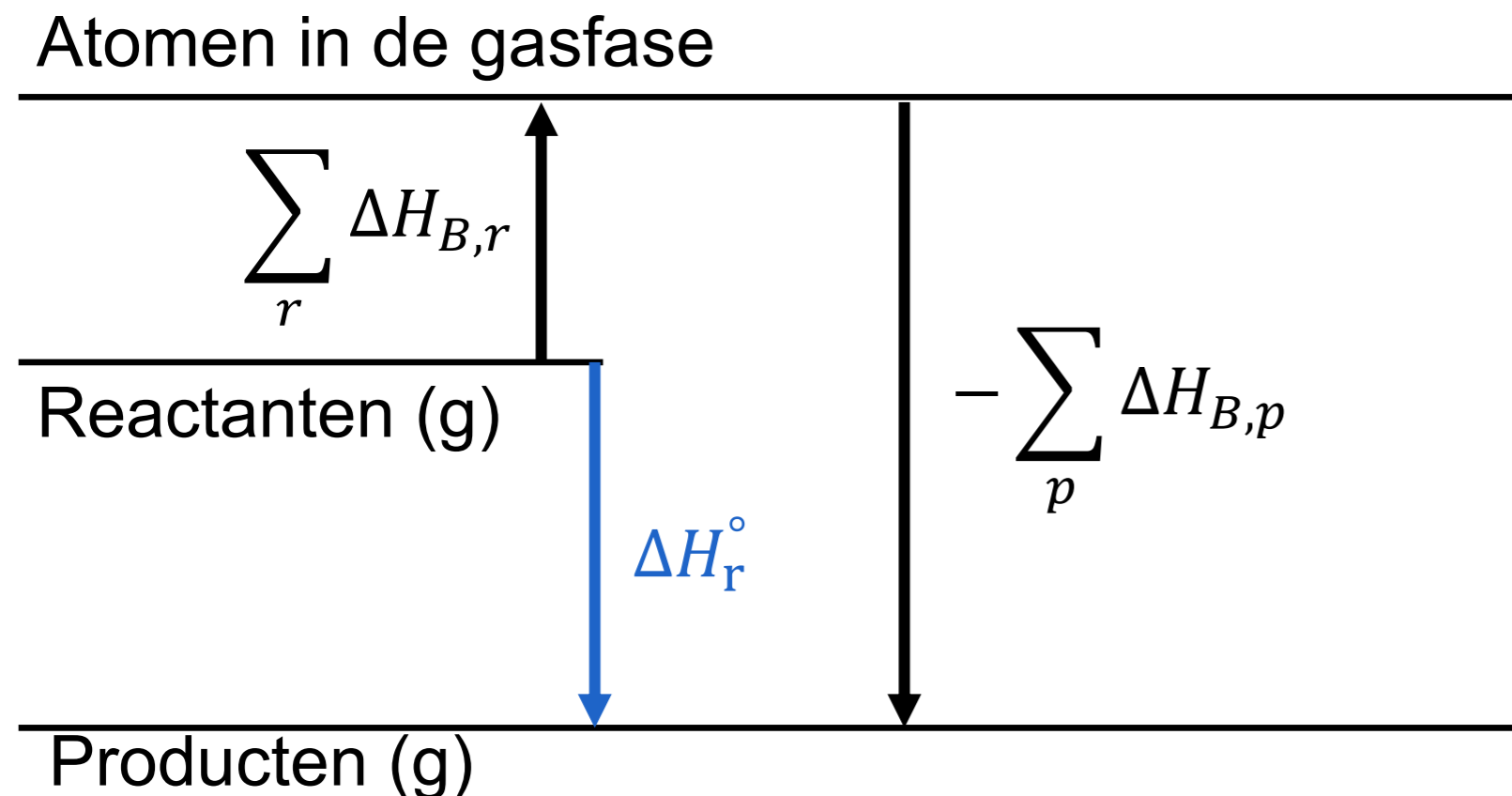
voorbeeld: koolstof-koolstof binding

$$\Delta H_{B(C-C)} = 348 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} < \Delta H_{B(C=C)} = 612 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} < \Delta H_{B(C\equiv C)} = 837 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

ΔH_r° schatten uit BDE's

- De reactie-enthalpie kan geschat worden op basis van de bindingsdissociatie-enthalpieën voor eender welke verbinding:

$$\Delta H_r^\circ = \sum_r \Delta H_{B,r} - \sum_p \Delta H_{B,p}$$



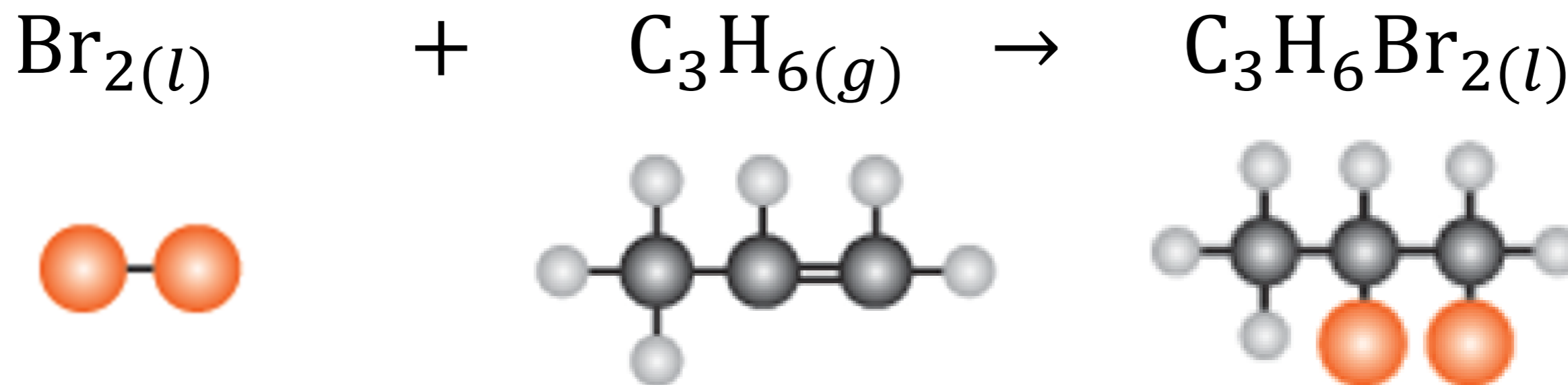
In de praktijk kunnen ook enkel die bindingen beschouwd worden die effectief breken en gevormd worden (alle andere termen vallen weg)

voorbeeld 4E.2

Bereken de standaardreactie-enthalpie, ΔH_r° voor de reactie tussen vloeibaar broom en gasvormig propene waarbij vloeibaar 1,2-dibroompropaan wordt gevormd.

$$\Delta H_{\text{vap},\text{Br}_2}^\circ = 29.96 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad \text{en} \quad \Delta H_{\text{vap},\text{C}_3\text{H}_6\text{Br}_2}^\circ = 35.61 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

voorbeeld 4E.2: oplossing



Welke bindingen moeten gebroken/gevormd worden?

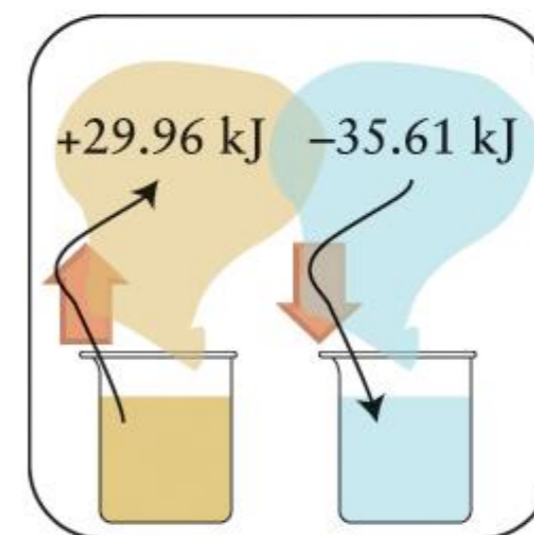
reactanten: breken van 1 mol C = C in propene en 1 mol Br – Br in Br₂.

producten: vormen van 1 mol C – C en 2 mol C – Br

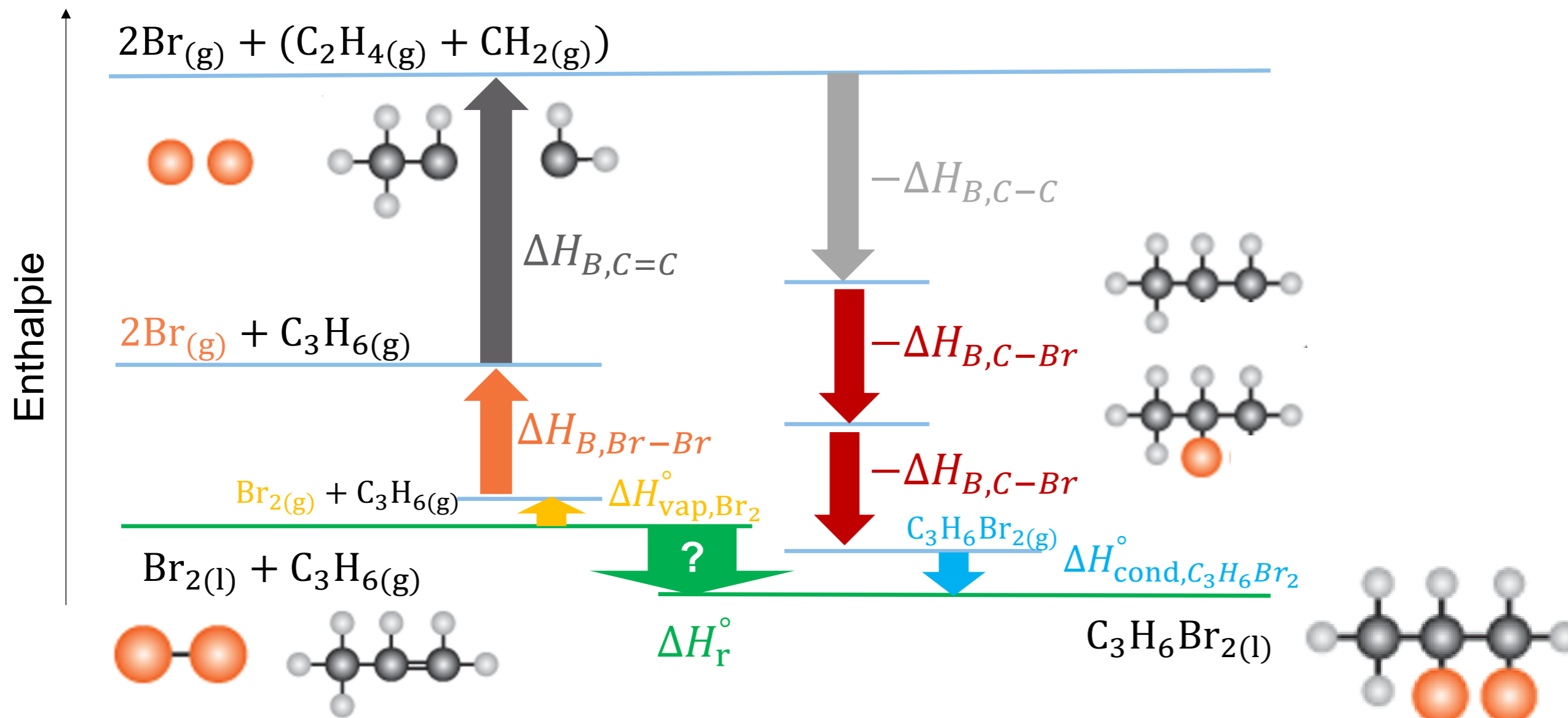
Rekening houden met faseovergangen:

$$\Delta H_{\text{vap,Br}_2}^{\circ} = 29.96 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta H_{\text{cond,C}_3\text{H}_6\text{Br}_2}^{\circ} = -\Delta H_{\text{vap,C}_3\text{H}_6\text{Br}_2}^{\circ} = -35.61 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$



voorbeeld 4E.2: oplossing



Gegevens uit Tabel
4E.2 en 4E.3:

$$\Delta H_{B,C-C} = 348 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta H_{B,C=C} = 612 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta H_{B,Br-Br} = 193 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta H_{B,C-Br} = 276 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta H_{\text{r}}^\circ = \Delta H_{\text{vap},\text{Br}_2}^\circ + \Delta H_{B,Br-Br} + \Delta H_{B,C=C} + (-\Delta H_{B,C-C}) + (-\Delta H_{B,C-Br}) + (-\Delta H_{B,C-Br}) + \Delta H_{\text{cond},\text{C}_3\text{H}_6\text{Br}_2}^\circ$$

$$\Delta H_{\text{r}}^\circ = -101 \text{ kJ}$$

Herhaling: ΔH_r berekenen voor een willekeurige reactie

Laat ons toe de enthalpieverandering te voorspellen zonder metingen te doen

- Belangrijk voor modellering van reacties en processen
- Handig voor gevaarlijke en onveilige verbindingen

i. via de **wet van Hess** reactie-enthalpieën van verschillende (deel)reacties combineren (zie 4D.4)

$$\Delta H_r = \sum_k \Delta H_{r,k}$$

Exact, maar: ΔH_r voor alle deelreacties nodig

ii. via **standaardvormingsenthalpieën**, ΔH_f° , de reactie-enthalpie precies voorspellen uit getabelleerde waarden voor afzonderlijke verbindingen (zie 4D.5)

$$\Delta H_r^\circ = \sum_i \nu_i \Delta H_{f,i}^\circ$$

Exact, maar: ΔH_f° voor alle reactiepartners nodig

iii. via **bindingsdissociatie-enthalpieën**, ΔH_B , een benaderde reactie-enthalpie berekenen ook als geen getabelleerde data beschikbaar zijn (zie 4E.3). Dit geeft ook inzicht in de sterkte van de bindingen in de reactiepartners.

$$\Delta H_r^\circ = \sum_r \Delta H_{B,r} - \sum_p \Delta H_{B,p}$$

Benaderd, maar: kan voor bijna alle verbindingen, alleen enkele BDE's nodig

Topic 4E

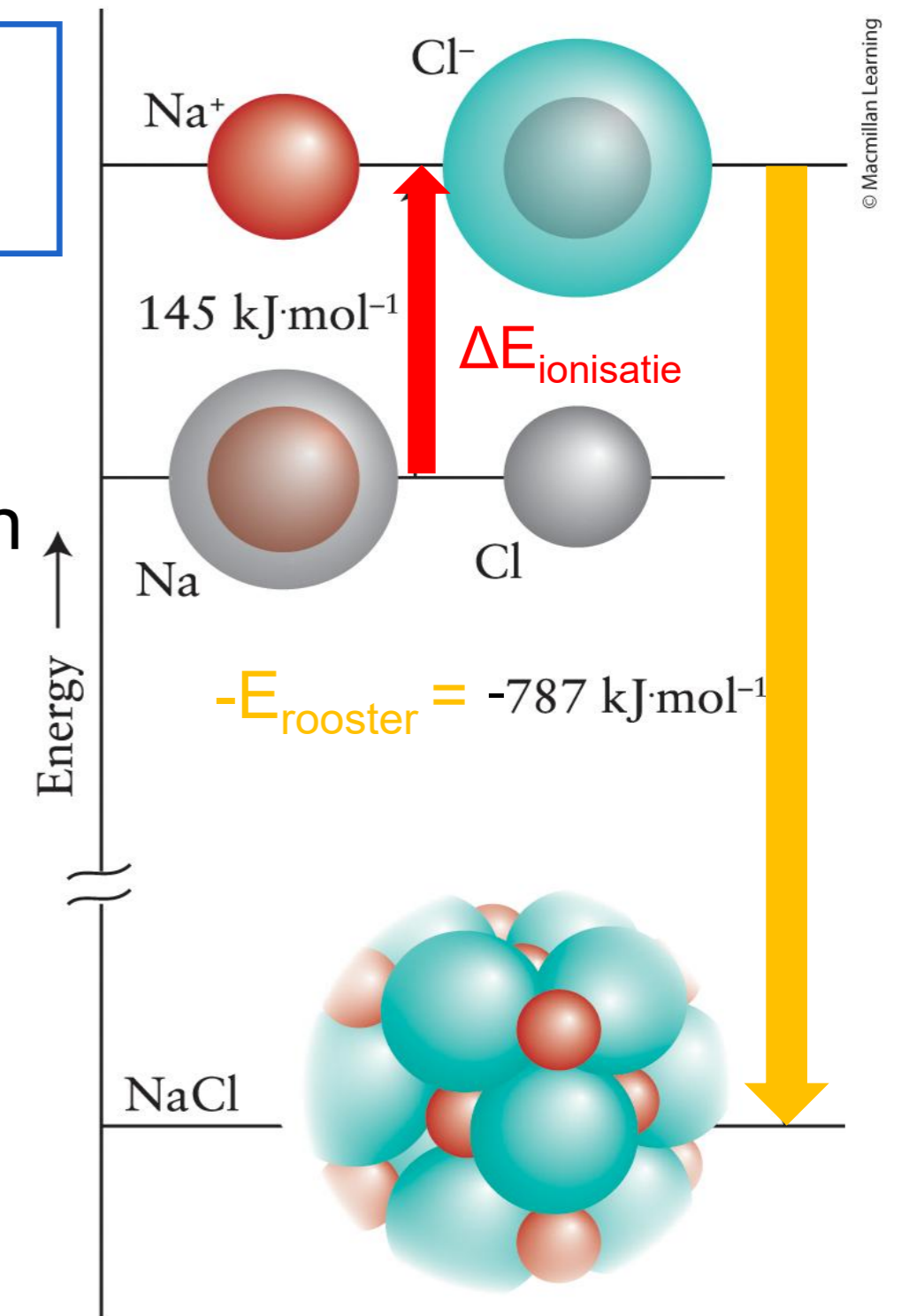
Born-Haber cycli

Herhaling 'bouw': roosterenergie in ionaire binding

= is de energie die vrijkomt bij vorming van 1 mol van de ionaire verbinding uit de samenstellende ionen in de gasfase

- de roosterenergie van een ionaire verbinding is een maat voor de sterkte waarmee de ionen samengehouden worden in het kristalrooster
 - ⇒ hoe groter $|E_{\text{rooster}}|$, hoe sterker de ionen bij elkaar gehouden worden in het kristalrooster (hoe stabiel het kristalrooster)

Nieuwe vraag: hoe meten we dat, een roosterenergie?
Zoals de meeste metingen gebeurt dit bij constante druk



merk op: net zoals bij de EA, komt een positieve waarde van E_{rooster} overeen met energie die vrijkomt, m.a.w. een pijl naar beneden op het energiediagram Zie 'Scheikunde: bouw van de materie' deel 2A.3

Roosterenthalpie van ionaire verbindingen, ΔH_L

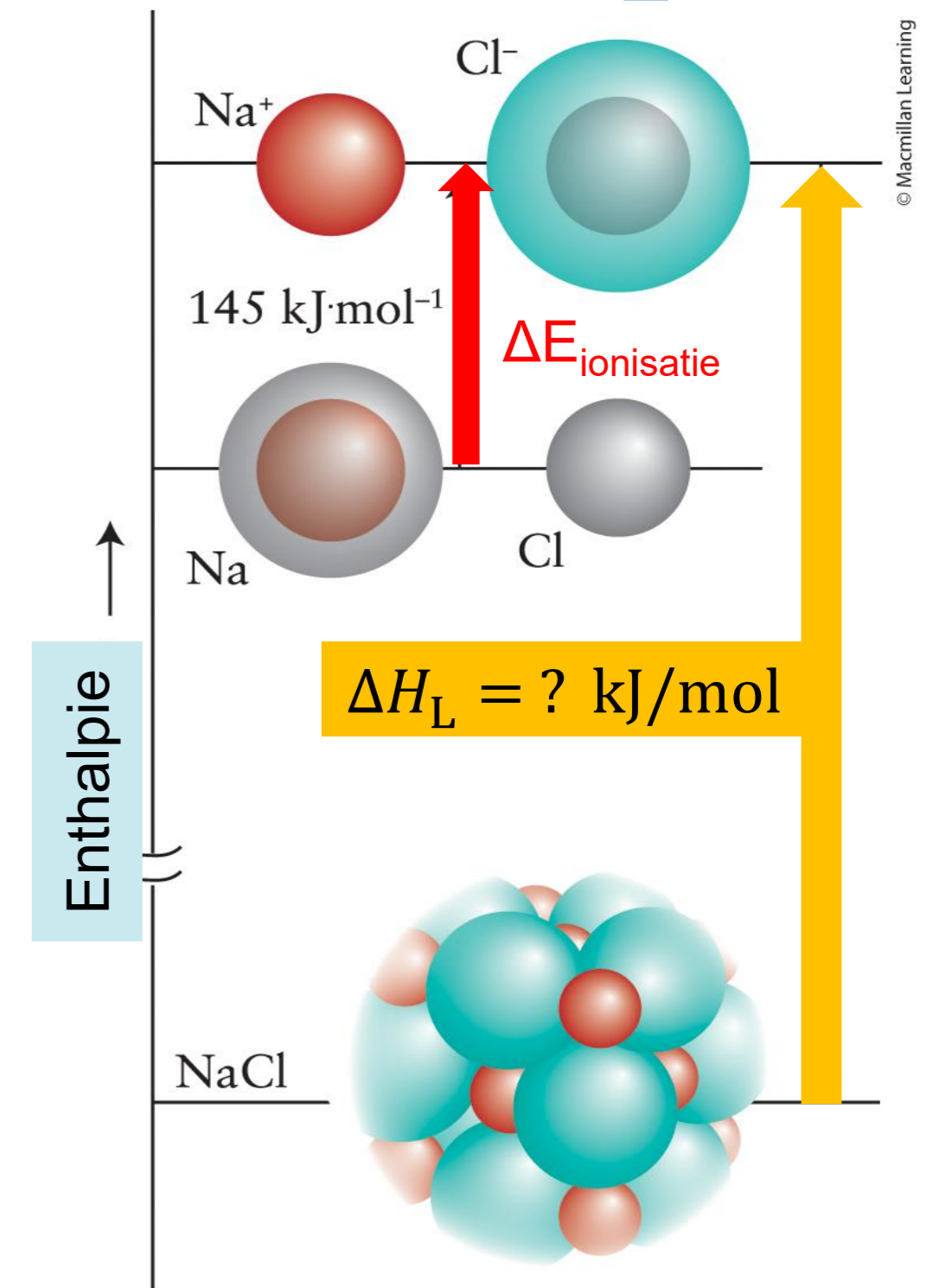
- De roosterenthalpie (Lattice enthalpy), ΔH_L , is de enthalpieverandering nodig voor het vormen van gasvormige ionen uit een ionair kristalrooster.

$$\Delta H_L = H_m(\text{ion})_{(g)} - H_m(\text{solid})$$

Voor dit voorbeeld beschrijft de roosterenthalpie het proces:



$$\Delta H_L(\text{NaCl}) = H_m(\text{Na}^+)_{(g)} + H_m(\text{Cl}^-)_{(g)} - H_m(\text{NaCl}_{(s)})$$



Een Born-Haber cyclus laat toe de ΔH te meten van stappen die onmeetbaar of ongekeerd zijn

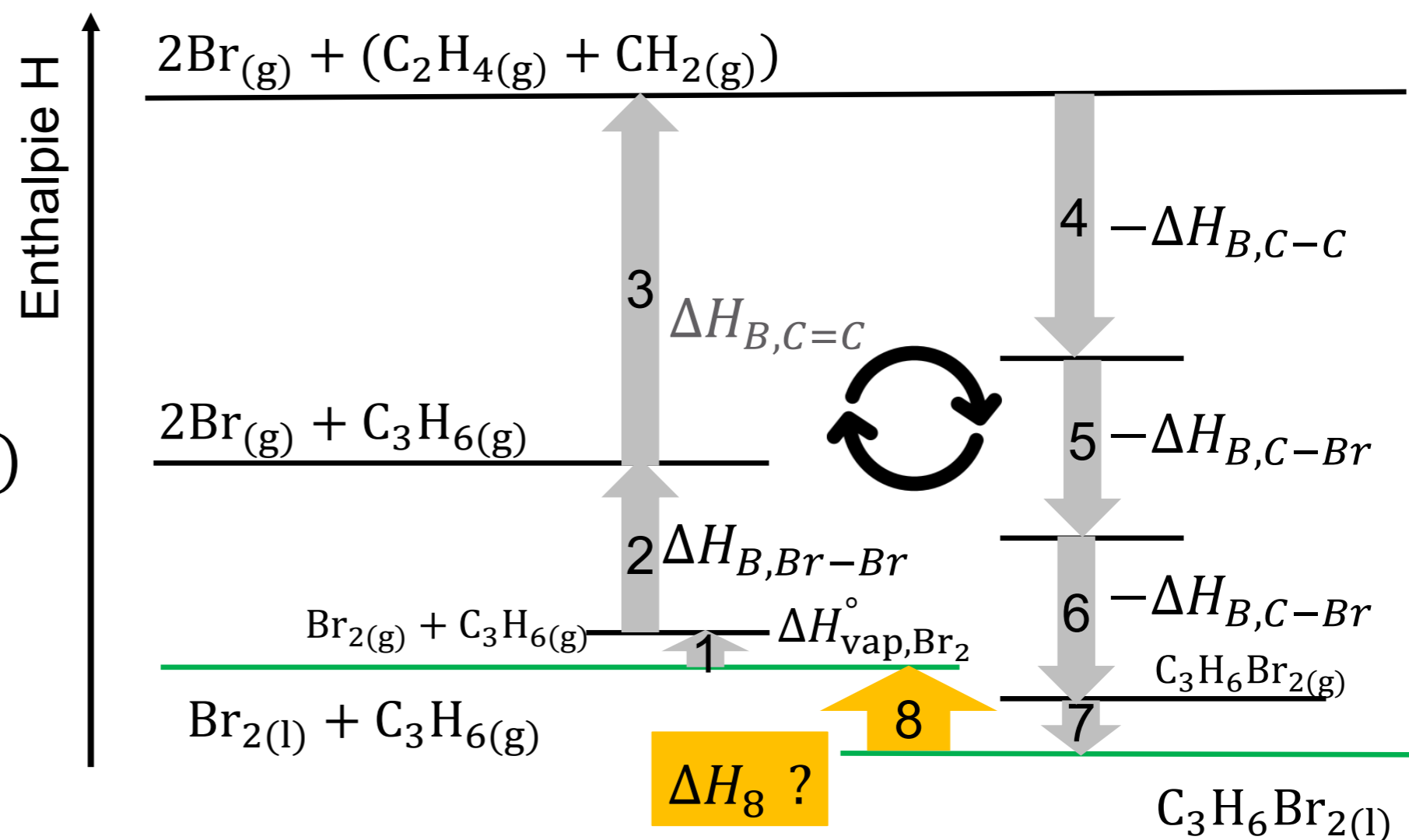
Een **Born-Haber-cyclus** is een **gesloten pad aan stappen**, waarbij op het **einde de begintoestand** opnieuw bereikt wordt.

De totale enthalpieverandering van zo'n cyclus moet 0 zijn omdat enthalpie een toestandfunctie is:

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6 + \Delta H_7 + \Delta H_8 = 0$$

$$\Delta H_8 = -(\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6 + \Delta H_7)$$

Voorbeeld 4E.2 was al een voorbeeld van zo'n gesloten cyclus

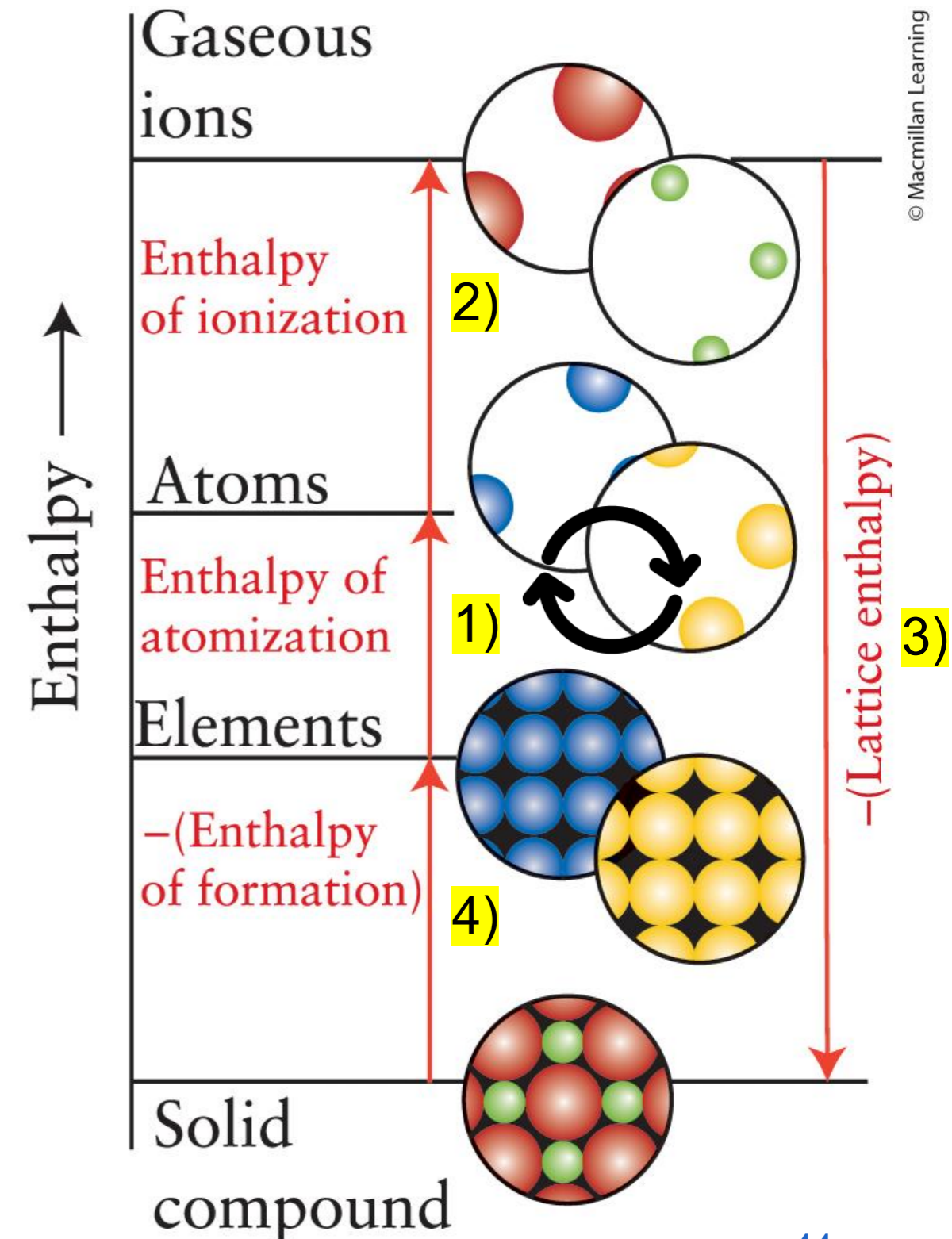


De roosterenthalpie kan berekend worden met een Born-Habercyclus

De ΔH_L van een vaste stof kan indirect gemeten worden door de wet van Hess toe te passen op een Born-Habercyclus.

In deze **Born-Haber cyclus** worden volgende stappen doorlopen:

- 1) elementen worden geatomiseerd tot gasvormige atomen (*atomisatie-enthalpie* ΔH_a)
- 2) gasvormige atomen worden geïoniseerd
→ *ionisatie- en elektronenaffiniteitsenthalpie*
- 3) gasvormige ionen worden gecombineerd tot de ionaire vaste stof ($-\Delta H_L$)
- 4) en wordt ionaire vaste stof weer ontbonden tot elementen ($-\Delta H_f(\text{ionaire verbinding})$)



Ionisatie-energie en elektronaffiniteit in enthalpie-vorm

- **ionisatie-enthalpie, ΔH_{ion} :**

De 1^{ste} ionisatie-energie, I_1 , is de energieverandering wanneer in de gasfase een elektron wordt verwijderd uit een atoom in de grondtoestand (zie Scheikunde: bouw van de materie, Topic 1F). De ionisatie-energie (enthalpy of ionisation), $\Delta H_{ion,1}$ is de enthalpieverandering bij dit proces.



- **elektronaffiniteitsenthalpie, ΔH_{eg} (“electron gain”):**

De elektronenaffiniteit, E_{ea} , is de energie die vrijkomt als een elektron wordt opgenomen door een atoom in de gasfase in de grondtoestand (zie Scheikunde: bouw van de materie, Topic 1F). De elektronaffiniteitsenthalpie (enthalpy of electron gain), ΔH_{eg} , is de enthalpieverandering bij dit proces.



Let op voor de tekenconventie: $\Delta H_{eg} = -E_{ea}$

vb.: $\Delta H_{eg} \ll 0$ (zeer exotherm) voor halogenen want door e^- toevoegen wordt een octetstructuur bereikt
(zeer hoge elektronenaffiniteit, $E_{ea} > 0$)

voorbeeld 4E.1

Bepaal de roosterenergie in KCl ($\Delta H_{L,KCl(s)}$) aan de hand van een Born-Haber cyclus.

Gegeven:

$$\Delta H_{f,K(g)}^{\circ} = +89.24 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Vormingsenthalpieën van atomen in de gasfase

$$\Delta H_{f,Cl(g)}^{\circ} = +121.68 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$I_{1,K} = +418 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Ionisatie-enthalpieën

$$I_{1,Cl} = +1255 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$E_{ea,K} = +48 \text{ kJ mol}^{-1}$$

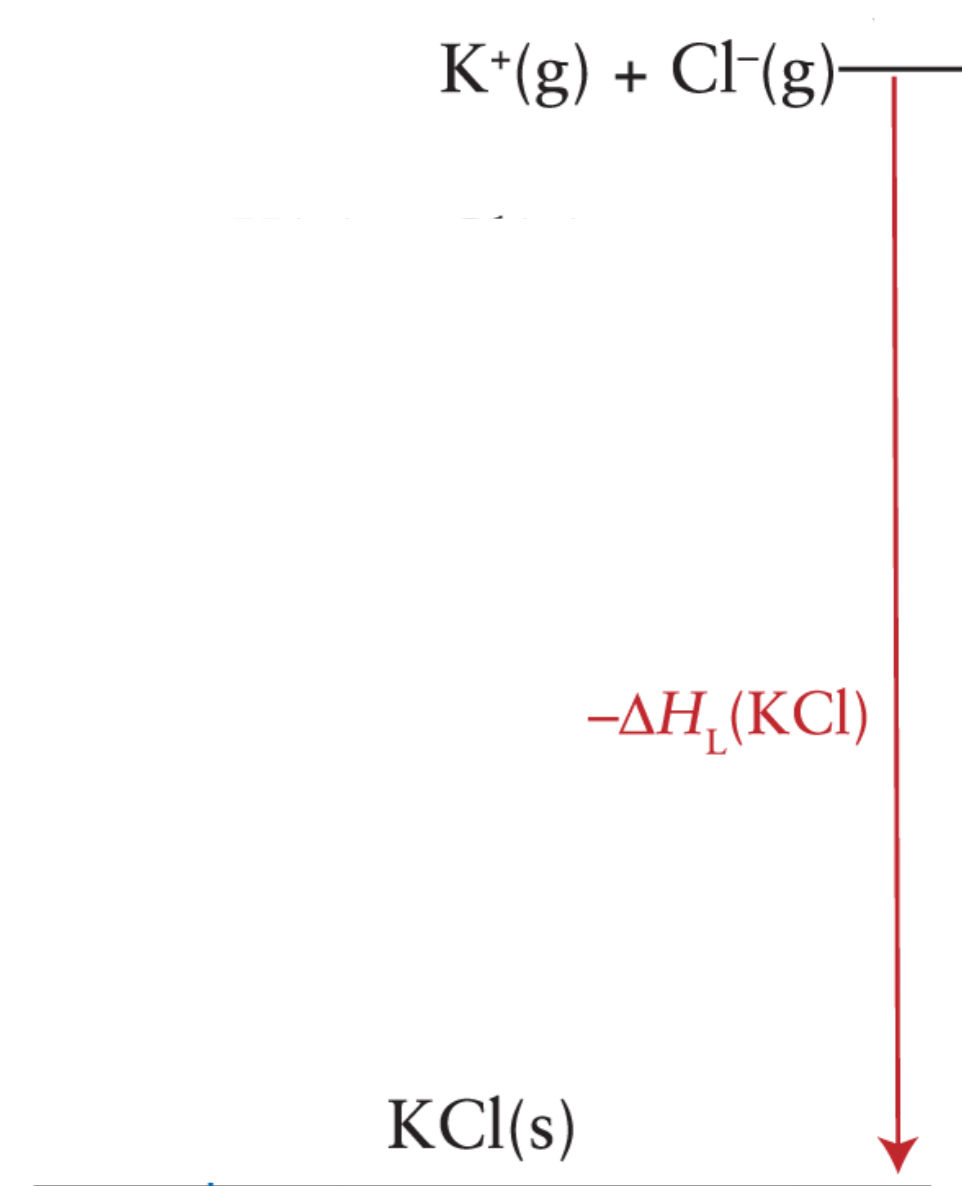
elektronaffiniteitsenthalpieën

$$E_{ea,Cl} = +349 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{f,KCl(s)}^{\circ} = -436.75 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Vormingsenthalpie van ionaire verbinding

Enthalpy, $\Delta H^{\circ}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$



voorbeeld 4E.1: oplossing

1) atomiseren van elementen tot gasvormige atomen*



2) ioniseren van de atomen#

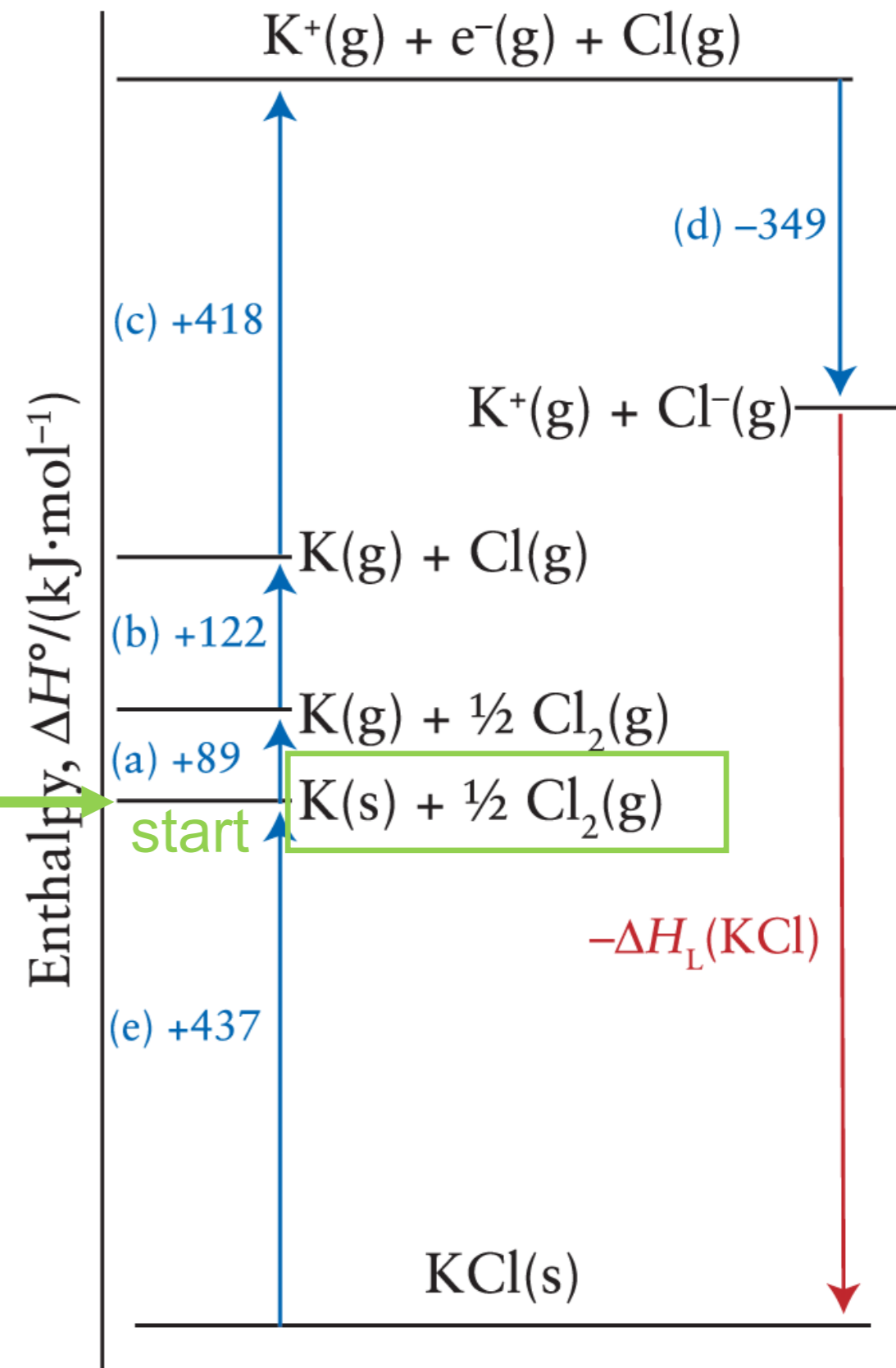
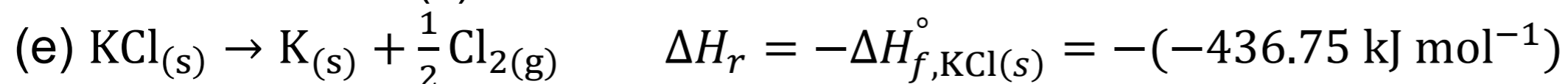


3) vormen van ionaire stof $\text{KCl}_{(s)}$



Elementen in hun standaardtoestand

4) ontbinden van $\text{KCl}_{(s)}$ tot elementen*



* waarden in Appendix 2A

waarden in Appendix 2D

voorbeeld 4E.1: oplossing

Born-Haber cyclus:

$$a + b + c + d + (-\Delta H_{L,KCl(s)}) + e = 0$$

$$\Delta H_{f,K(g)}^\circ + \Delta H_{f,Cl(g)}^\circ + \Delta H_{ion,1} + \Delta H_{eg} - \Delta H_{L,KCl(s)} + \Delta H_r = 0$$

Elementen in hun standaardtoestand

$$89.24 + 121.68 + 418 + (-349) - \Delta H_{L,KCl(s)} + 436.75 = 0$$

$$716.67 - \Delta H_{L,KCl(s)} = 0$$

$$\Delta H_{L,KCl(s)} = 716.67 \text{ kJ mol}^{-1}$$

