

ALGEMENE CHEMIE

Prof. dr. Isabel Van Driessche – Prof. dr. Klaartje De Buysser

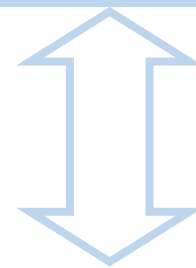
CHEMISCHE THERMODYNAMICA

Chemische thermodynamica

→ antwoord op essentiële vragen:

- *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 ??*

Chemische thermodynamica = studie van de energieveranderingen bij processen



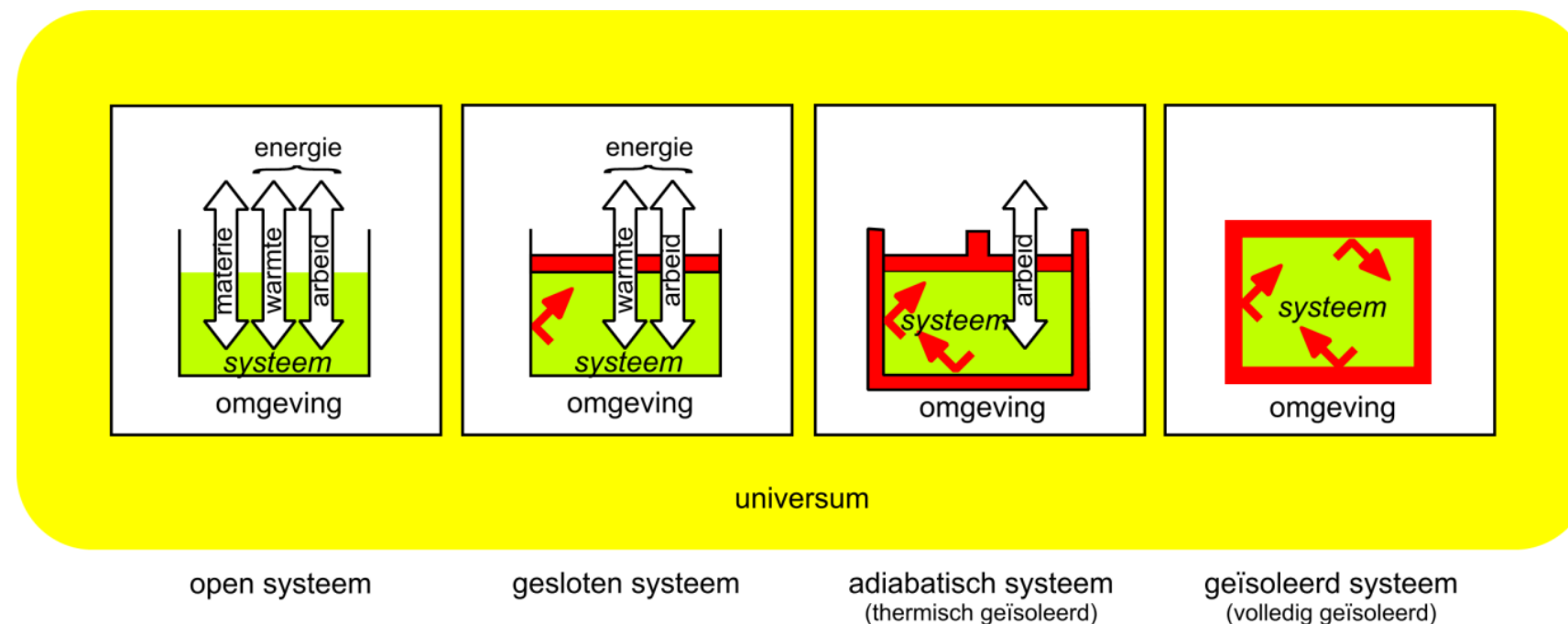
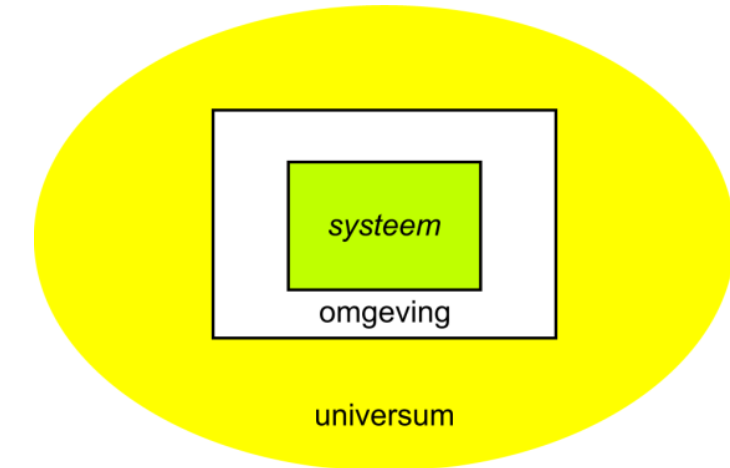
Chemische kinetica = studie van de snelheid van deze veranderingen

14.1 Terminologie

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* 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

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

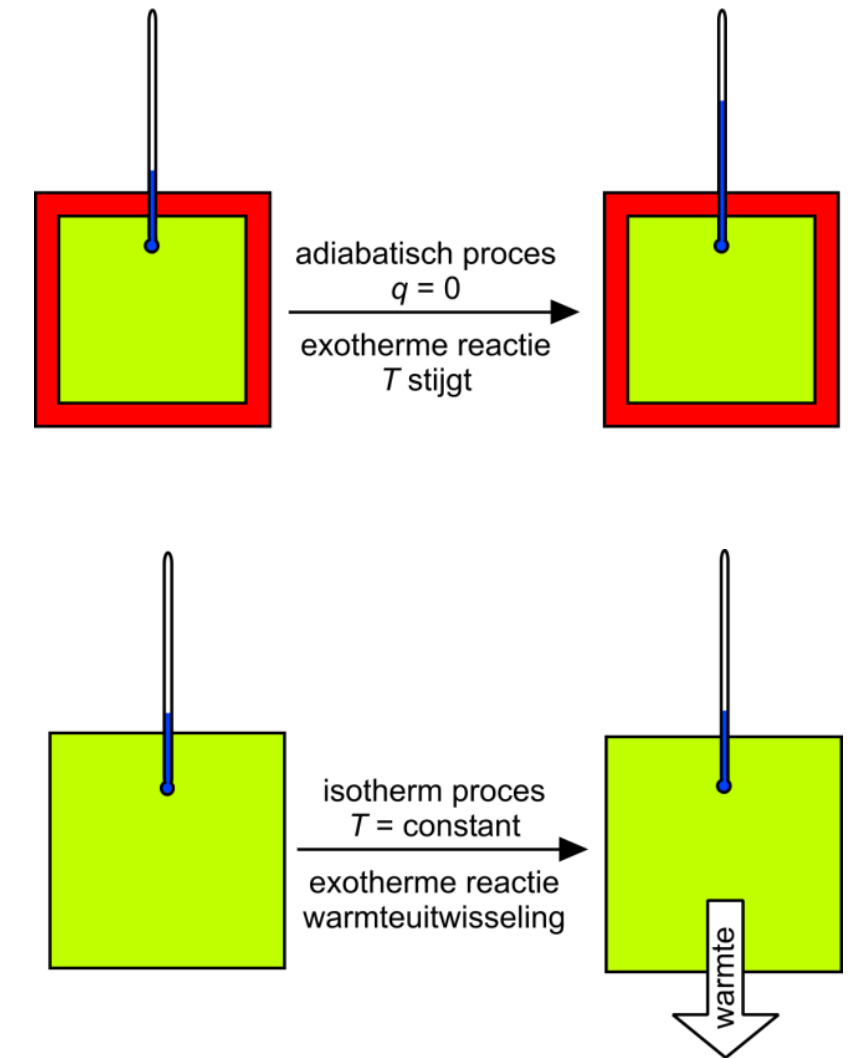
1° een *adiabatisch proces* → geen warmte-uitwisseling → ($q = 0$).

Als bijgevolg in het proces warmte ontwikkeld wordt, zal deze de kinetische energie van de moleculen binnenin het systeem opdrijven waardoor de temperatuur van het systeem stijgt
2° een *isotherm proces* → ($T = C^{te}$).

Als bijgevolg in het proces warmte ontwikkeld wordt, zal deze afgevoerd worden naar de omgeving (en viceversa) waardoor de temperatuur van het systeem constant blijft

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

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

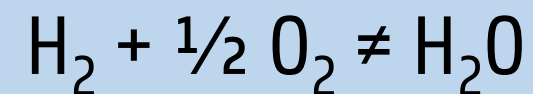


proces = de verandering in toestand van het systeem

Reactie = van toestand 1 naar toestand 2

De thermodynamische toestand van het systeem wordt bepaald door:

1° de *chemische identiteit*.



2° het *fysisch voorkomen* van de stof: $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \neq \text{H}_2\text{O}(\text{vl}) \neq \text{H}_2\text{O}(\text{v})$!

3° het *aantal mol* (n) van elke aanwezige component.

4° de *intensieve eigenschappen* zoals P en T .

Deze eigenschappen en grootheden definiëren een systeem eenduidig.

Bv. voor 2 monsters zuiver ***water*** in de vloeibare toestand, elk bestaande uit **1 mol** bij dezelfde P en T zijn alle eigenschappen dezelfde (volume, dichtheid, dampspanning, oppervlaktespanning, enz.).

De grootheden P , T (en V) zijn *toestandsfuncties*:

- bepalen de toestand van een bepaald systeem
- zijn onafhankelijk van de prehistorie van dat systeem.

Toestandsvergelijking = verband tussen de diverse toestandsfuncties van het systeem.

Bv. *toestandsvergelijking voor een ideaal gas*: $PV = nRT$

14.2 De thermodynamische standaardtoestand

Toestandsveranderingen?

→ vergelijking met een bij conventie vastgelegde standaardtoestand

(chemische) Standaardtoestand

- $P = 1 \text{ bar}$
- Hoeveelheid = 1 mol
- Temperatuur = $T = 298,15 \text{ K}$
- Activiteit = 1
 - molariteitschaal: $a=1$, $c^\circ = \underline{1 \text{ mol/L}}$, $\gamma=1$
 - molaliteitschaal: $a=1$, $m^\circ = \underline{1 \text{ mol/kg}}$, $\gamma=1$

wordt weergegeven door superscript $^\circ$

14.2 De thermodynamische standaardtoestand

Toestandsveranderingen?

→ vergelijking met een bij conventie vastgelegde standaardtoestand

Biologische Standaardtoestand

- $P = 1 \text{ bar}$
- Hoeveelheid = 1 mol
- Temperatuur = $T = 298,15 \text{ K}$
- Referentie concentraties = $c^\circ = \underline{1 \text{ mol/L}}$, $\gamma=1$
- Behalve voor $[\text{H}^+] = \underline{1 \times 10^{-7} \text{ mol/L}}$ pH 7
 - molaliteitschaal: $a=1$, $m^\circ = \underline{1 \text{ mol/kg}}$, $\gamma=1$

wordt weergegeven door superscript $^\circ$

14.3 De inwendige energie U

De inwendige energie U van een systeem is de som van alle vormen van energie binnen het systeem: alle vormen van kinetische en potentiële energie

Potentiële energie

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

Voorbeelden	Krachtveld	Waarneembaar bij
Ionen in een kristal	Elektrostatistische attractie	Vorming kristal $A^+ (g) + B^- (g) \rightarrow AB (v)$
Moleculen onderling	Intermoleculaire attractie	Expansie van gas vergt energie
Atomen in molecule	Covalente krachten	Vorming molecule uit atomen Bindingsenergie
Elektronen en kern in een atoom	Attractie / repulsie	Excitatie/ionisatie energie

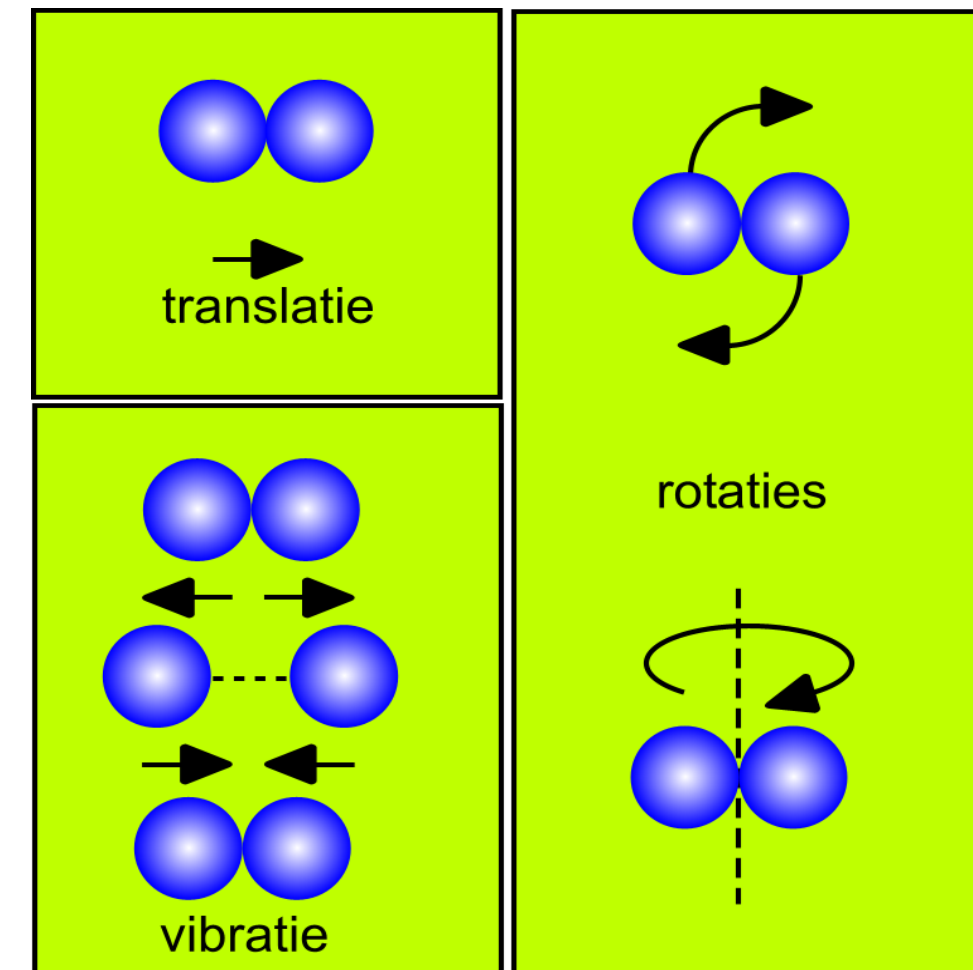
14.3 De inwendige energie U

Kinetische energie

bewegingen van molecule en de bijhorende *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, die de molecule uitmaken, 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)

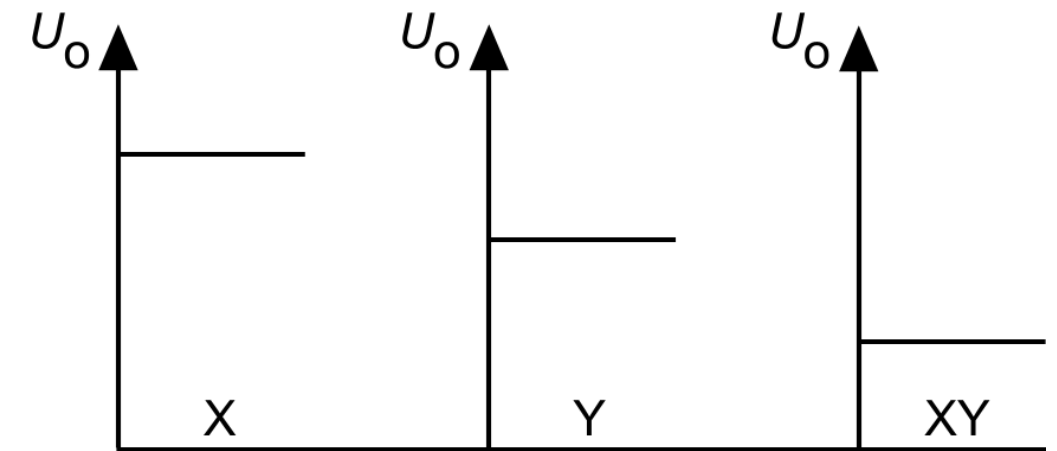


14.3 De inwendige energie U

De inwendige energie U van een systeem kan opgevat worden als de som van U_0 en U_{therm}

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-, rotatie-, vibratie- en elektronische energie

14.3 De inwendige energie U

De absolute waarde van U voor alle stoffen valt niet te berekenen omwille van complexiteit.

De inwendige energie U van een welbepaald systeem, bv. 3 mol $\text{H}_2\text{O}(\text{vl})$, is bij welbepaalde waarden van P en T echter welbepaald, m.a.w. ***de inwendige energie is een toestandsfunctie.*** 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. $\text{H}_2(\text{g}) + 0,5 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

een temperatuursverandering:

een verandering in fysisch voorkomen: $\text{H}_2\text{O}(\text{v}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{vl})$

$$\Delta U = U(\text{H}_2\text{O}) - U(\text{H}_2) - 0,5 U(\text{O}_2)$$

$$\Delta U = C_v \cdot \Delta T$$

$$\Delta U = U(\text{H}_2\text{O})_{\text{vl}} - U(\text{H}_2\text{O})_{\text{v}}$$

14.4 Eerste hoofdwet van de thermodynamica

Wet van behoud van energie

de totale energie van het universum is constant

energie kan niet geschapen noch vernietigd worden

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

of: $U_{univ} = U + U^{omg} = \text{cte}$ ($U = \text{energie v/h systeem}$)

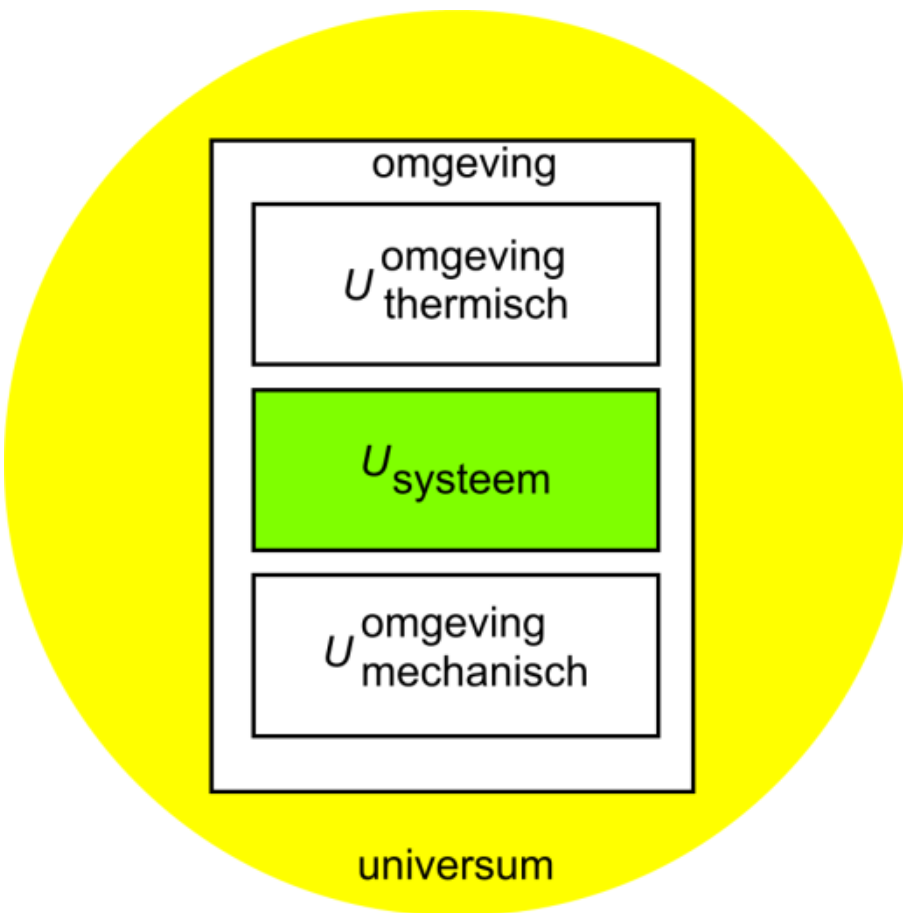
of: $\Delta U_{univ} = \Delta U + \Delta U^{omg} = 0$

Dus

energietoename v/h systeem = aan de energieafname van omgeving

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

14.4 Eerste hoofdwet van de thermodynamica



De omgeving kan opgedeeld worden in

- een thermisch en
- mechanisch reservoir,

zodat de *energie van de omgeving* ook als volgt kan geschreven worden

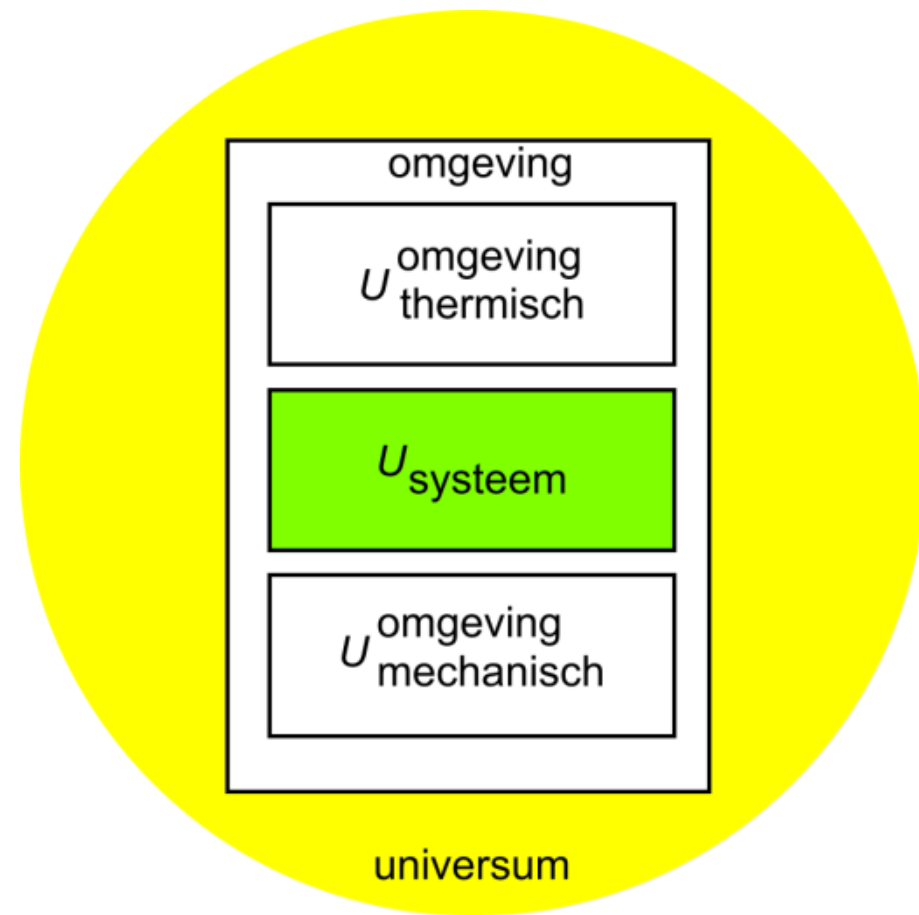
$$U^{\text{omgeving}} = U_{\text{thermisch}}^{\text{omgeving}} + U_{\text{mechanisch}}^{\text{omgeving}}$$

$$\Delta U^{\text{omgeving}} = \Delta U_{\text{thermisch}}^{\text{omgeving}} + \Delta U_{\text{mechanisch}}^{\text{omgeving}}$$

Bijgevolg geldt ook: “de toename van de inwendige energie van het systeem = de afname van de energie van de omgeving”

$$\Delta U = -\Delta U^{\text{omgeving}} = -\Delta U_{\text{thermisch}}^{\text{omgeving}} - \Delta U_{\text{mechanisch}}^{\text{omgeving}}$$

14.4 Eerste hoofdwet van de thermodynamica



$$\Delta U = -\Delta U^{\text{omgeving}} = -\Delta U_{\text{thermisch}}^{\text{omgeving}} - \Delta U_{\text{mechanisch}}^{\text{omgeving}}$$

Of van het systeem uit bekeken:

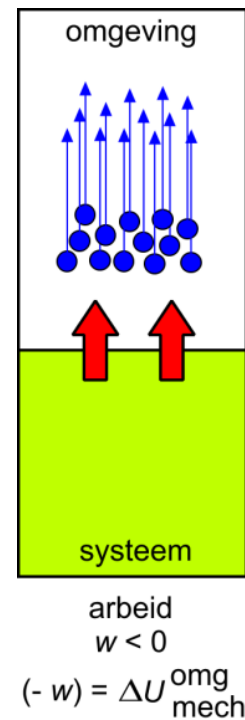
$$\Delta U = q + w$$

q = de warmte geleverd door de thermische omgeving aan het systeem

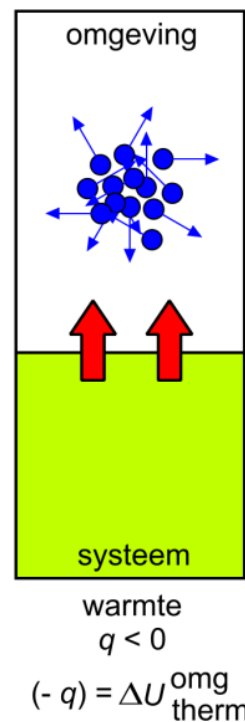
w = de arbeid uitgeoefend door de mechanische omgeving op het systeem

14.4 Eerste hoofdwet van de thermodynamica

In moleculaire termen:



Arbeid (w) = transfer van energie (van de omgeving naar het systeem of omgekeerd) waarbij in de omgeving de beweging van deeltjes, atomen of moleculen op een uniforme manier verandert



Warmte (q) = transfer van energie (van de omgeving naar het systeem, of omgekeerd) waarbij in de omgeving de beweging van deeltjes op een chaotische of wanordelijke manier verandert.

14.4 Eerste hoofdwet van de thermodynamica

$$\Delta U = q + w$$

De toename in inwendige energie, ΔU , kan het systeem gebruiken

- hetzij om de thermische energie van de eigen moleculen te verhogen,
- hetzij om de potentiële energie te verhogen (bv. via chemische omzetting tussen moleculen, enz.).

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

14.4 Eerste hoofdwet van de thermodynamica

De mechanische arbeid w ($= -\Delta U^{omg}$) uitgeoefend door de omgeving op het systeem kan bovendien opgedeeld worden in twee vormen:

$$W = W_{pV} + W_{nuttig}$$

W_{pV} = *druk-volume-arbeid uitgeoefend door de mechanische omgeving op het systeem*: $W_{pV} = \Delta(P_{omg} V_{omg}) = -\Delta U_{omg \text{ mech } 1}$

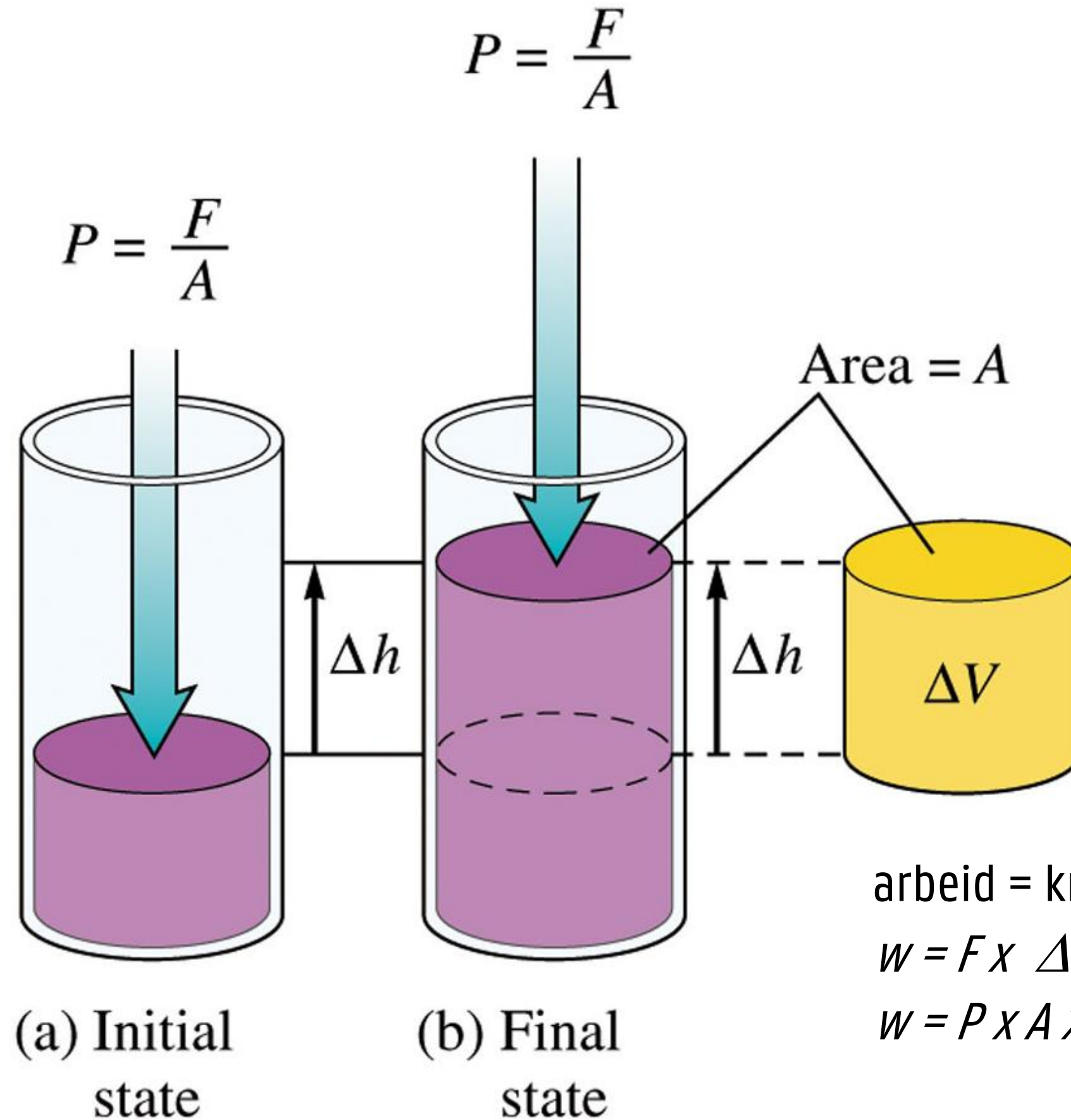
W_{nuttig} = *de energie geleverd door de mechanische omgeving aan het systeem op alle andere manieren*, $= -\Delta U_{omg \text{ mech } 2}$

bv. elektrische energie : wanneer t.g.v. van een chemische omzetting in een galvanisch element (het systeem) het ene redox-halfsysteem elektronen levert aan het andere redox-halfsysteem over een uitwendige keten (de omgeving), dan levert omgekeerd het systeem **"nuttige arbeid"** ($-W_{nuttig}$) aan de omgeving

Dus: van het systeem uit bekeken:

$$\Delta U = q + W_{pV} + W_{nuttig}$$

14.4 Eerste hoofdwet van de thermodynamica



arbeid = kracht over een afstand

$$w = F \times \Delta h$$

$$w = P \times A \times \Delta h = P \times \Delta V$$

14.4 Eerste hoofdwet van de thermodynamica

Druk-volume-arbeid (expansie-arbeid): w_{pV}

De meeste scheikundige processen worden uitgevoerd bij constante omgevingsdruk ($P_{omg} = C^{te}$), zodat in dat geval:

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

Daar: $\Delta V_{omg} = -\Delta V$ *(waar V = volume van het systeem)*

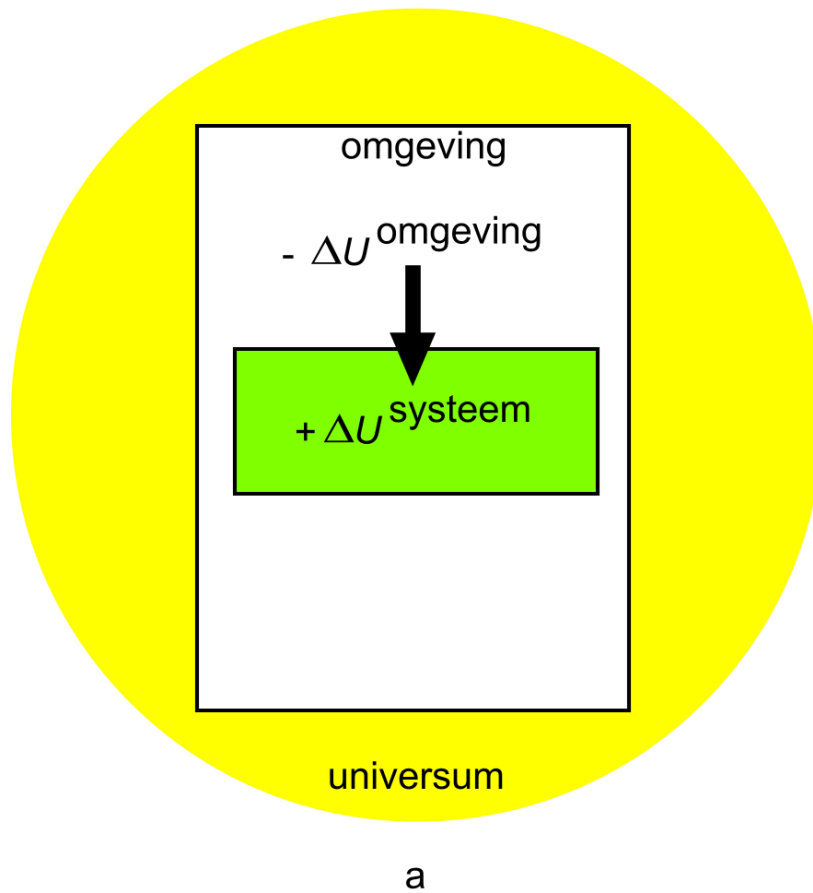
zodat: $P_{omg} \Delta V_{omg} = -P_{omg} \Delta V$

en: $w = -P_{omg} \Delta V + w_{nuttig}$

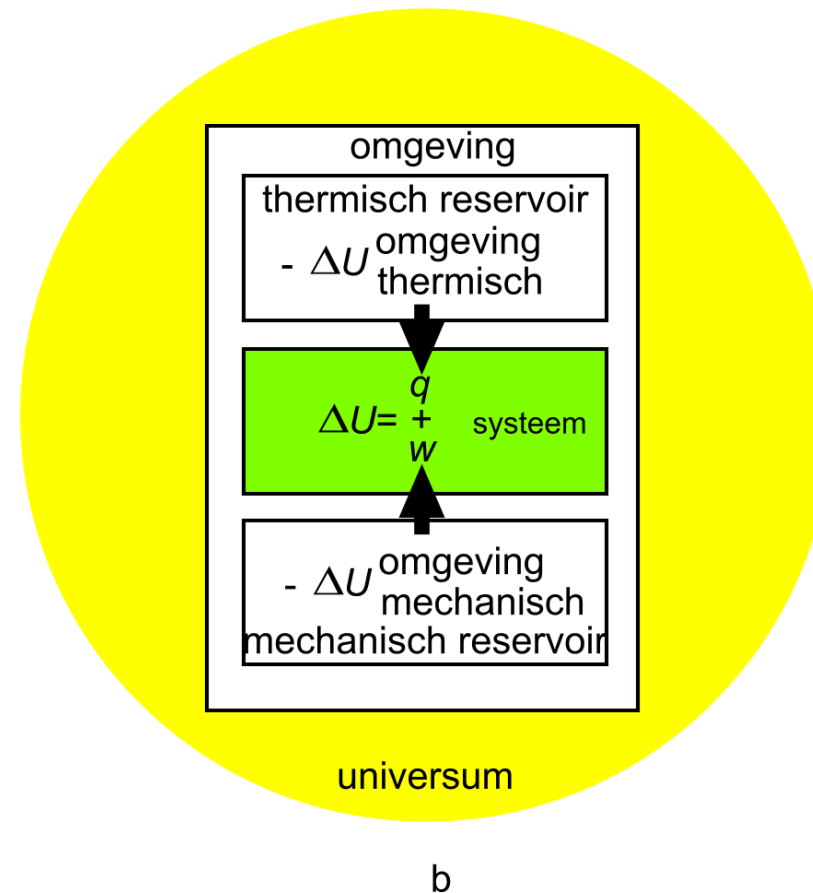
of $\Delta U = q_p + w = q_p - P_{omg} \Delta V + w_{nuttig}$

14.4 Eerste hoofdwet van de thermodynamica

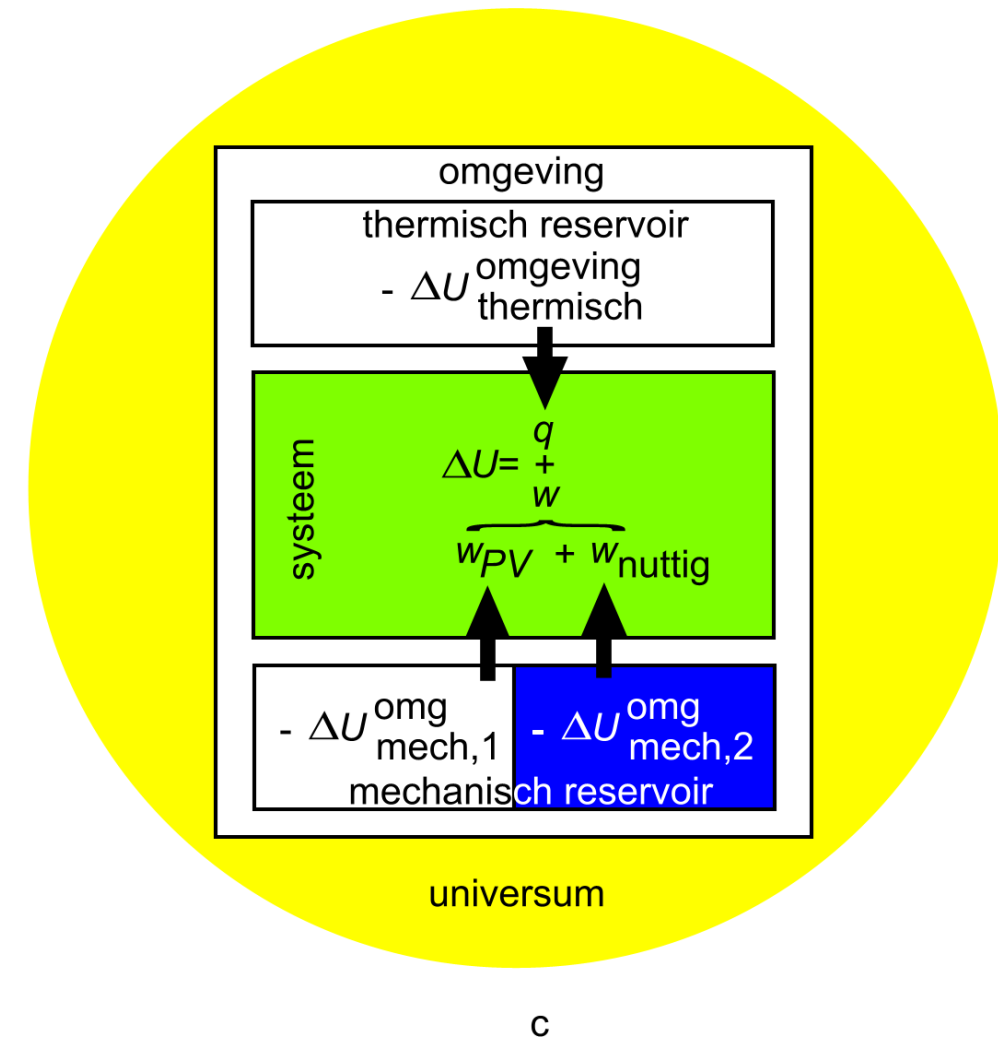
Samengevat:



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



$$\Delta U = q + w$$



$$\Delta U = q + w_{PV} + w_{\text{nuttig}}$$

14.4 Eerste hoofdwet van de thermodynamica

Besluit:

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

- in het algemeen:

$$\Delta U = U_B - U_A = q + w$$

- in het bijzonder, in een:

° geïsoleerd systeem ($q = 0, w = 0$)

$$\Delta U = q + w = 0 + 0 = 0$$

° adiabatisch proces ($q = 0$)

$$\Delta U = w = w_{pV} + w_{nuttig}$$

° isotherm proces ($T = C^{te}$)

$$\Delta U = q + w = q + w_{pV} + w_{nuttig}$$

° isobaar proces ($P = C^{te}$)

$$\Delta U = q_p + w = q_p - P_{omg} \Delta V + w_{nuttig}$$

14.5 Reversibele en irreversibele processen – Maximale arbeid

Een *reversibel of omkeerbaar verlopend proces*

is een proces waarbij *het systeem in elke stap quasi in evenwicht is met zijn omgeving*. De drijvende kracht van het proces is dus op elk ogenblik slechts van een infinitesimaal kleine waarde groter dan de tegengestelde kracht.

Voorbeeld: een evenwichtsmengsel van N_2 , H_2 en NH_3 in een vat:



reagerende en reactieproducten in dynamisch evenwicht met elkaar.

Cfr principe van Le Chatelier kleine druktoename van buitenaf zal de reactie lichtjes naar rechts verschuiven (en viceversa)

- kleine temperatuursverhoging zal de reactie ietwat naar links doen opgaan (en viceversa),

- m.a.w. een kleine verandering in de omgeving kan de richting van de reactie wijzigen.

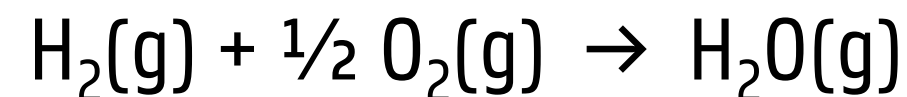
14.5 Reversibele en irreversibele processen – Maximale arbeid

Een *irreversibel of spontaan verlopend proces*

verloopt *niet in evenwichtsvoorwaarden*, zodat een kleine verandering in de omgeving het proces niet kan omkeren

Voorbeeld:

Plaatsen we in een vat een equivalente hoeveelheid $\text{H}_2(\text{g})$ en $\text{O}_2(\text{g})$ en gebruiken we een korte vlam of platina als katalysator, dan ontstaat een geweldige explosie als gevolg van de vorming van $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$:



Nota:

Eenzelfde proces (bv. van een welbepaalde begintoestand A naar een welbepaalde eindtoestand B,) kan evenwel verlopen op verschillende manieren, gaande van volkomen irreversibel naar volkomen reversibel.

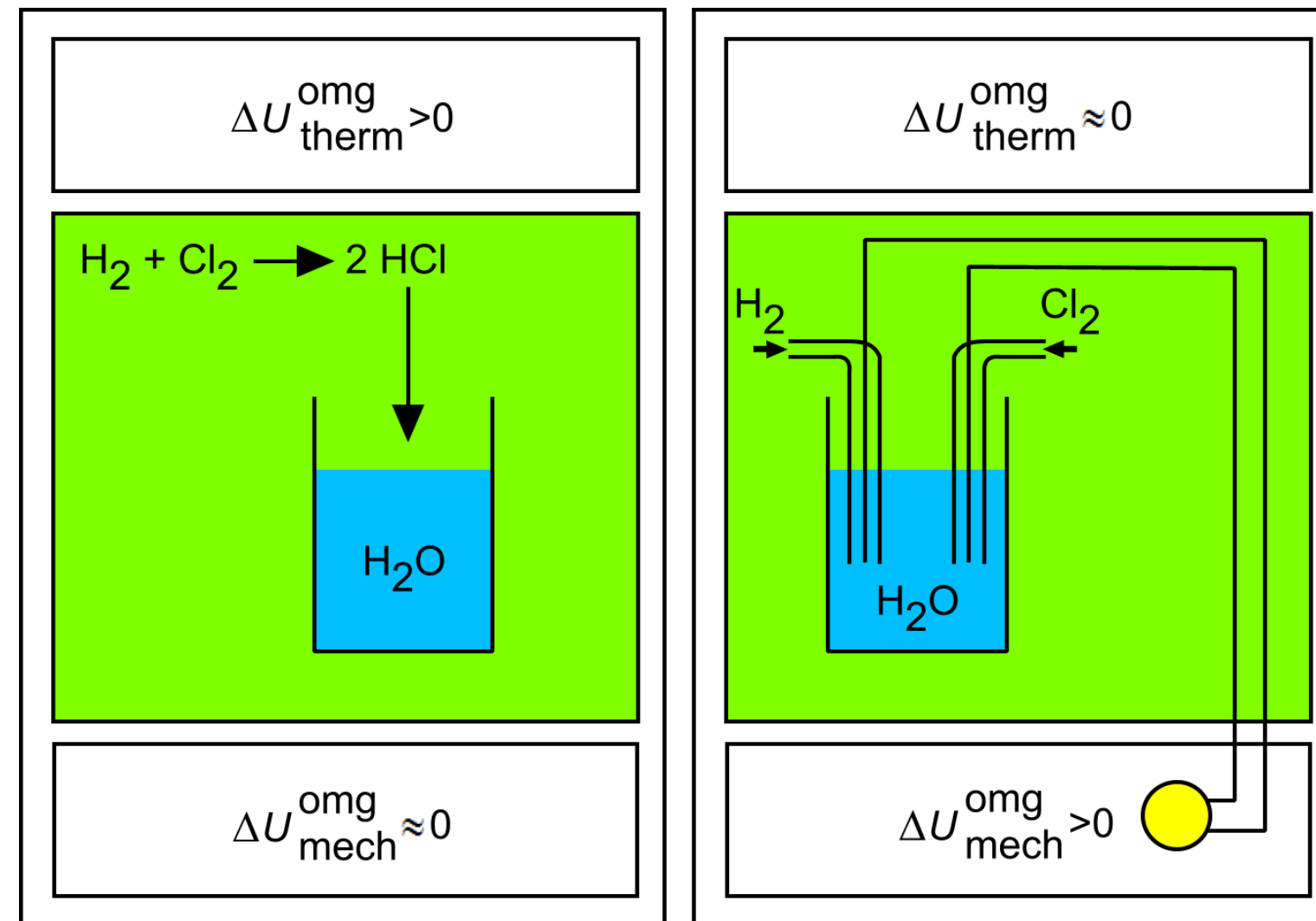
14.5 Reversibele en irreversibele processen – Maximale arbeid

Voorbeeld: de omzetting bij $T = C^{\text{te}}$ van:



a) in een irreversibel proces

b) in een reversibel proces



a

b

Vooral warmte naar omgeving

er wordt elektrische arbeid geleverd

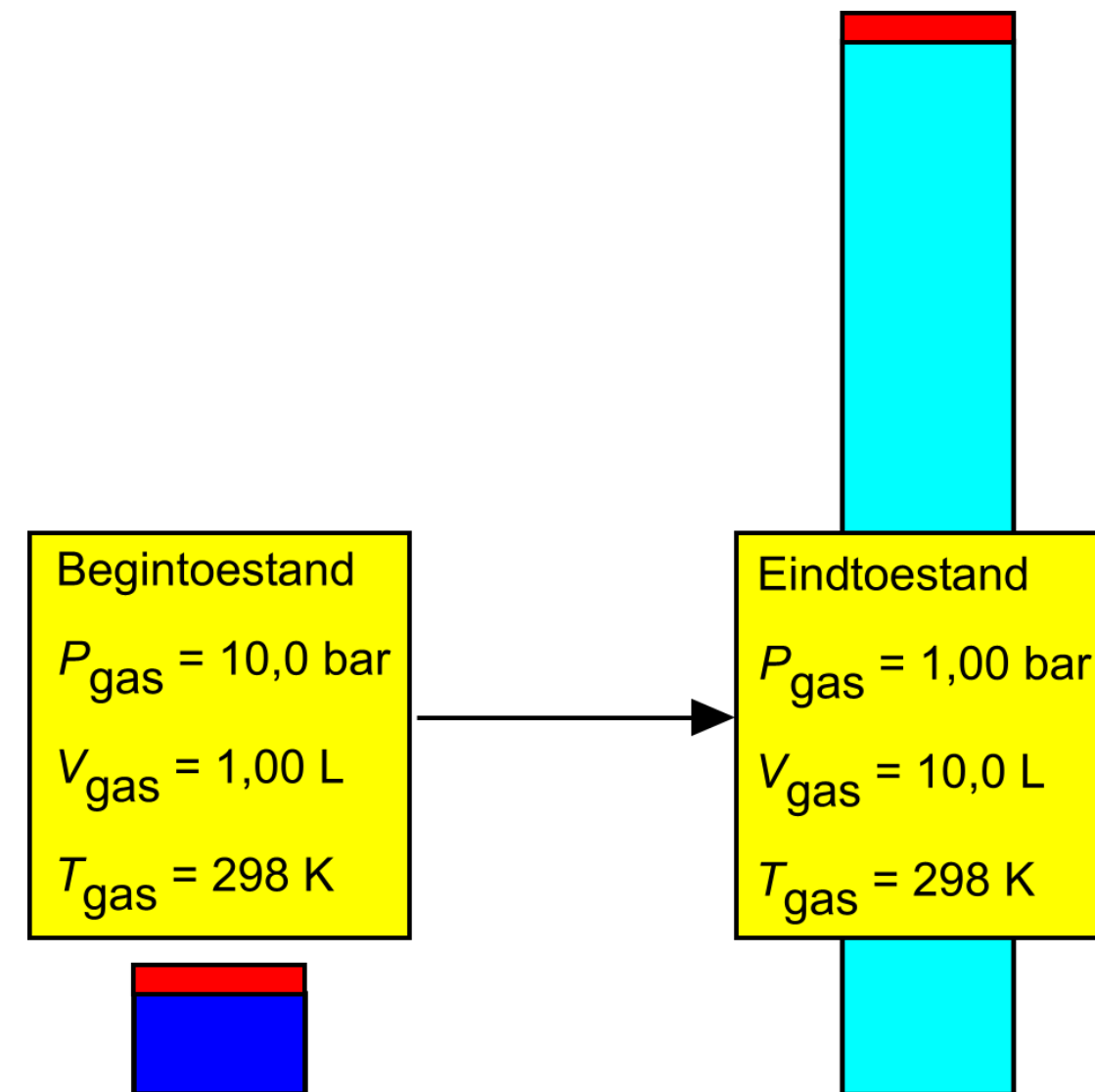
14.5 Reversibele en irreversibele processen – Maximale arbeid

Arbeid en Maximale arbeid

Voor een zelfde proces is de door het systeem geleverde arbeid ($-w$) maximaal als het proces verloopt in reversibele omstandigheden

Voorbeeld:

de isotherme expansie van een ideaal gas,



1^o manier: expansie in vacuüm: irreversibel proces

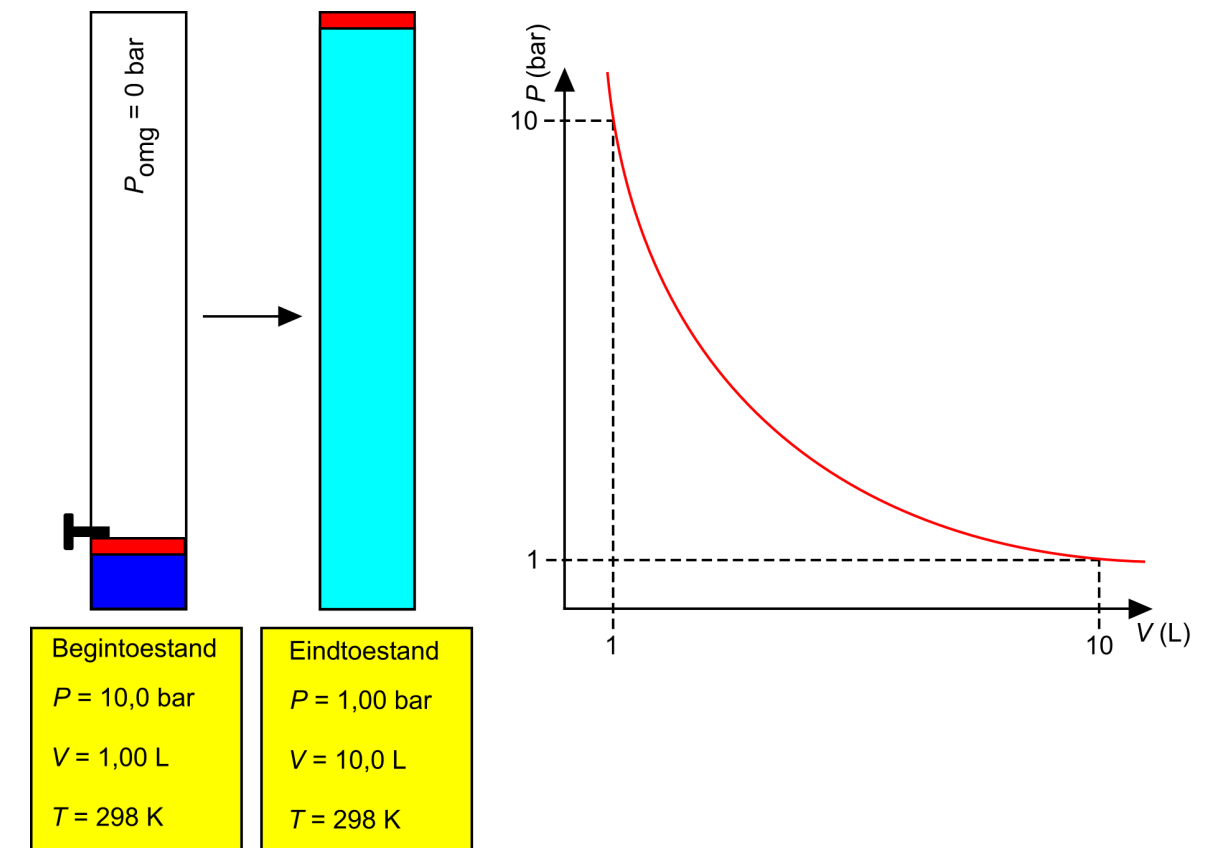
$$(-W) = P_{omg} \cdot \int dV$$

$$(-W) = P_{omg} \cdot (V_2 - V_1)$$

$$(-W) = P_{omg} \cdot \Delta V$$

$$(-W) = (0,0 \text{ bar})(9 \text{ L})$$

$$(-W) = 0,0 \text{ L.bar} = 0,0 \text{ J}$$



2^o manier: expansie tegen constante omgevingsdruk

$$(-W) = \int P_{omg} \cdot dV$$

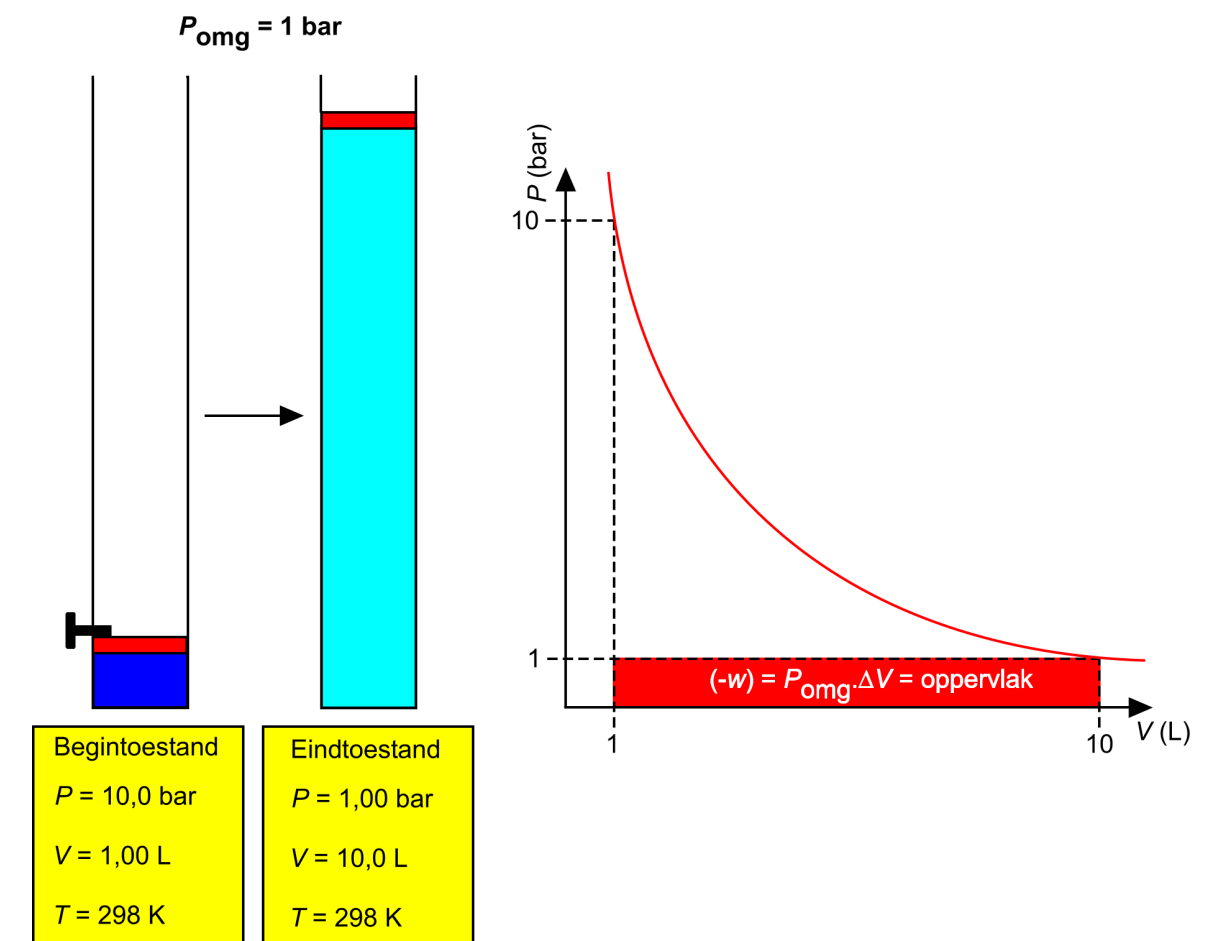
$$(-W) = P_{omg} \cdot \int dV$$

$$(-W) = P_{omg} \cdot (V_2 - V_1)$$

$$(-W) = P_{omg} \cdot \Delta V$$

$$(-W) = (1,0 \text{ bar})(9 \text{ L})$$

$$(-W) = 9,0 \text{ L.bar} = 900 \text{ J}$$



3^o manier: expansie tegen een omgeving waarvan de druk op elk ogenblik slechts een infinite-simale waarde kleiner is dan de eigen gasdruk : reversibel proces

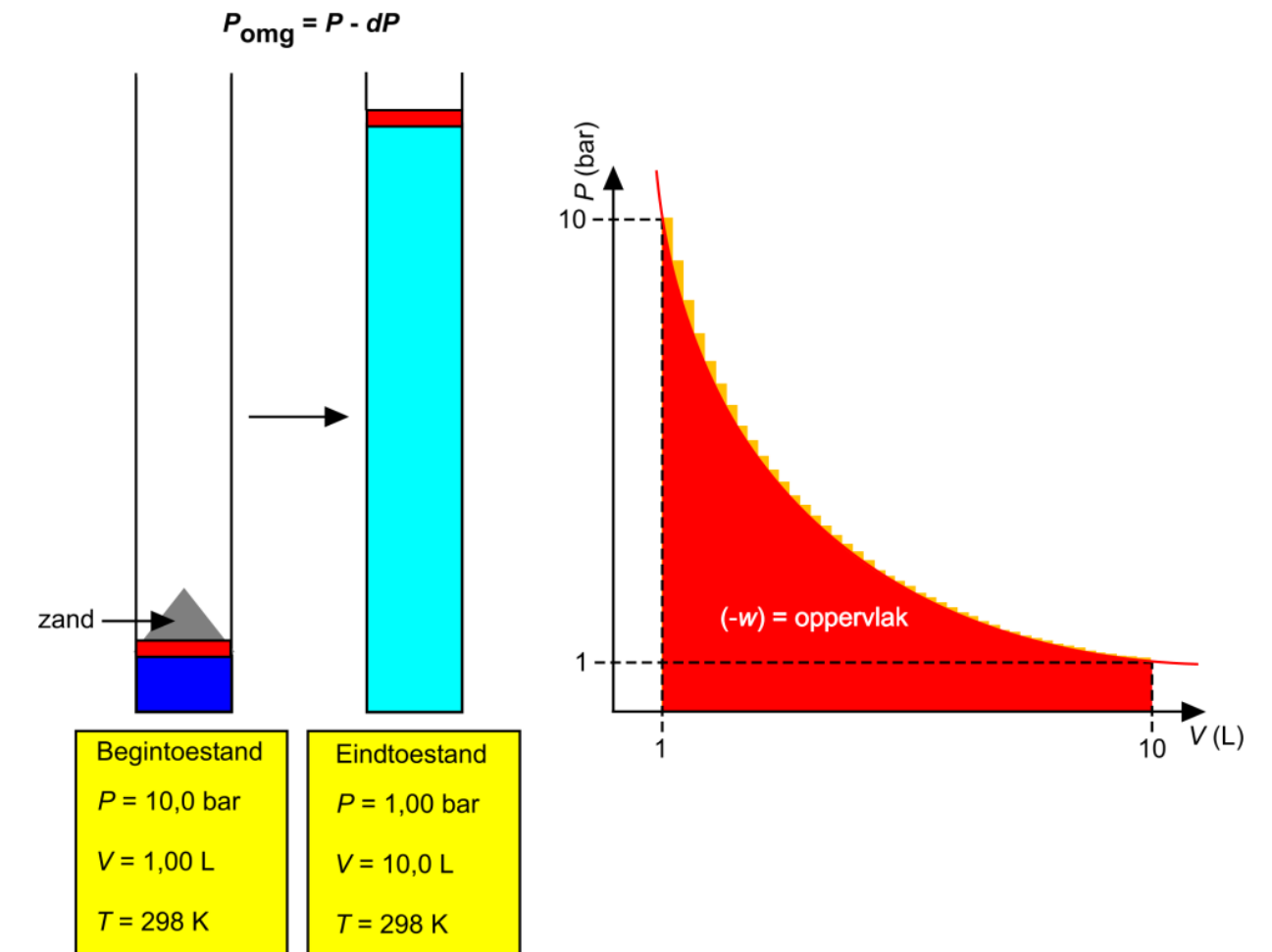
$$(-w) = \int_1^{10} P_{\text{omg}} \cdot dV$$

$$(-w) = \int_1^{10} P \cdot dV$$

$$(-w) = \int_1^{10} \frac{nRT}{V} \cdot dV$$

$$(-w) = nRT \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$(-w) = (PV) \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} = (10,0 \text{ L} \cdot \text{bar}) \cdot \ln \frac{10}{1} = 23 \text{ L} \cdot \text{bar} = 2300 \text{ J}$$



14.5 Reversibele en irreversibele processen – Maximale arbeid

Uit deze voorbeelden kan afgeleid worden dat de door het systeem geleverde arbeid $(-w)$ maximaal is in reversibele voorwaarden.

Dit geldt ook voor chemische processen, waar naast druk-volume arbeid ook andere (nuttige) arbeid $(-w_{\text{nuttig}})$ door het systeem aan de omgeving kan geleverd worden, dat deze nuttige arbeid maximaal is als het proces verloopt in reversibele voorwaarden:

$$(-w_{\text{nuttig}}^{\text{rev}}) = (-w_{\text{nuttig}}^{\text{max}}).$$

14.6 De enthalpie (symbool H)

Uit
$$\Delta U = q + w = q + w_{pV} + w_{\text{nuttig}}$$

volgt dat bij een proces waarbij alleen druk-volume-arbeid geleverd wordt ($w_{\text{nuttig}} = 0$),

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

De meeste omzettingen gebeuren bij echter const. omgevingsdruk (bvb. open aan de atmosfeer, waarbij het volume van het systeem verandert, dan is

→ *de toename in inwendige energie (ΔU) niet gelijk is aan de toegevoegde warmte (q).*

Inderdaad, indien het systeem door inname van een grotere volume daarbij de omgeving achteruitduwt ($w_{pV} = -$) dan is de feitelijke toename in inwendige energie kleiner dan de toegevoegde warmte ($\Delta U < q$).

In een dergelijk geval kunnen we echter de toegevoegde warmte in verband brengen met een *andere thermodynamische grootheid, nl. de enthalpie*

14.6 De enthalpie (symbool H)

De enthalpie wordt gedefinieerd als.

$$H = U + PV$$

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

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

Bij een toestandsverandering geldt voor de verandering in enthalpie

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

Aangezien.
$$\Delta U = q + w_{PV} + w_{nuttig} = q - P_{omg} \cdot \Delta V + w_{nuttig}$$

volgt dat:
$$\Delta H = q - P_{omg} \cdot \Delta V + w_{nuttig} + P \cdot \Delta V + V \cdot \Delta P$$

Als het systeem in mechanisch evenwicht is met de omgeving ($P_{omg} = P$) herleidt vorige betrekking zich tot:

$$\Delta H = q + w_{nuttig} + V \cdot \Delta P$$

14.6 De enthalpie (symbool H)

Bijgevolg,

- als het proces verloopt bij constante druk ($P = C^{te}$) en
- naast PV - arbeid ook andere arbeid geleverd wordt ($w_{nuttig} \neq 0$)

$$\Delta H = q_p + w_{nuttig} \quad (P = C^{te})$$

- als naast PV - arbeid géén andere arbeid geleverd wordt ($w_{nuttig} = 0$)

$$\Delta H = q_p \quad (P = C^{te})(w_{nuttig} = 0)$$

→ **Betekenis** van de enthalpie:

- *in het algemeen* is de **enthalpietoename** van het systeem gelijk aan:

$$\Delta H = q_p + w_{nuttig} \quad \text{of de } \textit{som van}$$

1°) de door de omgeving aan het systeem **geleverde warmte**

2°) de **geleverde 'nuttige' arbeid**

(*'nuttige arbeid' = w_{nuttig} = alle arbeid behalve druk-volume arbeid*)

14.6 De enthalpie (symbool H)

- bij een *irreversibel verlopend proces* ($w_{\text{nuttig}} = 0$, geen nuttige arbeid) is de *enthalpietoename* bijgevolg gelijk aan de *door de omgeving geleverde warmte*:

$$\Delta H = q_p$$

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

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

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



$$P \cdot \Delta V = \Delta n \cdot RT = -0,5 RT$$

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

14.6 De enthalpie (symbool H)

Relatie *enthalpie-inwendige energie*

$$\Delta H \Leftrightarrow \Delta U$$

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

Relatie *enthalpieverandering* en *experimentele grootheden*

- algemeen:

$$\Delta H = q_p + w_{\text{nuttig}} \quad (P = C^{\text{te}})$$

- in afwezigheid van nuttige arbeid:

$$\Delta H = q_p \quad (P = C^{\text{te}}, w_{\text{nuttig}} = 0)$$

- voor scheikundige processen:

$$\Delta H = \Delta_f H_{\text{reactieproducten}} - \Delta_f H_{\text{reagerende producten}} = q_p$$

$$(P = C^{\text{te}}, T = C^{\text{te}})$$

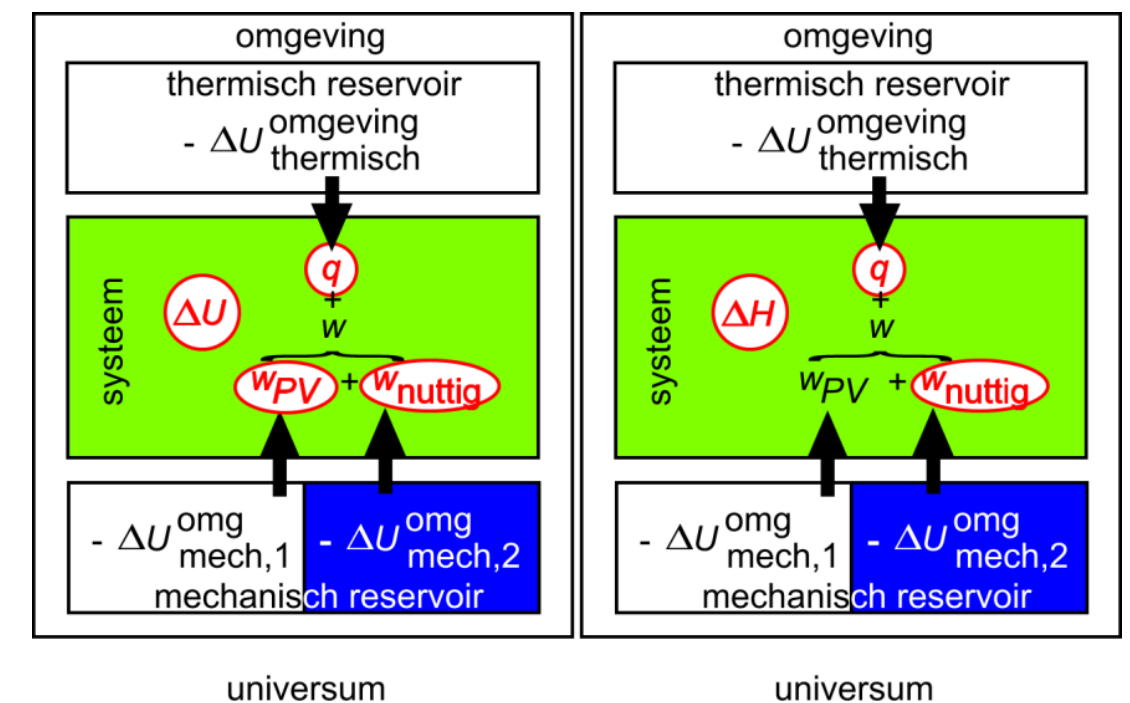
- voor verandering in fysisch voorkomen (vl $\rightarrow$ v $\rightarrow$ g):

$$\Delta H_{\text{smelt}} = q_p \quad \text{en} \quad \Delta H_{\text{verd}} = q_p$$

- bij temperatuursverandering:

$$\Delta H = q_p = n C_p dT \quad (P = C^{\text{te}})$$

waar C_p = de molaire warmtecapaciteit bij constante druk (zie vroeger)



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 bar wordt in totaal 483,6 kJ warmte vrijgesteld.

Wat is bij die temperatuur ΔH en ΔU voor de vorming van 1 mol water?

Antwoord



Per 2 mol water gevormd geldt:

$$q_p = \Delta H = -483,6 \text{ kJ}$$

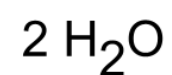
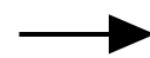
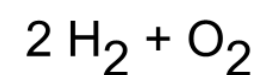
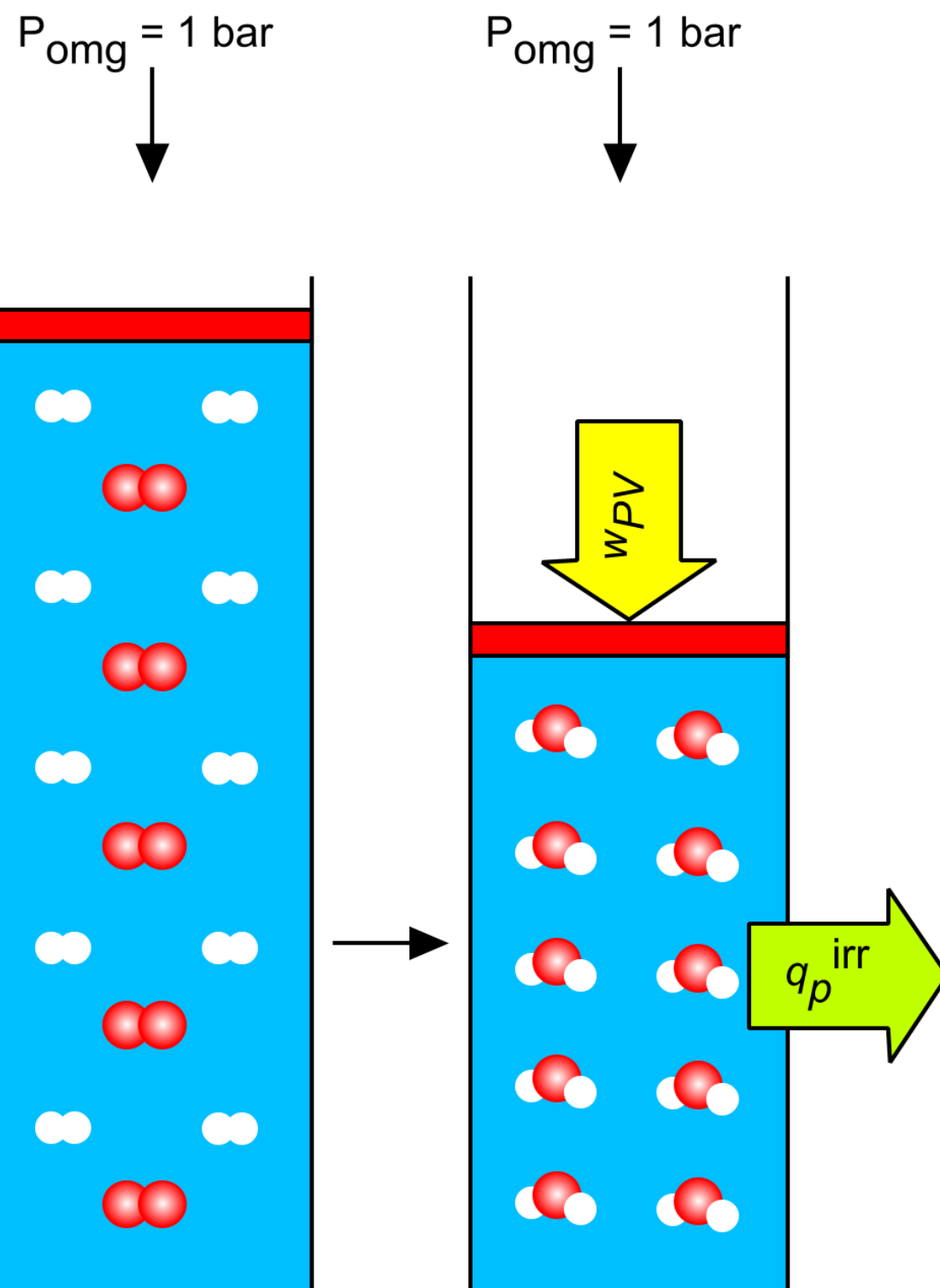
$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V = \Delta U + \Delta n.RT \quad \text{met } \Delta n = 2 - (2+1) = -1$$

$$\Delta U = \Delta H - \Delta n.RT = (-483.600 \text{ J}) - (-1\text{mol})(8,314)(373 \text{ K}) = -480.500 \text{ J}$$

Voor 1 mol:

$$q_p = \Delta H = -241,8 \text{ kJ}$$

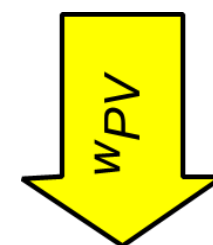
$$\Delta U = -240,25 \text{ kJ}$$



$$\Delta H = -483,6 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = -480,5 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = q + w$$



3,1 kJ arbeid door de omgeving aan het systeem geleverd door de compressie



483,6 kJ warmte afgestaan aan de omgeving

- 480,5 kJ afname inwendige energie
- 3,1 kJ omzetting arbeid nr warmte

14.7 De spontaneïteit van chemische processen - Entropie

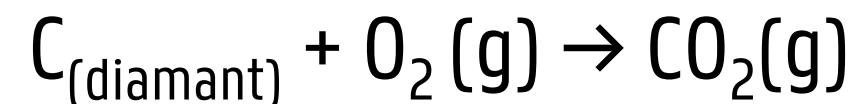
een spontaan proces is een proces dat vanzelf kàn doorgaan.

Let wel: *spontaan* $\neq$ *onmiddellijk*!

- sommige reacties zijn én spontaan én uiterst snel



- andere reacties zijn spontaan én uiterst traag!



Zo zou diamant zich aan de luchtzuurstof, thermodynamisch gezien, "spontaan" moeten omzetten tot CO₂. Kinetisch gezien is de reactie echter zo traag dat ze niet doorgaat

Spontaan wil dus alleen zeggen dat de reactie kàn doorgaan, heeft dus niets te maken met de tijd!!!

14.7 De spontaneïteit van chemische processen - Entropie

Wat bepaalt de spontaneïteit van een reactie ???

Is dat het streven naar een minimum in inwendige energie ?? of enthalpie ?? of wat ??

Vaststellingen:

- Veel spontane reacties zijn sterk exotherm.
- Andere spontane reacties zijn dat echter niet.

Bv. het oplossen van keukenzout in water is een endotherm proces dat toch spontaan doorgaat.

→ De afname in inwendige energie of enthalpie kan dus niet de enige factor zijn die de spontaneïteit van een proces bepaalt.

→ Er is dus nood aan een nieuwe thermodynamische functie om de spontaneïteit te voorspellen

14.7 De spontaneïteit van chemische processen - Entropie

Voorbeeld 1: De isotherme expansie van een ideaal gas in vacuüm

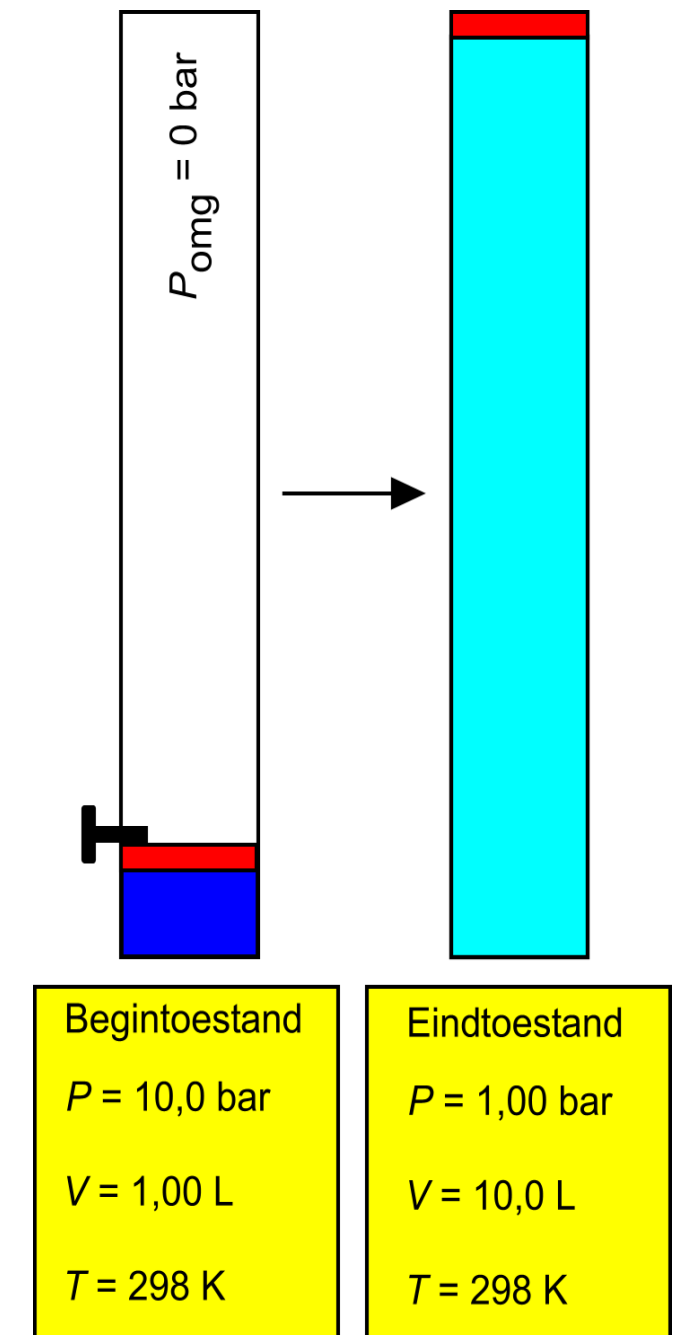
een proces waarbij de begin- en eindtoestand over dezelfde inwendige energie en enthalpie beschikken ($\Delta U = 0$, $\Delta H = 0$):

Aangezien $T = \text{cte}$ is $\Delta U = 0$

Aangezien $P_{\text{omg}} = 0$ is $(-W) = P_{\text{omg}} \cdot \Delta V = 0$

Dus volgt uit $\Delta U = q + w$ dat $q = 0$

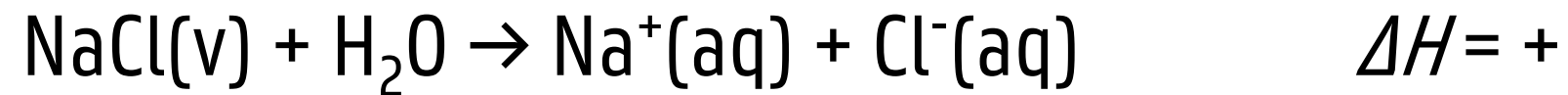
Niettegenstaande dat de energie van het systeem in de begin- en eindtoestand dezelfde is, is er toch een spontaan proces



De spontaneïteit van dit proces kan geassocieerd worden met een **toename in vrijheid van beweging van de moleculen** van het systeem (hetzelfde aantal moleculen beschikt over een grotere ruimte om in te bewegen), of anders gezegd met een **toename in wanorde van het systeem**

14.7 De spontaneïteit van chemische processen - Entropie

Voorbeeld 2: het spontaan oplossen van keukenzout in water



→ eindtoestand wordt gekenmerkt door een hogere energietoestand dan de begintoestand

→ het proces is dus energetisch gezien ongunstig,

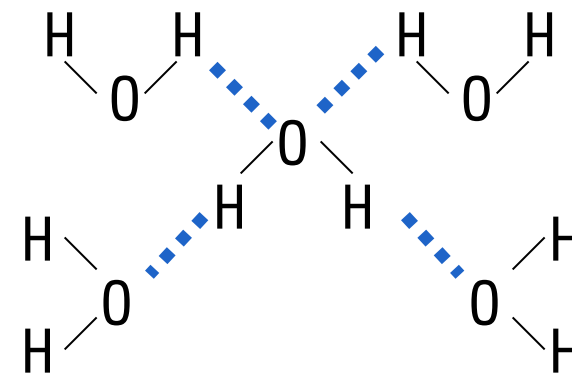
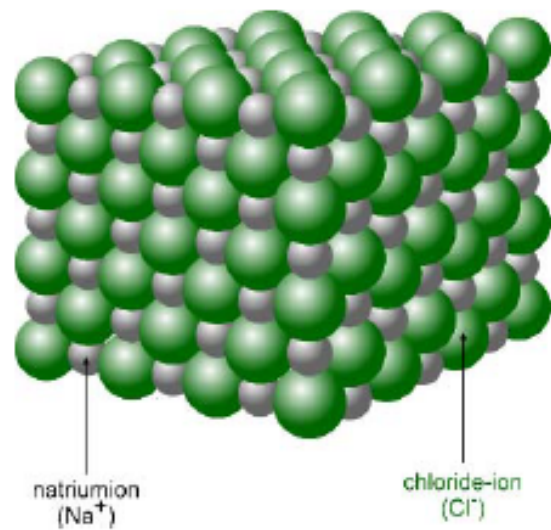
→ toch gaat het oplossen spontaan door.

→ oorzaak van spontaneïteit te zoeken in een toename van wanorde.

14.7 De spontaneiteit van chemische processen - Entropie

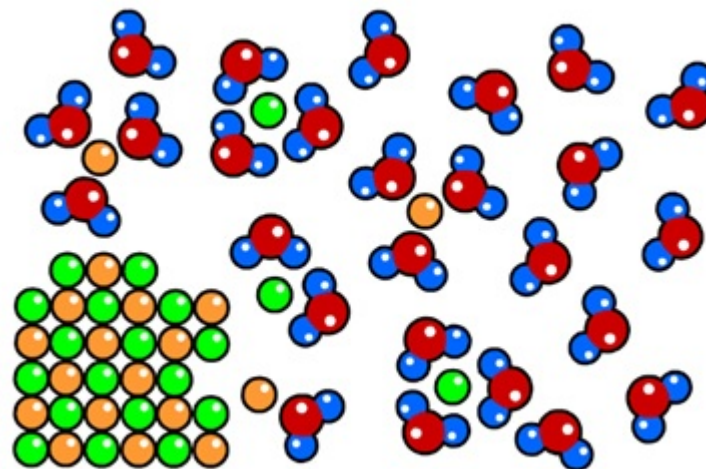
Begintoestand is gekenmerkt door *relatieve orde*.

- het oplosmiddel gescheiden van het op te lossen zout,
- binnenin het NaCl kristal de Na^+ en Cl^- ionen op welbepaalde roosterpunten,
- de watermoleculen v/h oplosmiddel min of meer via H-bruggen gestructureerd



eindtoestand: is veel *wanordelijker*.

- de Na^+ en Cl^- ionen bewegen zich ordeloos tussen de watermoleculen.



14.7 De spontaneïteit van chemische processen - Entropie

Besluit uit beide voorbeelden:

een toename in wanorde zal de spontaneïteit van een proces bevorderen.

De *thermodynamische grootte* die een maat is voor deze moleculaire wanorde noemt men ***de entropie***, symbool S .

Entropie (S) is eveneens een toestandsfunctie,

zodat bij verandering in toestand de entropie-verandering, ΔS , alleen bepaald wordt door de begintoestand(A) en de eindtoestand(B) en dus onafhankelijk is van de gevolgde weg:

$$\Delta S = S_B - S_A$$

14.8 Moleculaire interpretatie van de entropie

Volgens Ludwig *Boltzmann* (1844-1906) houdt *entropie* verband met "*het aantal microscopisch verschillende manieren waarop een macroscopisch welbepaalde situatie kan bekomen worden*".

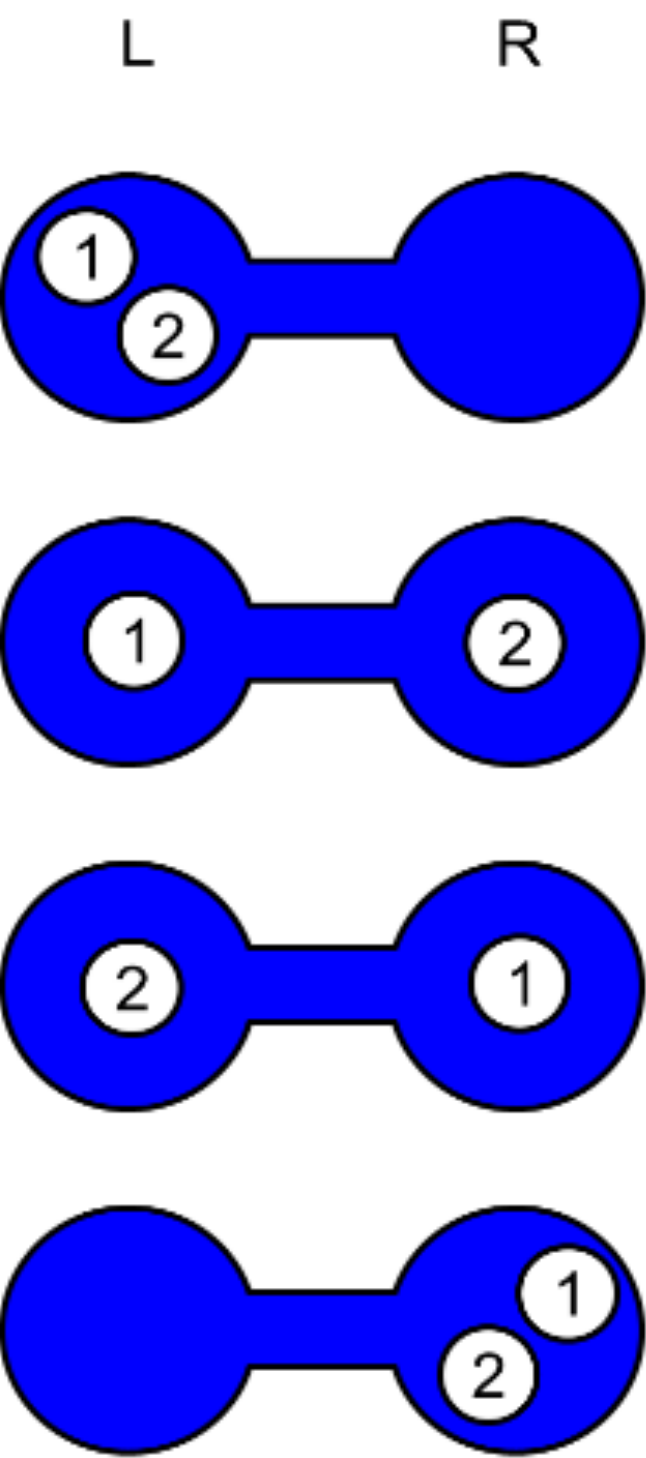
Stellen we W = het aantal microscopisch equivalente manieren om een macroscopische situatie voor te stellen (of W = waarschijnlijkheid van voorkomen), dan geldt

$$S = k \ln W$$

$$k = \text{Boltzmann-constante} = \frac{R_{\text{(gasconstante)}}}{N_A_{\text{(getal van Avogadro)}}} = 1,380552 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$$

Een willekeurige (random, wanordelijke) verdeling is statistisch gezien meer waarschijnlijk dan een ordelijke

14.8 Moleculaire interpretatie van de entropie

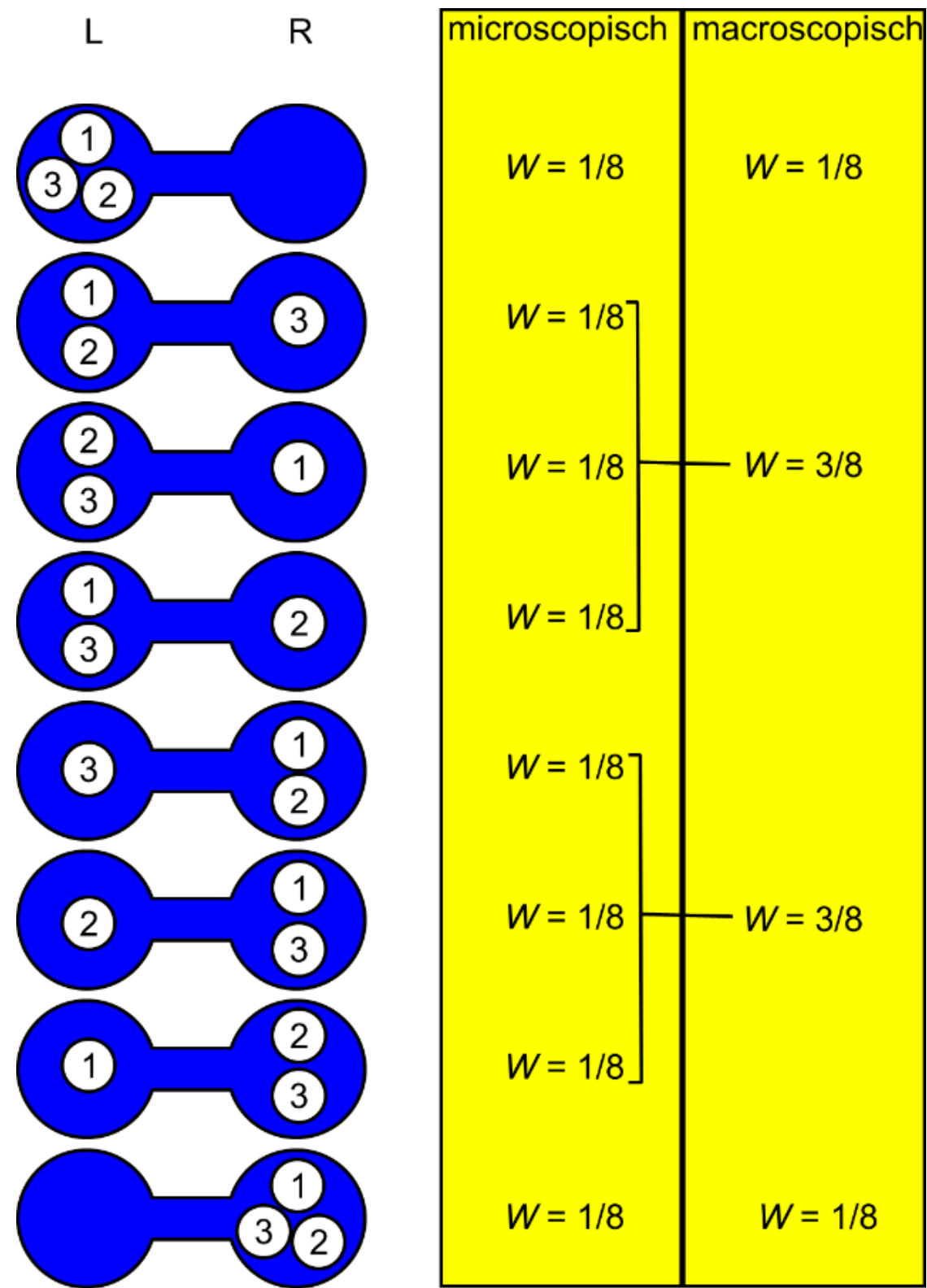


microscopisch	macroscopisch
$W = 1/4$	$W = 1/4$
$W = 1/4$	$W = 1/2$
$W = 1/4$	
$W = 1/4$	$W = 1/4$

Microscopisch =
4 mogelijkheden
met identieke waarschijnlijkheid

Macroscopisch =
3 situaties
met verschillende waarschijnlijkheid

14.8 Moleculaire interpretatie van de entropie



Microscopisch =
8 mogelijkheden
met identieke waarschijnlijkheid

Macroscopisch =
4 situaties
met verschillende waarschijnlijkheid

Voor 6 moleculen over 2 vaten herleidt deze waarschijnlijkheid voor alle moleculen in 1 vat zich reeds tot :

$$\frac{1}{2^6} = \frac{1}{64}$$

voor 1 mol deeltjes ($= 6 \times 10^{23}$) is deze kans voor alle moleculen in 1 vat onvoorstelbaar klein geworden:

$$\frac{1}{2^{6 \cdot 10^{23}}}$$

m.a.w. praktisch gezien niet bestaanbaar

Of omgekeerd de meest wanordelijke verdeling, m.a.w. de deeltjes verdeeld over beide vaten, is de meest waarschijnlijke

14.9 Entropie berekenen – Tweede hoofdwet van de thermodynamica

1 De entropieverandering van de omgeving, ΔS_{omg}

Uit vorige voorbeelden zouden we op eerste zicht kunnen verwachten dat *elk systeem steeds streeft naar een grotere wanorde of een maximale entropie ??*

Dit is echter niet het geval.

Bij bv. -1°C :

	vloeibaar water	$\xrightarrow{\text{vriest spontaan uit tot}}$	ijs
alhoewel:	hogere wanorde	$\longrightarrow$	grotere orde

Of ΔS daalt !!!

→ Er moet dus een **bijkomende factor** zijn om het spontaan uitvriezen van vloeibaar water bij -1°C te verklaren.

14.9 Entropie berekenen – Tweede hoofdwet van de thermodynamica

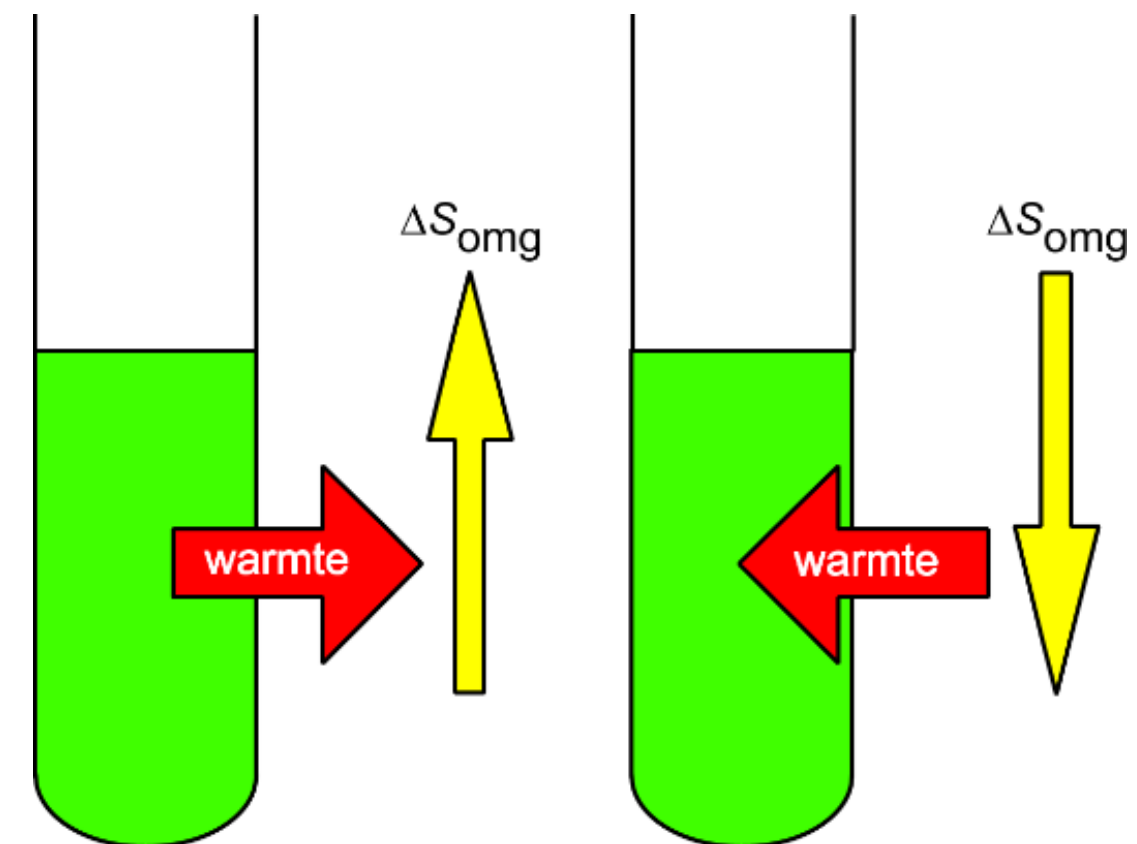
1 De entropieverandering van de omgeving, ΔS_{omg}

Deze *bijkomende factor* is de *verandering van de entropie* (of wanorde) *van de omgeving*.

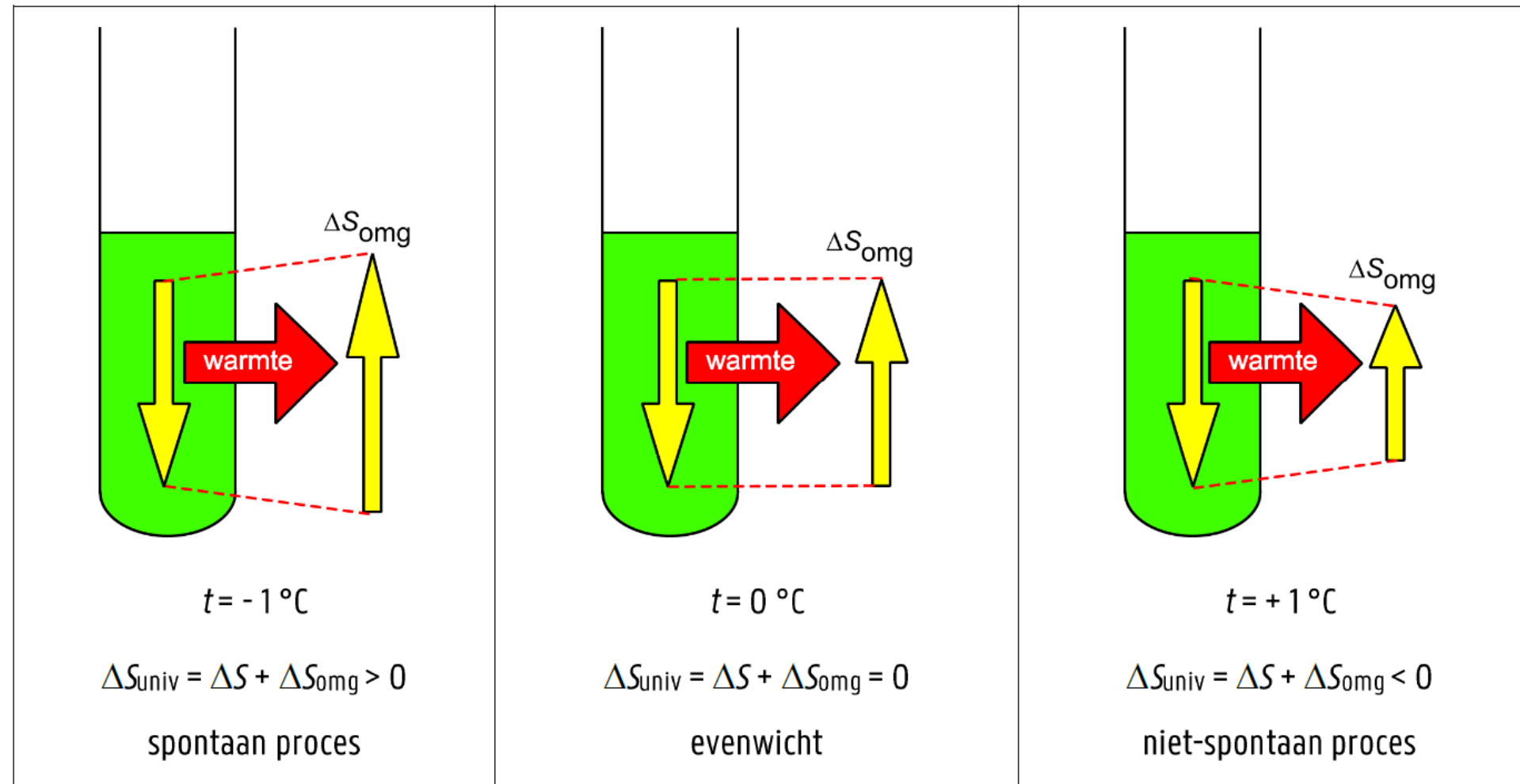
In het geval van het uitvriezen van water wordt de kristallisatiewarmte afgegeven aan de omgeving. Deze warmte veroorzaakt een toename van de thermische beweging van de moleculen uit de omgeving, waardoor de wanorde of de entropie van de omgeving groter wordt.

Bij het bevriezen van het ijs **daalt** de entropie van het systeem $\Delta S = -$

Maar de entropie van de omgeving **neemt toe!** $\Delta S_{\text{omg}} = +$



Besluit voor het uitvriezen van water: $\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S + \Delta S_{\text{omg}}$



Algemeen besluit: *de omzetting is spontaan als*

- de toename in wanorde van de omgeving $>$ dan de afname in wanorde van het systeem,
- of als er een globale toename in wanorde is, m.a.w. als *er een toename van de entropie van het universum* is

Nota: de entropieverandering van de omgeving, ΔS_{omg} : te meten ??

- hoe groter de warmte afgegeven aan de omgeving,
- des te groter de toename in de thermische beweging in de omgeving
- des te groter de toename in wanorde of de entropie van de omgeving:

$$\Delta S_{\text{omg}} \sim q_{\text{omg}}$$

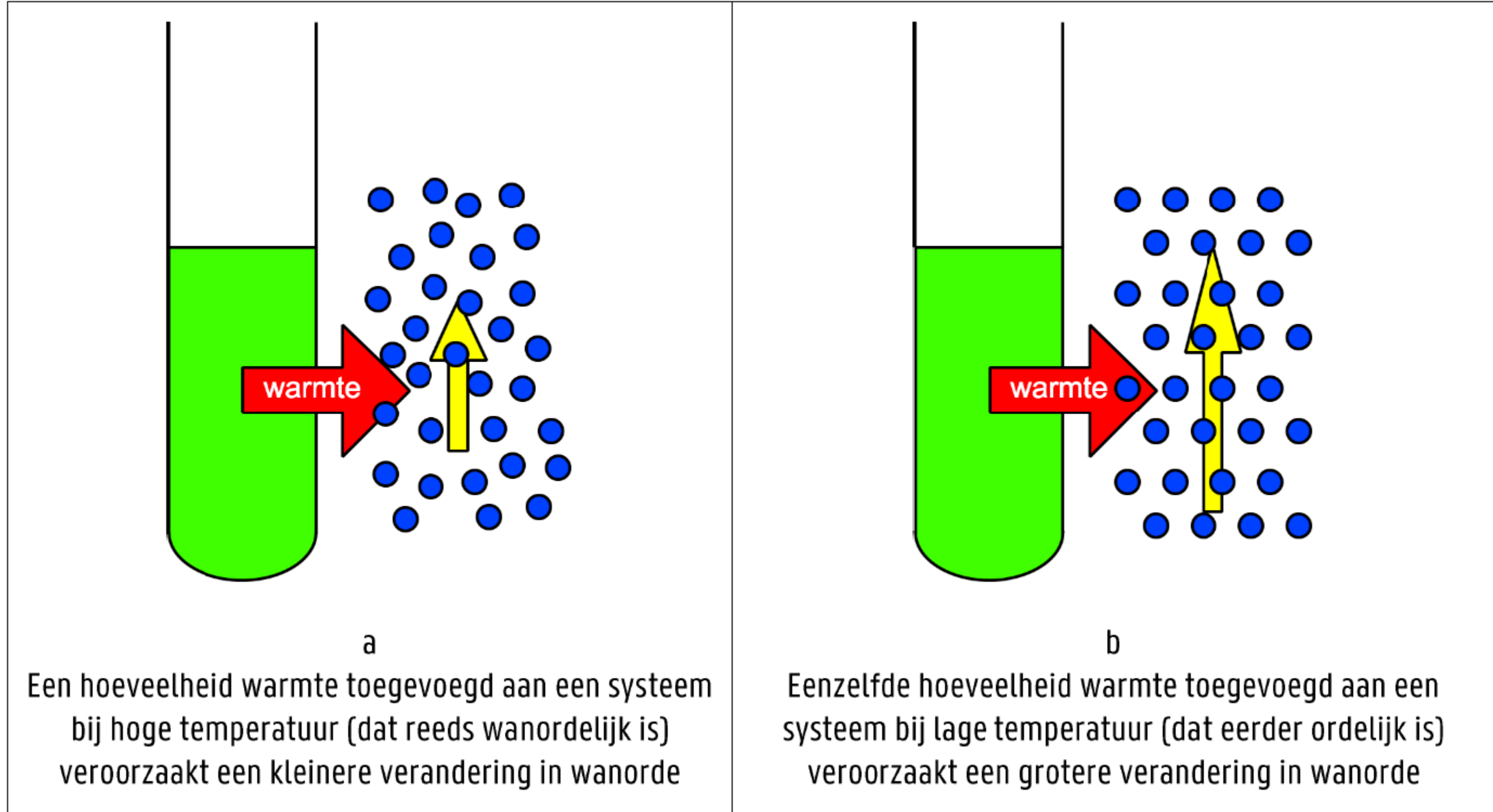
- hoe hoger T_{omg} is,
- des te hoger de wanorde van de omgeving reeds is en
- des te kleiner de *relatieve verandering* in wanorde zal zijn, teweggebracht door een zelfde hoeveelheid warmte.

Besluit: voor de entropieverandering van de omgeving kan aangetoond worden:

$$\Delta S_{\text{omg}} = \frac{q_{\text{omg}}}{T_{\text{omg}}}$$

14.9 Entropie berekenen – Tweede hoofdwet van de thermodynamica

1 De entropieverandering van de omgeving, ΔS_{omg}



Wanneer een proces plaats grijpt bij constante druk ($P = P^{\text{te}}$)
in een systeem dat in thermisch evenwicht is met de omgeving (d.w.z. $T = T_{\text{omg}}$)
met een enthalpieverandering ΔH ,
dan is de warmte opgenomen door de omgeving = de warmte afgegeven door het systeem:

$$q_{\text{omg}} = -q = -\Delta H$$

Bijgevolg is dan de entropieverandering van de omgeving:

$$\Delta S_{\text{omg}} = -\frac{\Delta H}{T_{\text{omg}}}$$

Voorbeeld: bij het uitkristalliseren van vloeibaar water bij 0°C in een open vat bij 1
atmosfeer bedraagt $\Delta H = -6,00 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (exotherm) en is de entropieverandering
van de omgeving

$$\Delta S_{\text{omg}} = -\frac{\Delta H}{T_{\text{omg}}} = \frac{-(-6,00 \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}})}{273 \text{ K}} = +22,0 \frac{\text{J}}{\text{mol.K}}$$

14.9 Entropie berekenen – Tweede hoofdwet van de thermodynamica

2 De entropieverandering van het systeem, ΔS

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S + \Delta S_{\text{omg}}$$

We hebben dus informatie nodig over zowel ΔS_{omg} als ΔS . Hoe ΔS berekenen?

Via isotherme expansie van een ideaal gas!

$$(-W) = P_{\text{omg}} \cdot \Delta V = q$$

Onder reversibele omstandigheden $q_{\text{rev}} = (-W) = n \times R \times T \times \ln \frac{V_2}{V_1}$ of voor 1 mol $(-W) = R \times T \times \ln \frac{V_2}{V_1}$

De moleculaire interpretatie van de entropie laat toe het verband te leggen tussen volume en entropie. Hoe meer volume hoe meer wanorde en hoe groter de entropie

$$S = k \times \ln W = k \times \ln V = \frac{R}{N_A} \times \ln V$$

14.9 Entropie berekenen – Tweede hoofdwet van de thermodynamica

2 De entropieverandering van het systeem, ΔS

voor expansie $S_1 = k \times \ln W_1 = k \times \ln V_1 = \frac{R}{N_A} \times \ln V_1$ voor 1 gasmolecule

voor expansie $S_1 = k \times \ln W_1 = k \times \ln V_1 = R \times \ln V_1$ voor 1 mol gas

na expansie $S_2 = k \times \ln W_2 = k \times \ln V_2 = \frac{R}{N_A} \times \ln V_2$ voor 1 gasmolecule

na expansie $S_2 = k \times \ln W_2 = k \times \ln V_2 = R \times \ln V_2$ voor 1 mol gas

$$\Delta S = S_2 - S_1 = R \times \ln V_2 - R \times \ln V_1 = R \times \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \longleftrightarrow \quad q_{rev} = (-w) = R \times T \times \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$$

Voor een isotherm, reversibel proces

14.9 Entropie berekenen – Tweede hoofdwet van de thermodynamica

2 De entropieverandering van het systeem, ΔS

Voor een irreversibel proces?

$$\Delta U = q_{rev} + w_{rev} = q_{irr} + w_{irr}$$

als $(-w_{rev}) > (-w_{irr})$ of $w_{rev} < -w_{irr}$

dan $q_{rev} > q_{irr}$ dus ook $\frac{q_{rev}}{T} > \frac{q_{irr}}{T}$ en $\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} > \frac{q_{irr}}{T}$

$$\Delta S > \frac{q_{irr}}{T} \text{ (irreversibele omstandigheden)}$$

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} \text{ (reversibele omstandigheden)}$$

$$\Delta S \geq \frac{q}{T} \text{ (algemeen)}$$

14.9 Entropie berekenen – Tweede hoofwet van de thermodynamica

3 De entropieverandering van het universum, ΔS_{univ}

$$\Delta S_{univ} = \Delta S + \Delta S_{omg}$$

Als een proces volkomen reversibel verloopt is de entropie-verandering van het universum = 0.

De 2e hoofdwet van de thermodynamica

*"In een geïsoleerd systeem ($q = 0$, $w = 0$)
wordt een spontaan proces gekenmerkt door een toename in moleculaire
wanorde of een toename in entropie", of*

*"Spontane processen in het universum
worden gekenmerkt door een toename van de entropie van het
universum:
 $\Delta S_{univ} > 0$."*

14.9 Entropie berekenen – Tweede hoofdwet van de thermodynamica

Vb: Het uitvriezen van water:

ΔS (J.mol⁻¹.K⁻¹) voor H₂O(vl) → H₂O(v) bij 1 bar

$T(^{\circ}\text{C})$	$\Delta S(\text{H}_2\text{O})$	ΔS_{omg}	$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S + \Delta S_{\text{omg}}$
+1	- 22,0	+ 21,9	- 0,1 < 0 → niet spontaan
0	- 22,0	+ 22,0	0,0 = 0 → in evenwicht
-1	- 22,0	+ 22,1	+ 0,1 > 0 → wel spontaan

Toepassing

De entropieverandering bij isotherme expansie van een ideaal gas.

Deze expansie kan gebeuren op bijv. 3 verschillende manieren:

- in vacuüm of $P_{omg} = 0$: irreversibel
- bij constante tegendruk bijv. $P_{omg} = 1,00$ bar: irreversibel
- reversibel: $P_{omg} = P$ (van het gas)

Aangezien de entropie een toestandsfunctie is, is de entropieverandering onafhankelijk van de gevolgde weg, en geldt per definitie:

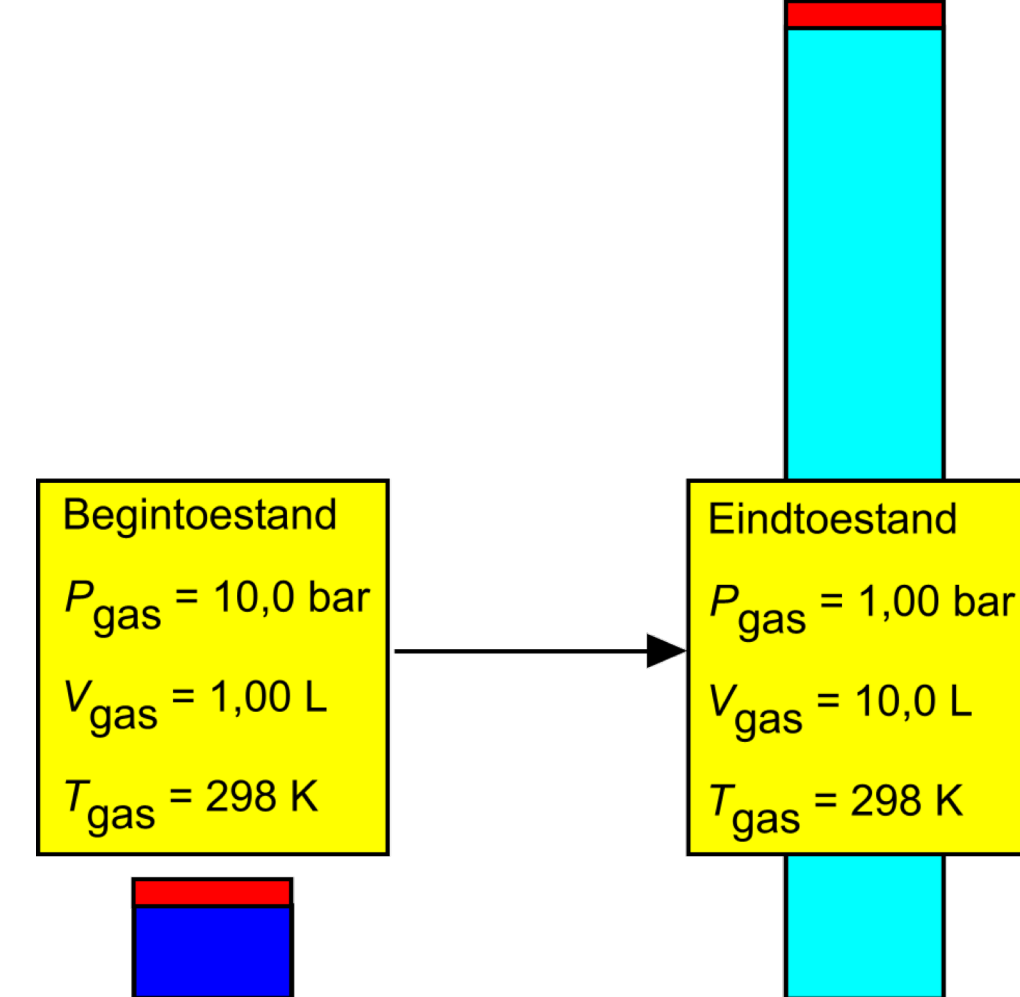
$$S_B - S_A = \Delta S = \frac{q^{rev}}{T}$$

Daar bij isotherme expansie $\Delta U = q + w = 0$, en dus $q = -w$, volgt:

$$(-w) = \int_{V_1}^{V_2} P_{omg} \cdot dV = \int_{V_1}^{V_2} P \cdot dV = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = PV \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$(-w) = (10,00 \text{ L} \cdot \text{bar}) \cdot \left(\ln \frac{10,0 \text{ L}}{1,00 \text{ L}} \right) = 23,0 \text{ L} \cdot \text{bar} = 2300 \text{ J}$$

$$q^{rev} = 2300 \text{ J} \qquad \Delta S = \frac{q^{rev}}{T} = \frac{2300 \text{ J}}{298 \text{ K}} = 7,7 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$



	In vacuüm (irreversibel)	Bij constante tegendruk (irreversibel)	Reversibele expansie
	$P_{\text{omg}} = 0 \text{ bar}$	$P_{\text{omg}} = 1 \text{ bar}$	$P_{\text{omg}} = P = \frac{nRT}{V}$
	$(-w) = 0 \text{ J}$	$(-w) = 0,900 \text{ kJ}$	$(-w^{\text{rev}}) = 2,300 \text{ kJ}$
	$q = 0 \text{ J}$	$q = + 0,900 \text{ kJ}$	$q^{\text{rev}} = + 2,300 \text{ kJ}$
Isotherme expansie van een ideaal gas	$\Delta U = 0 \text{ J}$	$\Delta U = 0 \text{ J}$	$\Delta U = 0 \text{ J}$
Isotherme expansie van een ideaal gas	$\Delta S = 7,7 \text{ J/K}$	$\Delta S = 7,7 \text{ J/K}$	$\Delta S = 7,7 \text{ J/K}$

$$\Delta S > q/T \text{ (} 0/298 = 0 \text{)}$$

$$\Delta S > q/T \text{ (} 900/298 = 3,0 \text{)}$$

14.9 Entropie berekenen – Tweede hoofdwet van de thermodynamica

4 De entropieverandering bij verdamping en smelten

Bij het normaal kookpunt $\rightarrow$ vloeistof en damp in evenwicht:



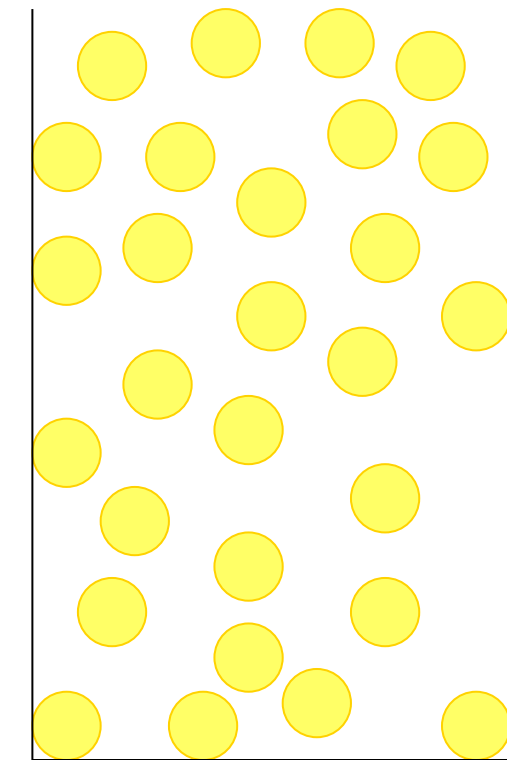
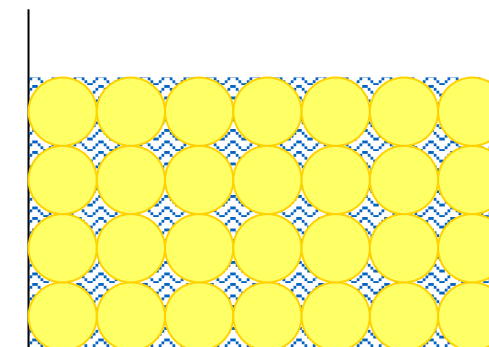
$$\Delta H_{\text{verd}} = +$$

Bij het kookpunt is dit verdampingsproces reversibel, zodat

$$\Delta_{\text{verd}} S = \frac{q_{\text{rev}}}{T} = \frac{\Delta_{\text{verd}} H}{T_{\text{kpt}}} = \frac{+}{+} = +$$

$\rightarrow$ bij overgang *vloeistof* $\rightarrow$ *damp stijgt de entropie*

$\rightarrow$ In de dampfase zijn de moleculen veel wanordelijker verdeeld dan in de vloeistoffase



14.9 Entropie berekenen – Tweede hoofdwet van de thermodynamica

4 De entropieverandering bij verdamping en smelten

Voor de meeste vloeistoffen is $\Delta S_{\text{verd}} =$ gelegen tussen de 83 en 93 J.mol⁻¹.K⁻¹

(gemiddeld 88 J.mol⁻¹.K⁻¹) – Regel van Trouton

behalve voor water en ethanol → in de vloeistoffase: grote orde t.g.v. H-brugvorming, → bij verdamping is de toename in wanorde groter

		T_{kpt} (K)	$\Delta_{\text{verd}}H$ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta_{\text{verd}}S$ (J.mol ⁻¹ K ⁻¹)
n-Pentaan	C ₅ H ₁₂	309,4	25,8	83,3
Diëthylether	C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	307,8	26,0	84,5
Benzeen	C ₆ H ₆	353,3	30,8	87,2
Kwik	Hg	629,8	59,3	94,1
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	351,7	39,2	111
water	H ₂ O	373,2	40,7	109

14.9 Entropie berekenen – Tweede hoofdwet van de thermodynamica

4 De entropieverandering bij verdamping en smelten

Bij het normaal smeltpunt → vloeistof en vast in evenwicht:



Bij het smeltpunt is dit smeltproces reversibel, zodat

$$\Delta_{\text{smelt}} S = \frac{q_{\text{rev}}}{T} = \frac{\Delta_{\text{smelt}} H}{T_{\text{smelt}}} = \frac{+}{+} = +$$

→ in de vaste fase: moleculen op welbepaalde roosterpunten; in de vloeistoffase: moleculen kunnen bewegen, dus wanorde is groter.

→ Evenwel is $\Delta S_{\text{smelt}} < \Delta S_{\text{verd}}$: veel grotere toename in wanorde bij overgang naar de gasfase

14.9 Entropie berekenen – Tweede hoofdwet van de thermodynamica

4 De entropieverandering bij verdamping en smelten

		T_{smpt} (K)	$\Delta_{\text{smelt}}H$ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta_{\text{smelt}}S$ (J.mol ⁻¹ K ⁻¹)
Benzeen	C ₆ H ₆	278,7	9,95	35,7
Diëthylether	C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	156,9	7,27	46,3
(Kwik	Hg	234,3	2,33	9,94)
n-Pentaaan	C ₅ H ₁₂	143,5	8,42	58,7
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	158,9	5,02	31,6
water	H ₂ O	273,2	6,01	22,0

14.10 Absolute entropie – Derde hoofwet van de thermodynamica

De derde hoofdwet, toegepast op chemische problemen, is in feite een veronderstelling:

"Bij het absolute nulpunt is de entropie van een perfect kristal gelijk aan nul"

statistische interpretatie van Boltzmann : $S = k \ln W$

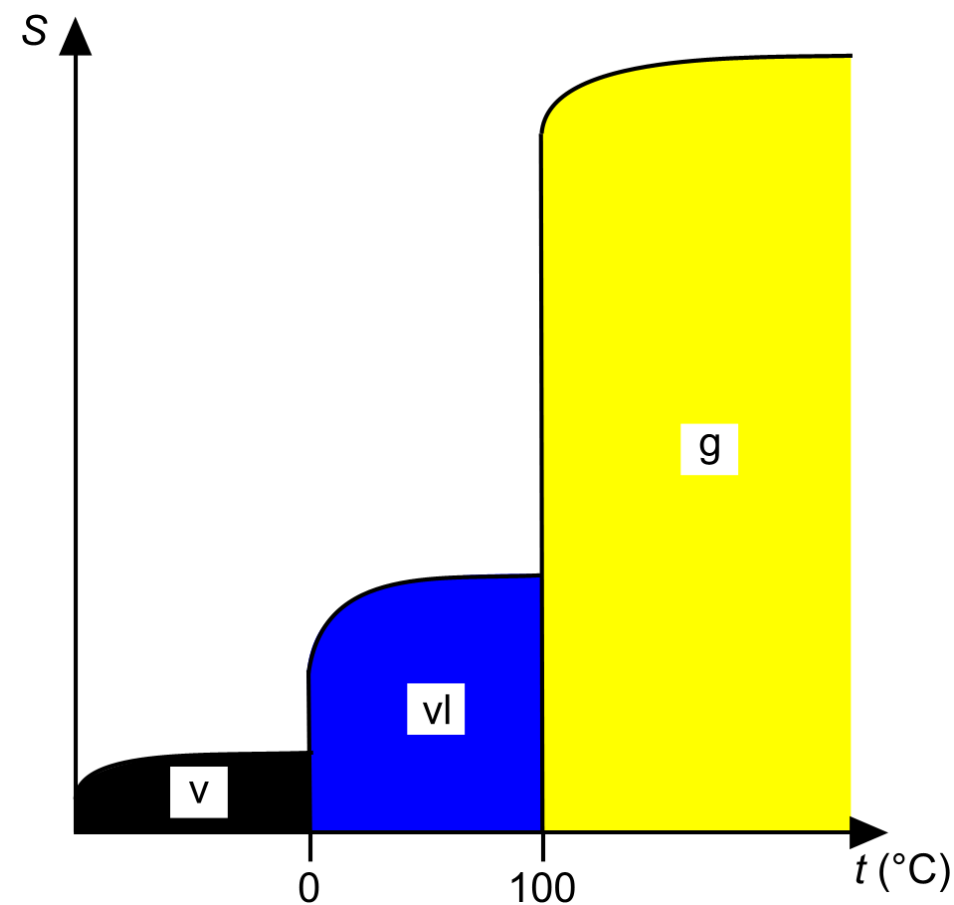
Bij het absolute nulpunt is er voor een perfect kristal maar 1 microtoestand mogelijk

$$S = k \ln 1 = 0$$

Absolute entropiewaarden kunnen daardoor

- toegekend aan bestanddelen (bv. in standaardomstandigheden): S° .
- berekend worden uit de sommatie van de nodige deeltermen

$$S^o = 0 + \int_0^{T_{\text{smpt}}} \frac{C_{p(v)} \cdot dT}{T} + \frac{\Delta_{\text{smelt}} H}{T_{\text{smpt}}} + \int_{T_{\text{smpt}}}^{T_{\text{kpt}}} \frac{C_{p(vl)} \cdot dT}{T} + \frac{\Delta_{\text{verd}} H}{T_{\text{kpt}}} + \int_{T_{\text{kpt}}}^T \frac{C_{p(g)} \cdot dT}{T}$$



$$S(\text{vast}) < S(\text{vloeistof}) \ll S(\text{gas})$$

Entropieverandering bij chemische reacties

Daar entropie een toestandsfunctie is, kan voor chemische reacties, (bij $T = \text{Cte}$), de entropieverandering als volgt berekend worden:

$$\Delta S = S_{\text{reactieproducten}} - S_{\text{reagerende producten}}$$

14.11 Entropie en chemische intuïtie

Entropie is een maat voor de wanorde

→ volgende *vuistregels* kunnen gehanteerd worden:

1° De entropie stijgt bij omzetting vaste stof / vloeistof → gas:

	Na(v)	Br ₂ (vl)	I ₂ (v)	H ₂ O(vl)	CH ₃ OH(vl)
S° (v of vl)	51,3	152,2	116,1	70,0	126,8
S° (g)	153,7	245,5	260,7	188,8	239,9
ΔS°	+ 102,4	+ 93,3	+ 144,6	+ 118,8	+ 113,1

2° De entropie stijgt bij oplossen van een vaste stof of vloeistof in een solvent

	CH ₃ OH (vl)	HCOOH (vl)	NaCl (v)
S° (v of /vl)	126,8	129	72,1
S° (in H ₂ O)	132,3	164	115,4
ΔS°	+ 5,5	+ 35	+ 43,3
		gedeeltelijke dissociatie	volledige

14.11 Entropie en chemische intuïtie

3° De entropie daalt bij oplossen van een gas in een solvent

	CH ₃ OH (g)	HCOOH (g)	HCl (g)
$S^\circ(\text{g})$	239,9	251	186,9
$S^\circ(\text{in H}_2\text{O})$	132,3	164	85,2
ΔS°	- 107,6	- 87	- 101,7

opgeloste toestand $\pm$ te vergelijken met een meer gecondenseerde toestand
dus grotere orde

4° De entropie stijgt met stijgende massa (andere factoren gelijkblijvend).

Massa:	F ₂ < Cl ₂ < Br ₂ < I ₂	O < O ₂ < O ₃
$S^\circ(\text{gas})$	203 < 223 < 245 < 261	161 < 205 < 238

cfr kwantummechanica : bij stijgende massa (afmeting van atoom of molecule) $\rightarrow$
afstand tussen de energieniveau's neemt af en dus, in een bepaalde energietoestand,
zijn meer kwantumtoestanden mogelijk : W is groter en dus $S = k \ln W$ is groter

14.11 Entropie en chemische intuïtie

5° In covalente vaste bestanddelen is de entropie lager dan in vaste bestanddelen met eerder metaalkarakter

Covalent	C (diamant)	2,4	C (grafiet)	5,7
metaal	Sn (grijs)	44,1	Sn (wit)	51,52

6° In chemische reacties: als het aantal mol gas toeneemt zal doorgaans de entropie stijgen



14.12 De Gibbs-vrije-energie G

Wanneer een spontaan proces?

- bij een exotherm proces – het **systeem** genereert warmte
 $\Delta H = \text{neg}$

Of ?????

- bij een entropietoename – de entropie van het **systeem** neemt toe
 $\Delta S = \text{pos}$

- * oplossen van keukenzout
- * expansie van een ideaal gas

14.12 De Gibbs-vrije-energie G

Dé belangrijke *vraag* waarop de thermodynamica een antwoord zou moeten geven is:

kan in een systeem bestaande uit bepaalde chemische reagentia in bepaalde omstandigheden spontaan reactie optreden of niet??

Of: *wat is de drijvende kracht van een reactie??*

Antwoord: zie één van de vele uitdrukkingen van de 2e hoofdwet:

spontane processen worden gekenmerkt door een toename van de entropie van het universum,

of
$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{syst}} + \Delta S_{\text{omg}} > 0$$

ΔS_{univ} = weinig toegankelijke grootte !!,

→ invoeren van een nieuwe toestandsfunctie:

Gibbs-vrije-energie, symbool G .

die met deze totale entropieverandering evenredig is $T\Delta S_{\text{univ}} = -\Delta G_{\text{syst}}$

14.12 De Gibbs-vrije-energie G

De bijhorende toestandsvergelijking is

$$G = H - TS$$

Verandering in Gibbs vrije energie onder isothermische omstandigheden

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

Wanneer we beide leden delen door $-T$

$$-\frac{\Delta G}{T} = -\frac{\Delta H}{T} + \Delta S$$

$$\text{waarbij } \frac{-\Delta G}{T} = \Delta S_{univ} \text{ en } -\frac{\Delta H}{T} = \Delta S_{omg}$$

kortweg voor het systeem:

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{omg} + \Delta S_{syst} = -\frac{\Delta H_{syst}}{T} + \Delta S_{syst}$$

14.12 De Gibbs-vrije-energie G

De tweede hoofdwet van de thermodynamica

Spontane processen worden gekenmerkt door een toename van de entropie van het universum

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{omg} + \Delta S_{syst} > 0$$

dus ook:

$$T\Delta S_{univ} > 0 \quad \text{of} \quad -T\Delta S_{univ} < 0$$

kan

$$(\text{gezien } T\Delta S_{univ} = -\Delta G_{syst})$$

dus:

$$\Delta G_{syst} < 0$$

"In een niet geïsoleerd systeem is een proces spontaan als de Gibbs-vrije-energie van het systeem naar een minimum streeft: $\Delta G < 0$.

14.12 De Gibbs-vrije-energie G

Samenvatting:

Een reactie verlopend bij $P = C^{\text{te}}$ en $T = C^{\text{te}}$ is:

<i>spontaan</i>	als	$\Delta G < 0$	of	$\Delta S_{\text{univ}} > 0$
<i>in evenwicht</i>	als	$\Delta G = 0$	of	$\Delta S_{\text{univ}} = 0$
<i>niet spontaan</i>	als	$\Delta G > 0$	of	$\Delta S_{\text{univ}} < 0$

14.13 Factoren die de spontaneïteit beïnvloeden

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

is af te leiden dat de *spontaneïteit* ($\Delta G = -$) **bevorderd** wordt als:

- ΔH negatief is, of als de reactie exotherm is,
- ΔS positief is, of als de wanorde toeneemt

Geen van beide termen afzonderlijk is bepalend, alleen de som van beide of het teken van ΔG

14.13 Factoren die de spontaneïteit beïnvloeden

Toepassing: Interpreteer de thermodynamische grootheden uit volgende tabel:

Reactie	(in kJ :)	ΔH°	$- (T \Delta S^\circ)$	$= \Delta G^\circ$
a) $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{vl}) \rightleftharpoons 2 \text{HBr}(\text{g})$		- 72,6	- (+34,2)	-106,8

$\Delta G^\circ = -$: reactie "spontaan" $\Delta S^\circ = +$ *toename in aantal mol gas*

$\Delta H^\circ = -$: *vorming van verbinding uit enkelvoudige stoffen: covalente bindingssterkte tussen ongelijke atomen is groter dan deze tussen gelijke atomen*

14.13 Factoren die de spontaneïteit beïnvloeden

Toepassing: Interpreteer de thermodynamische grootheden uit volgende tabel:

Reactie	(in kJ :)	ΔH°	$- (T \Delta S^\circ)$	$= \Delta G^\circ$
b) $2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}(\text{vl})$		- 571,6	- (-97,4)	-474,2

$\Delta G^\circ = -$: reactie "spontaan"

$\Delta S^\circ = -$: *afname in aantal mol gas, afname in wanorde*

$\Delta H^\circ = -$: 1° *CHEMISCH: vorming van verbinding uit enkelvoudige stoffen:
verbinding is stabielere dan enkelvoudige stof: covalente
bindingssterkte tussen ongelijke atomen (met ongelijke EN) is groter
dan deze tussen gelijke atomen: hoe groter verschil in EN, des te
stabielere, des te exothermer*

2° *FYSISCH: vorming van vloeistof uit gas: condensatie: exotherm*

14.13 Factoren die de spontaneïteit beïnvloeden

Toepassing: Interpreteer de thermodynamische grootheden uit volgende tabel:

Reactie	(in kJ :)	ΔH°	-	$(T \Delta S^\circ)$	=	ΔG°
c) $\text{Br}_2(\text{vl}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{BrCl}(\text{g})$		+ 29,4	-	(+31,2)	-	1,80

$\Delta G^\circ = -$: reactie “licht spontaan”

$\Delta S^\circ = +$: toename in aantal mol gas, toename in wanorde

$\Delta H^\circ = +$: 1° **CHEMISCH**: vorming van verbinding uit enkelvoudige stoffen:

verbinding is stabielere dan enkelvoudige stof, DOCH daar verschil in EN (tussen Br en Cl) klein is → slechts licht exotherm !!

2° **FYSISCH**: vorming van 2 mol gas uit vloeistof en gas : vereist verdampingsenergie: dus **endotherm**

RESULT: endotherm

14.13 Factoren die de spontaneïteit beïnvloeden

Toepassing: Interpreteer de thermodynamische grootheden uit volgende tabel:

Reactie	(in kJ :)	ΔH°	$- (T \Delta S^\circ)$	$= \Delta G^\circ$
d) $2 \text{ Ag}_2\text{O}(\text{v}) \rightleftharpoons 4 \text{ Ag}(\text{v}) + \text{O}_2(\text{g})$		+ 62,2	- (+39,8)	+ 22,4

$\Delta G^\circ = +$: reactie "NIET spontaan"

$\Delta S^\circ = +$: toename in aantal mol gas, toename in wanorde

$\Delta H^\circ = +$: 1° *CHEMISCH*: vorming van enkelvoudige stoffen uit verbinding :
enkelvoudige stof is minder stabiel dan verbinding, dus energie nodig:
endotherm

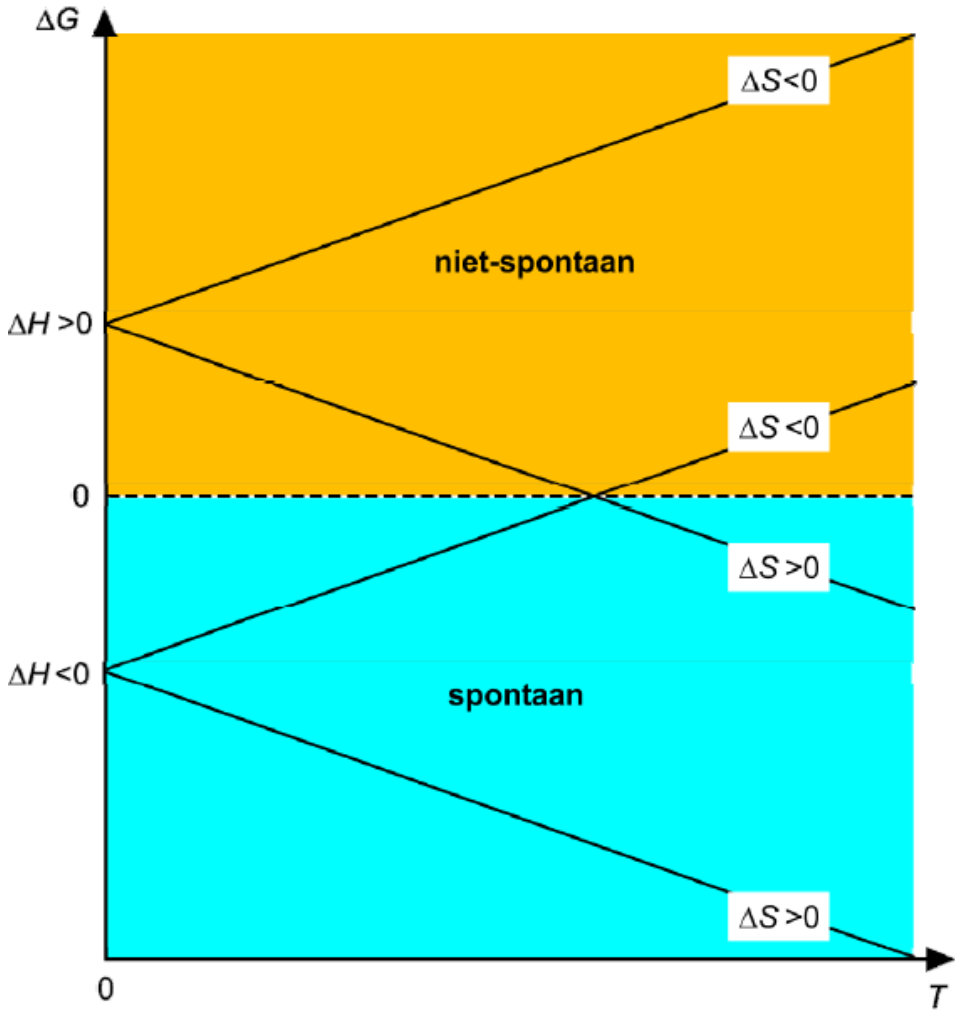
2° *FYSISCH*: vorming van gas uit vaste stof : vereist sublimatie-energie:
dus endotherm

RESULT: endotherm

14.13 Factoren die de spontaneïteit beïnvloeden

Invloed van T op de spontaneïteit

ΔH	ΔS	$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$	Effect
<0	>0	<0	spontaan bij elke T
>0	<0	>0	niet-spontaan bij elke T
<0	<0	<0	spontaan bij lage T
		>0	niet-spontaan bij hoge T
>0	>0	>0	niet-spontaan bij lage T
		<0	spontaan bij hoge T



14.14 De standaard Gibbs-vrije-energieverandering ΔG°

De standaard Gibbs-vrije-energieverandering van een reactie is de vrije energie-verandering voor de reactie verlopend bij

$P = 1 \text{ bar}$ en (doorgaans) $T = 298,15 \text{ K}$

waarbij reagentia in de standaardtoestand omgezet worden in reactieproducten in de standaardtoestand



Zo is ook de *standaard vrije vormingsenergie*, $\Delta_f G^\circ$, de Gibbs-vrije-energieverandering voor de vorming van 1 mol van het bestanddeel in de standaardtoestand uit de overeenkomstige enkelvoudige stoffen in de standaardtoestand.

14.14 De standaard Gibbs-vrije-energieverandering ΔG°

Indien niet nader gespecificeerd, wordt elk van de reagentia verondersteld zich te bevinden in die fase (v, vl, g) die bij de gekozen standaardtoestand de meest stabiele is

Alle thermodynamische functies zijn toestandsfuncties
→ voor chemische reacties kunnen alle standaardtoestandsveranderingen berekend worden naar analogie met de wet van Hess:

$$\Delta G^\circ = \Delta_f G^\circ (\text{reactieproducten}) - \Delta_f G^\circ (\text{reagerende producten})$$

$$\Delta H^\circ = \Delta_f H^\circ (\text{reactieproducten}) - \Delta_f H^\circ (\text{reagerende producten})$$

$$\Delta S^\circ = S^\circ (\text{reactieproducten}) - S^\circ (\text{reagerende producten})$$

en verder:

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

Hierbij zijn

- ΔH° en ΔS° quasi niet temperatuurafhankelijk,
- ΔG° echter wel temperatuurafhankelijk

14.15 Gibbs-vrije-energie - Druk-en concentratieafhankelijkheid

Voor gassen

Uit de definitie: $G = H - TS$

$$G = \overbrace{U + PV}^H - TS$$

bij verandering, mathematisch:

$$dG = dU + \overbrace{PdV + VdP}^dH - \overbrace{TdS - SdT}^dTS$$

Voor een proces in een gesloten systeem dat:

- isotherm is ($dT=0$) dus: $SdT = 0$

- reversibel is dus: $q = q^{\text{rev}}$ en $TdS = dq^{\text{rev}}$

(definitie)

- en waar alleen PV arbeid verricht wordt ($dw_{\text{nuttig}} = 0$)

dus: $dU = TdS - PdV$

geldt:

$$dG = \cancel{TdS} - \cancel{PdV} + \cancel{PdV} + VdP - \cancel{TdS}$$

zodat:

$$dG = VdP$$

14.15 Gibbs-vrije-energie - Druk-en concentratieafhankelijkheid

Uit: $dG = VdP$

Na integratie: $\int_1^2 dG = \int_1^2 VdP = \int_1^2 nRT \frac{dP}{P}$

of $G_2 - G_1 = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$

of per 1 mol: $\overline{G}_2 - \overline{G}_1 = RT \ln \frac{P_2}{P_1}$

als toestand 1 de standaardtoestand is : $P_1 = 1 \text{ bar}$ dan is $G_1 = G^\circ$

$$\overline{G}_2 = G^\circ + RT \ln \frac{P_2}{1 \text{ bar}} = G^\circ + RT \ln P_2$$

of kortweg $\overline{G} = G^\circ + RT \ln P$

waar P in wezen staat voor de verhouding van de werkelijke druk (in bar) tot de gekozen eenheidsdruk (1 bar).

14.15 Gibbs-vrije-energie - Druk-en concentratieafhankelijkheid

Voor ideale mengsels of oplossingen

Op analoge manier: $\bar{G} = G^\circ + RT \ln \frac{c}{1 \frac{\text{mol}}{L}}$ Of kortweg $\bar{G} = G^\circ + RT \ln c$

Bij niet ideale mengsels of oplossingen

(waar de bestanddelen in het mengsel mekaar min of meer beïnvloeden) geldt in het algemeen:

waar $a = \gamma \frac{c}{c^\circ}$ dimensieloos is: $\frac{c \text{ in } \frac{\text{mol}}{L}}{1 \frac{\text{mol}}{L}}$ $\bar{G} = G^\circ + RT \ln a$

Nota: *Deze partiële molaire Gibbs-vrije-energie wordt ook soms de "chemische potentiaal", μ , genoemd*

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln a$$

14.16 De Gibbs-vrije-energie en de ligging van het evenwicht

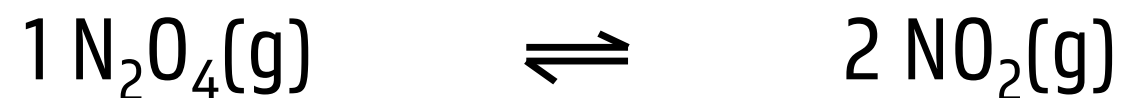
2e hoofdwet van de thermodynamica :

een proces gaat door als de Gibbs-vrije-energie daarbij afneemt.

Dit wil zeggen: een reactie zal doorgaan *tot* de Gibbs-vrije-energie van het systeem (reactiemengsel) minimaal is (een minimum bereikt heeft).

Voorbeeld:

de omzetting van 1 mol N_2O_4 tot 2 mol NO_2 bij bv. constante totaal druk ($P = 1 \text{ bar}$) en constante temperatuur ($T = 298 \text{ K}$).



Gegeven:

$$\Delta_f G^\circ (\text{N}_2\text{O}_4) = 99,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_f G^\circ (\text{NO}_2) = 51,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

dus

$$\Delta G^\circ = 2 \Delta_f G^\circ (\text{NO}_2) - \Delta_f G^\circ (\text{N}_2\text{O}_4) = 2,8 \text{ kJ}$$

Vraag: In welke mate gaat de reactie door ??

Op elk ogenblik geldt:

$$P_{tot} = P_{NO_2} + P_{N_2O_4} = 1bar$$

$$P_{NO_2} = X_{NO_2} P_{tot} \text{ en } P_{N_2O_4} = X_{N_2O_4} P_{tot}$$

Per mol:

$$\overline{G}_{NO_2} = G_{NO_2}^0 + RT \ln P_{NO_2}$$

$$\overline{G}_{N_2O_4} = G_{N_2O_4}^0 + RT \ln P_{N_2O_4}$$

$$G_{syst} = G_{NO_2} + G_{N_2O_4}$$

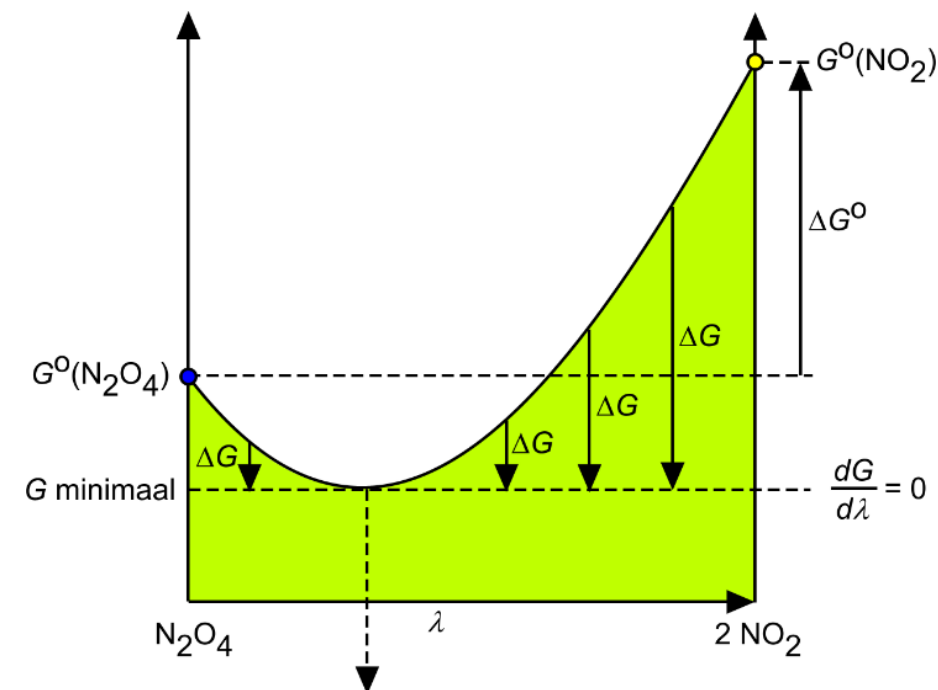
$$G_{syst} = n_{N_2O_4} \overline{G}_{N_2O_4} + n_{NO_2} \overline{G}_{NO_2}$$

$$G_{syst} = n_{N_2O_4} (G_{N_2O_4}^0 + RT \ln X_{N_2O_4} P_{tot}) + n_{NO_2} (G_{NO_2}^0 + RT \ln X_{NO_2} P_{tot})$$

De vorderingsgraad van de reactie = het aantal mol gevormd tot het totaal aantal mol dat kan gevormd worden:

$$\lambda = \frac{n_{NO_2}}{n_{NO_2} + 2 \cdot n_{N_2O_4}}$$

Uit vorige betrekking: berekenen G_{syst} per vorderingsgraad:

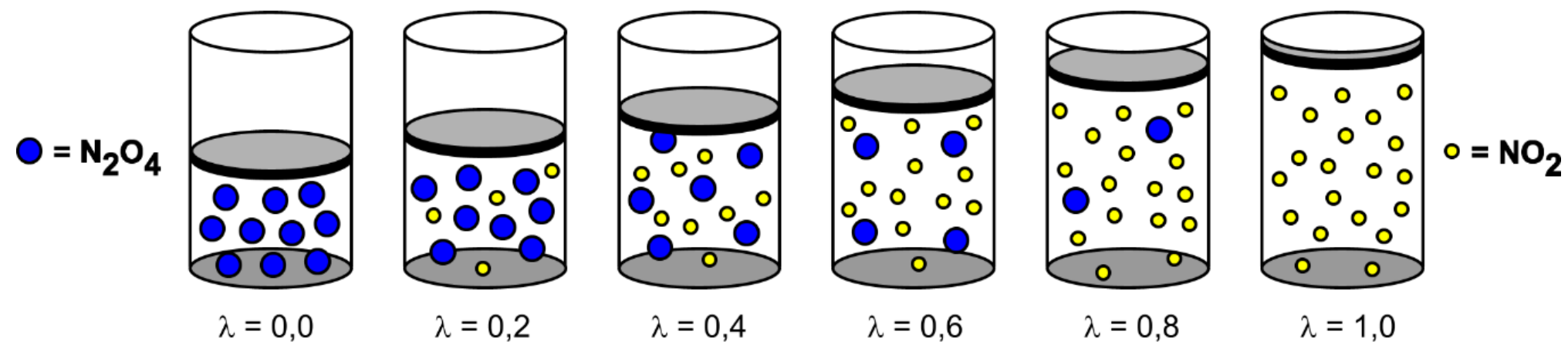


$$\Delta G = G_{\text{evenwicht}} - G_{\text{elk ogenblik}} < 0$$

Evenwichtsmengsel

Elk ander mengsel heeft een hogere waarde van G en streeft naar dit evenwichtsmengsel

$P_{\text{omg}} = 1 \text{ bar}$



$n_{\text{N}_2\text{O}_4}$	1,0	0,8	0,6	0,4	0,2	0,0
n_{NO_2}	0	0,4	0,8	1,2	1,6	2,0
G	99,8	98,5	98,6	99,3	100,5	102,6

14.15 Gibbs-vrije-energie - Druk-en concentratieafhankelijkheid

In het algemeen geldt voor een reactie: $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

op elk moment.

$$\frac{dG}{d\lambda} = \Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_C^c \times a_D^d}{a_A^a \times a_B^b}$$

- bij evenwicht.

$$\rightarrow \Delta G = 0 \quad \text{en dus} \quad Q = Q_{\text{ev}}$$

$$0 = \Delta G^\circ + RT \ln Q_{\text{ev}}$$

waaruit:

$$-\Delta G^\circ = RT \ln K = RT \ln Q_{\text{ev}}$$

of

$$K = Q_{\text{ev}}$$

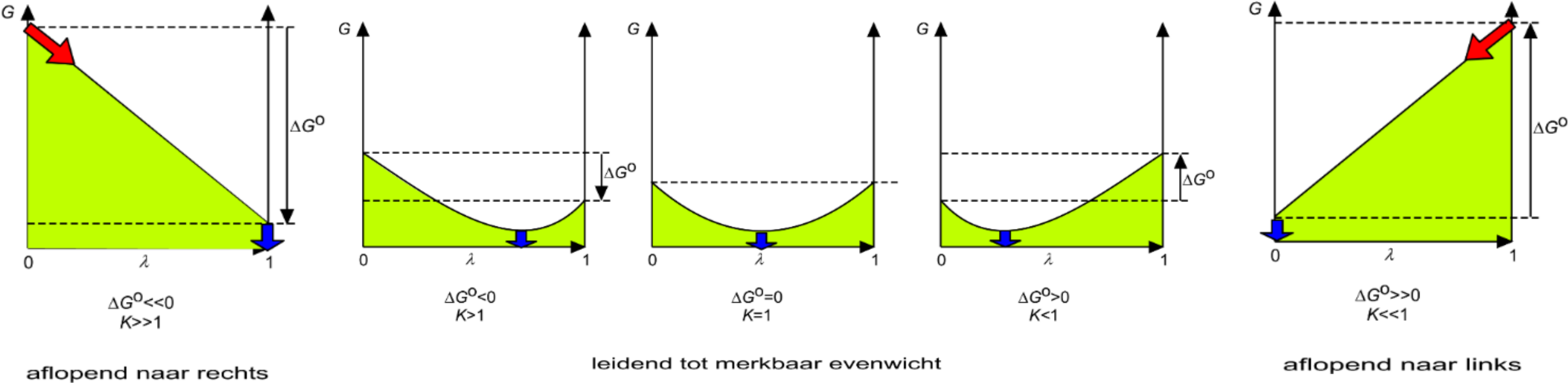
in het algemeen

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

of

affiniteit = standaardaffiniteit + restaffiniteit
= (intrinsieke term) + (omstandigheidsterm)

14.16 De Gibbs-vrije-energie en de ligging van het evenwicht



14.17 Temperatuursafhankelijkheid van ΔG en K

Temperatuursafhankelijkheid van ΔH en ΔS

Experimenteel, voor een temperatuursverschil van 100°C :

- $\Delta H_{\text{reactie}}$ varieert niet meer dan 1%
- $\Delta S_{\text{reactie}}$ met niet meer dan 2 à 3%.

→ voor de eenvoud kan ΔH en ΔS quasi als onafhankelijk van de temperatuur beschouwd worden

Temperatuursafhankelijkheid van ΔG

Aangezien de uitdrukking $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$,

zijn ΔG en ΔG° sterk temperatuursafhankelijk

14.17 Temperatuursafhankelijkheid van ΔG en K

Temperatuursafhankelijkheid van K

$$\Delta_r G^0 = - R.T. \ln K = \Delta H^0 - T.\Delta S^0$$

$$\ln K = \frac{-\Delta H^0}{R.T} + \frac{\Delta S^0}{R}$$

In de veronderstelling DAT ΔH^0 en ΔS^0 quasi temperatuursonafhankelijk zijn:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^0}{R.T^2} \quad \text{OF} \quad d \ln K = \frac{\Delta H^0}{R} \cdot \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln \left(\frac{K_1}{K_2} \right) = \frac{-\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Dit is de "*van 't Hoff-vergelijking*"

14.18 De nuttige arbeid van een chemisch proces

'nuttige arbeid' of 'netto arbeid' = alle arbeid, behalve druk-volume-arbeid, die het systeem aan de omgeving kan leveren: $(-w_{\text{nuttig}}) = \Delta U_{\text{mech},2}$.

Bij $P = P_{\text{omg}} = C^{\text{te}}$ geldt:

$$\Delta U = q_p + w = q_p - P \cdot \Delta V + w_{\text{nuttig}}$$

$$\Delta U + P \Delta V = \Delta H = q_p + w_{\text{nuttig}}$$

In reversibele voorwaarden

$(-w_{\text{nuttig}})$ maximaal

$$(-w_{\text{nuttig}}^{\text{rev}}) = (-w_{\text{nuttig}}^{\text{max}})$$

Bovendien is

$$T \Delta S = q_p^{\text{rev}}$$

Dus

$$\Delta H = q_p^{\text{rev}} + w_{\text{nuttig}}^{\text{max}} = T \Delta S + w_{\text{nuttig}}^{\text{max}}$$

en

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = T \Delta S + w_{\text{nuttig}}^{\text{max}} - T \Delta S = + w_{\text{nuttig}}^{\text{max}}$$

Of

$$-\Delta G = (-w_{\text{nuttig}}^{\text{max}}) = (-w_{\text{nuttig}}^{\text{rev}})$$

de afname in Gibbs Vrije energie is gelijk aan de maximaal netto-arbeid dat het systeem kan leveren

14.19 Gekoppelde reacties: verwezenlijken van niet-spontane reacties

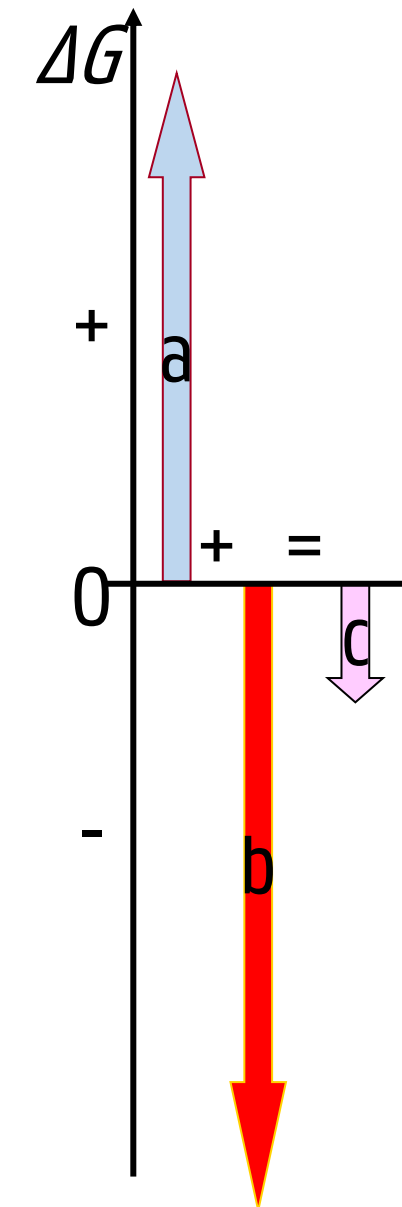
Een op zich niet spontane reactie a ($\Delta G = +$) kan toch verwezenlijkt worden indien gekoppeld aan een andere reactie b die voldoende spontaan is ($\Delta G = -$)

en dus genoeg vrije energie vrijstelt om in een totaalreactie $c = a + b$ de eerste reactie te laten doorgaan

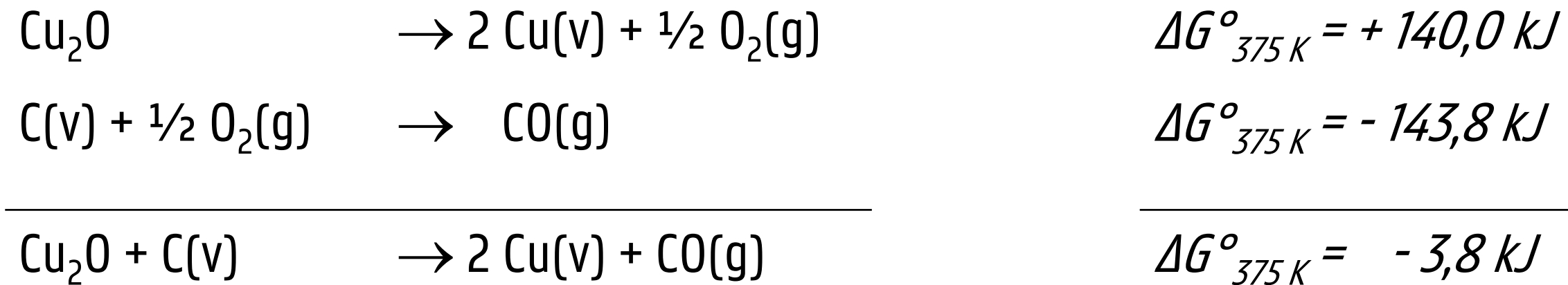
cfr: wagen op zich beweegt niet vanzelf ($\Delta G = +$)

de verbranding van een of andere brandstof ($\Delta G = -$)

levert voldoende vrije energie om een wagen in beweging te zetten ($\Delta G = -$)



14.19 Gekoppelde reacties: verwezenlijken van niet-spontane reacties



De ontbinding van Cu_2O in zijn enkelvoudige stoffen is *niet spontaan*.

De reactie van koolstof met zuurstof tot koolstofmonoxide is bij deze temperatuur *wel spontaan*.

Als we $\text{Cu}_2\text{O(v)}$ en C(v) *innig mengen (beide systemen in fysisch contact brengen)*, dan zal bij deze temperatuur de reactie met de meer negatieve ΔG° deze met de positieve ΔG° bewerkstelligen.

14.19 Gekoppelde reacties in biologische systemen

Veel biochemische reacties zijn op zich niet spontaan

(synthese van proteïnen en nucleïnezuren, vorming van vetzuren, in stand houden van de ionenbalans, enz).

Alle levende organismen weten echter deze noodzakelijke doch energetisch ongunstige reacties *toch te verwezenlijken*

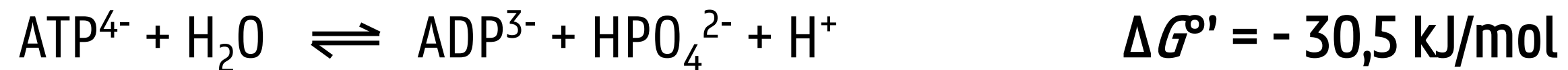
door koppeling met wél spontane reacties

Voorwaarde:

beide systemen moeten ook fysisch met elkaar gekoppeld worden. Dit gebeurt *via een enzyme* (een biologische katalysator; zie H12).

14.19 Gekoppelde reacties in biologische systemen

Dé belangrijkste *spontane reactie* die daartoe door alle organismen gebruikt wordt is: de *hydrolyse van* de zeer energierijke molecule *adenosine-trifosfaat (ATP)*, tot *adenosinedifosfaat (ADP)*.



Voorbeeld *niet spontane reactie. vorming van peptiden*,

bv.vorming van dipeptide is niet spontaan of vereist vrije energie:



De reactie wordt evenwel mogelijk door koppeling met voorgaande reactie via een enzyme



$$\Delta G^\circ = - 1,5 \text{ kJ/mol}$$

ATP functioneert dus als *bron van vrije energie* teneinde “niet spontane reacties” in de cel, zoals de synthese van proteïnen, via een gekoppelde reactie te kunnen bewerkstelligen

