

Deel 2

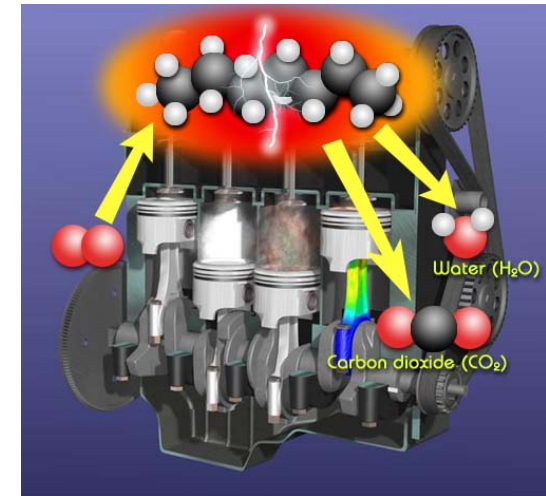
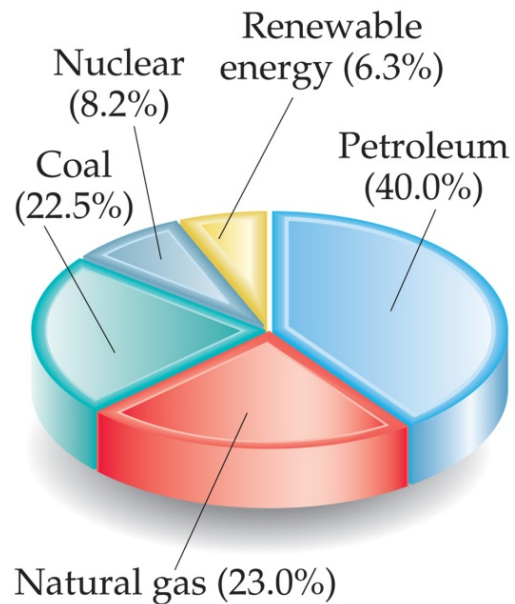
Chemische thermodynamica

Scheikunde bestudeert

- materie
- eigenschappen van materie
- veranderingen van materie



energieveranderingen



Experimenteel
meetbare grootheden
P, T, V, n (reactiostoichiometrie)

TD

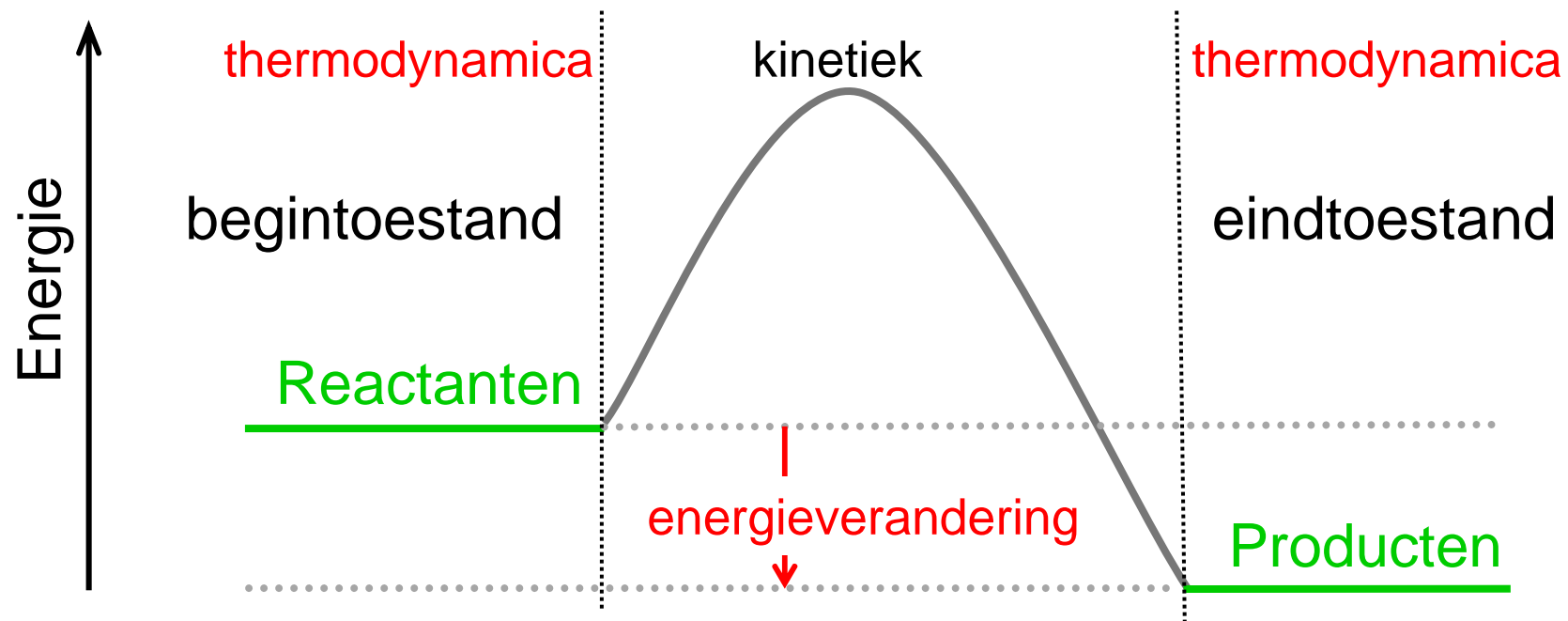
Energieveranderingen
bij chemische reacties

maximaal mogelijke productopbrengst = $f(\text{reactiecondities})$
energetisch kostenplaatje chemische reactie

•thermodynamica

- Inwendige energie $U \Rightarrow$ welke chemische omzettingen zijn mogelijk?
- Enthalpie $H \Rightarrow$ wat is het warmte-effect van chemische omzettingen?
- Entropie $S \Rightarrow$ welke chemische omzettingen kunnen spontaan doorgaan?
- Vrije-enthalpie $G \Rightarrow$ hoe ver kunnen chemische omzettingen doorgaan?

•kinetiek: hoe snel verlopen chemische reacties?



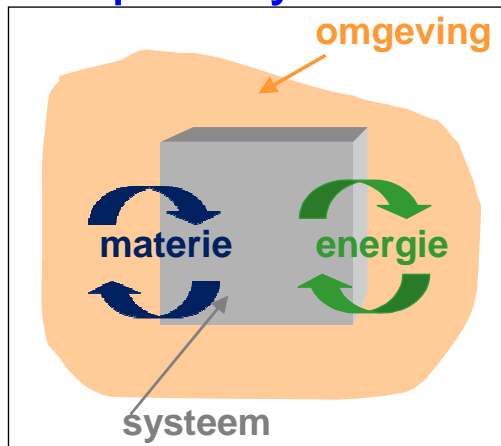
IX. Thermodynamische processen



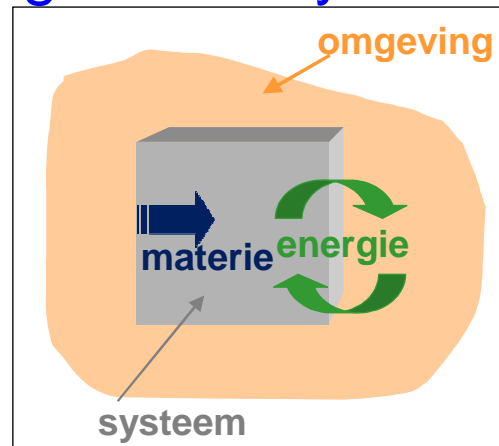
Definities

Stelsel: deel universum dat onderwerp is van TD-redenering⁷

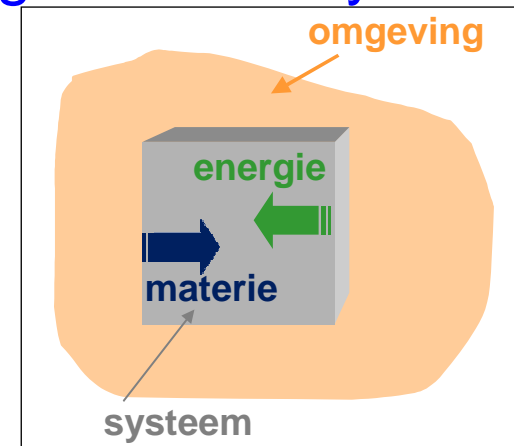
open systeem



gesloten systeem

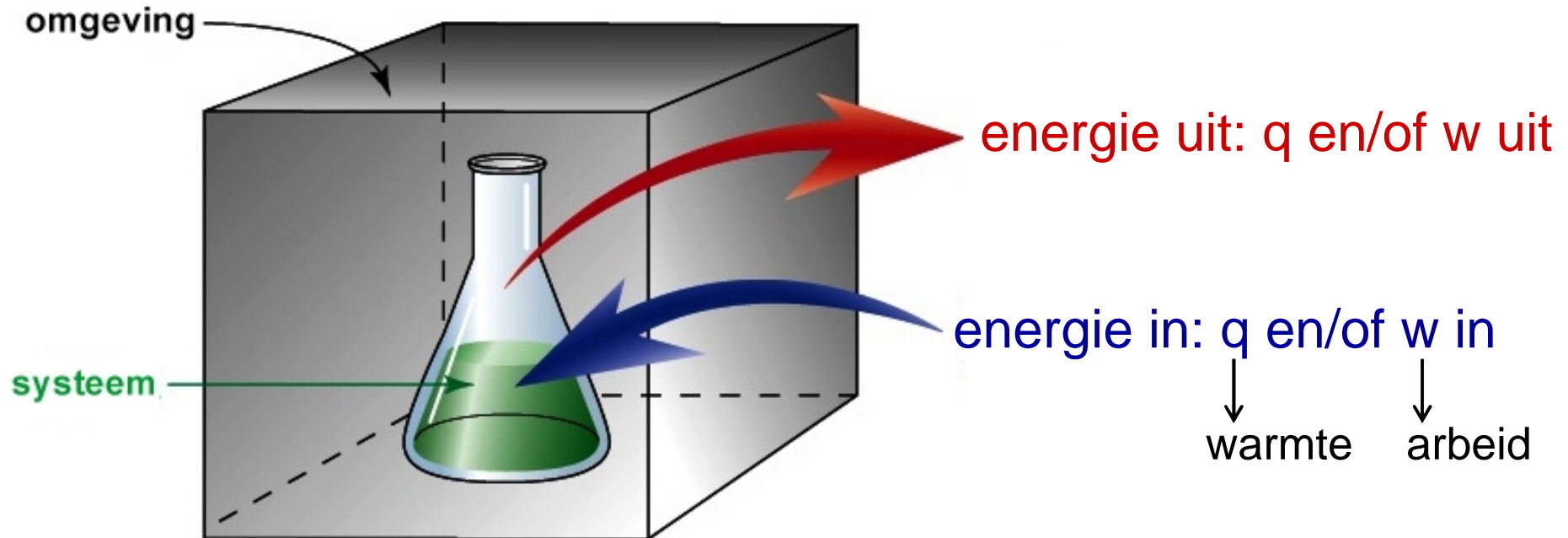


geïsoleerd systeem



chemische reactie: systeem = enkel reactiemengsel

↳ gesloten systeem: geen materie-overdracht



Energieveranderingen meten vanuit standpunt SYSTEEM:

- q en/of w uit: inwendige energie systeem daalt ($q, w < 0$)
- q en/of w in: inwendige energie systeem stijgt ($q, w > 0$)

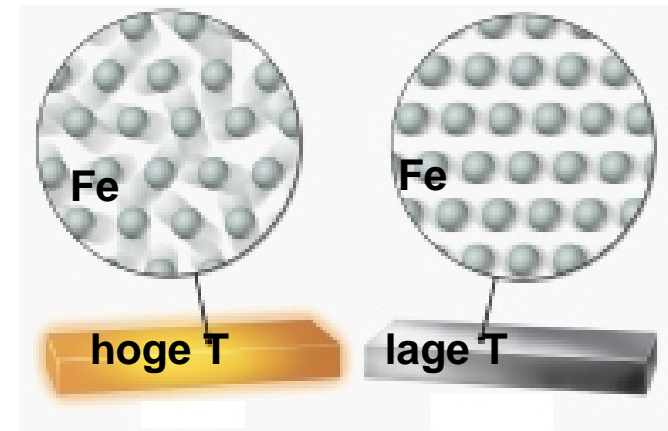
Energie: vermogen om arbeid en/of warmte⁹ te produceren

- **warmte q** : transfer thermische energie tussen objecten op $\neq T$

- steeds van hoge $T \rightarrow$ lage T

- thermische energie $\Leftrightarrow E_{\text{kin}}$ moleculen

- $T =$ maat voor E_{kin} moleculen

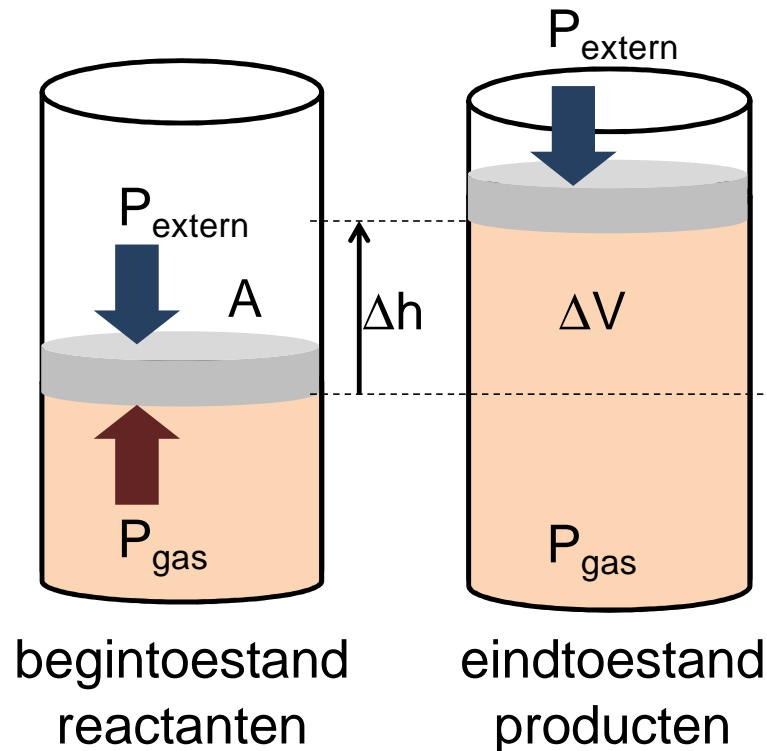


- **arbeid w** : alle andere vormen van energietransfer

- PV-arbeid: expansie ($V \uparrow$) of compressie ($V \downarrow$)

PV-arbeid: $w = -P\Delta V$

- expansie: $\Delta V = V_2 - V_1 > 0$



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

$$P = \frac{F}{A}$$

$$w = -P_{\text{extern}} \times A \times \Delta h$$

bij evenwicht: $P_{\text{gas}} = P_{\text{extern}}$

$$w = -P\Delta V$$

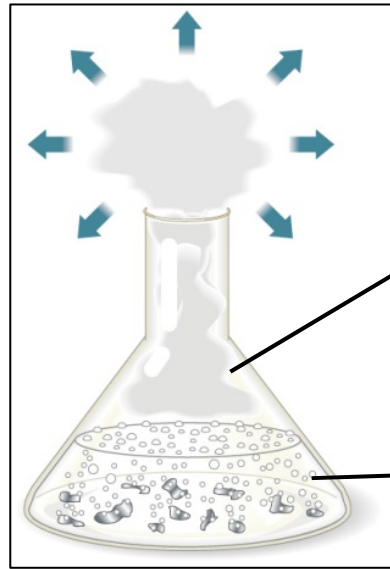
- vrije expansie: $P_{\text{extern}} = 0 \Rightarrow w = 0$

Voorbeeld 1

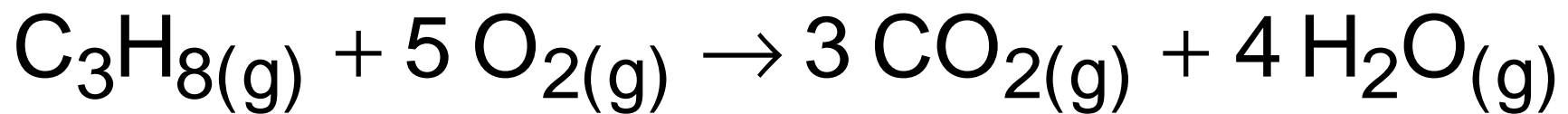
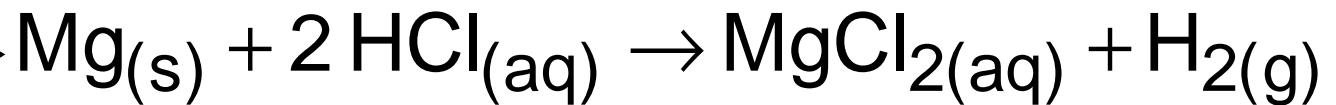
Bereken de hoeveelheid arbeid die geleverd wordt wanneer het volume met 2 cm^3 toeneemt bij $P = 1 \text{ atm}$.

$$w = -0.202 \text{ J}$$

PV-arbeid bij een chemische omzetting¹³



waterstofgas duwt lucht uit de erlenmeyer \Rightarrow verricht arbeid

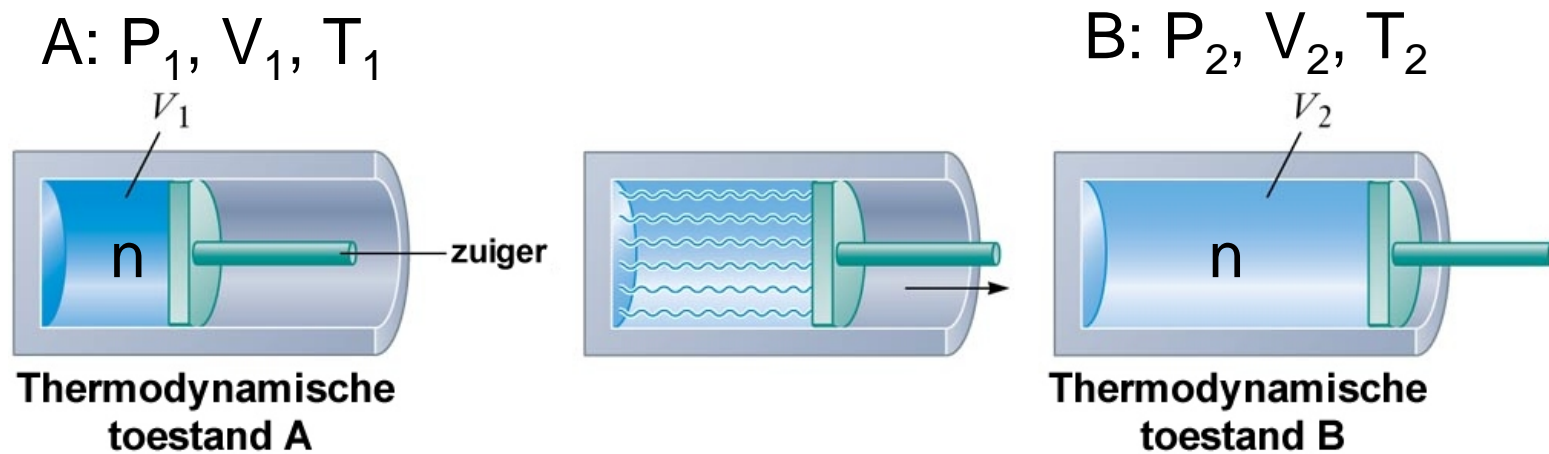


reactanten: 6 mol gas \rightarrow producten: 7 mol gas

$$\Delta n_{\text{gas}} = 7 - 6 = +1 \Rightarrow \Delta V = \frac{\Delta n_{\text{gas}} RT}{P_{\text{gas}}} > 0 : \text{expansie}$$

meeste chemische reacties worden uitgevoerd bij P, T = constant

- **evenwichtstoestand**: eigenschappen systeem constant in de tijd



- **thermodynamisch proces**: toestand A \rightarrow toestand B

$$n, P_1, V_1, T_1 \rightarrow n, P_2, V_2, T_2$$

- **toestandsvergelijking**: beschrijft evenwichtstoestand systeem

$$\text{toestand A: } P_1 V_1 = nRT_1$$

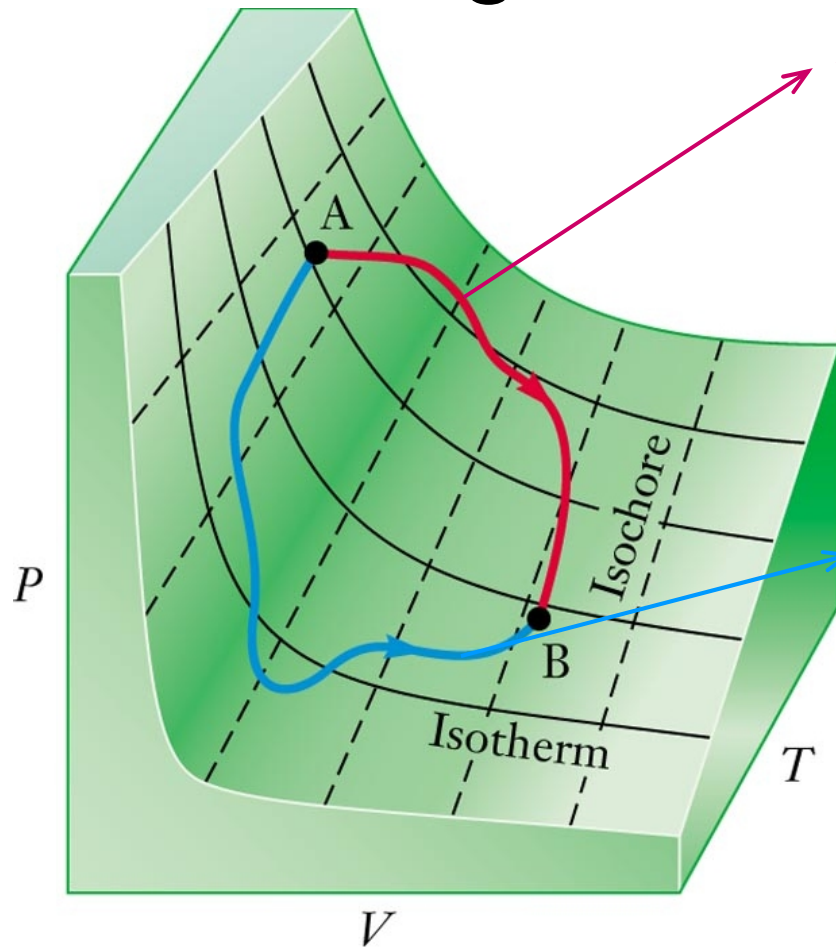
$$\text{toestand B: } P_2 V_2 = nRT_2$$

- **toestandsfunctie**: $P = f(n, V, T)$; $V = f(n, P, T)$; $T = f(n, V, P)$

$$\text{toestand A: } P_1 = nRT_1/V_1$$

$$\text{toestand B: } V_2 = nRT_2/P_2$$

Belang toestandsfuncties in TD



weg 1: toestand A \rightarrow toestand B

$$P_1, V_1, T_1 \rightarrow P_2, V_2, T_2$$

$$\Delta V = V_2 - V_1$$

$$\Delta P = P_2 - P_1$$

$$\Delta T = T_2 - T_1$$

weg 2: toestand A \rightarrow toestand B

$$P_1, V_1, T_1 \rightarrow P_2, V_2, T_2$$

$$\Delta V = V_2 - V_1$$

$$\Delta P = P_2 - P_1$$

$$\Delta T = T_2 - T_1$$

$\Delta X =$ ONAFHANKELIJK van manier waarop A \rightarrow B tot stand gebracht werd

$$\Delta X = X_{\text{eind}} - X_{\text{begin}}$$

LET OP: warmte en arbeid zijn GEEN toestandsfuncties

Inwendige energie U

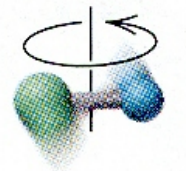
totale energie-inhoud van systeem

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

- bijdragen tot kinetische energie verbindingen



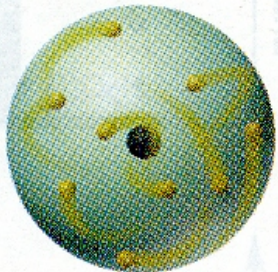
→ $E_{\text{kin, translatie}}$: moleculen bewegen door de ruimte



→ $E_{\text{kin, rotatie}}$: moleculen roteren

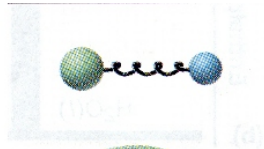


→ $E_{\text{kin, vibratie}}$: gebonden atomen vibreren

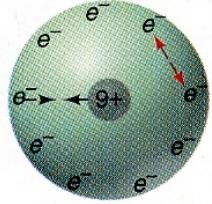


→ $E_{\text{kin, elektronen}}$: elektronen bewegen rond kernen

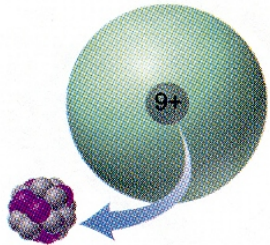
•bijdragen tot potentiële energie verbindingen



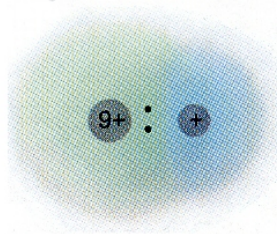
→ $E_{\text{pot, vibratie}}$: krachten tussen vibrerende atomen



→ $E_{\text{pot, atoom}}$: krachten tussen elektronen/kernen



→ $E_{\text{pot, kern}}$: krachten tussen neutronen/protonen



→ $E_{\text{pot, binding}}$: bindingskrachten

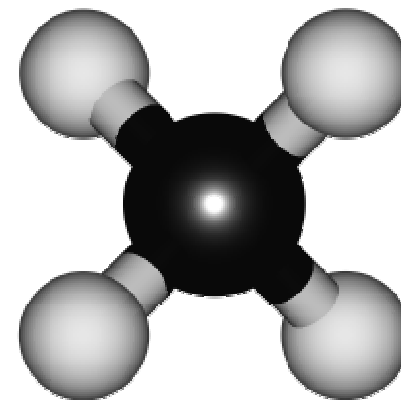
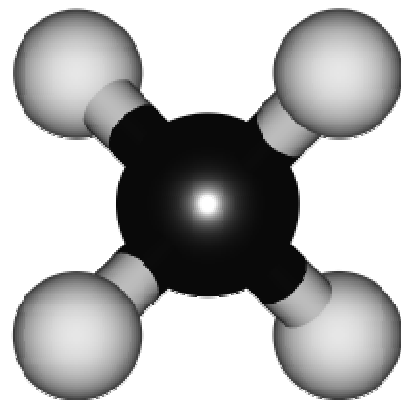
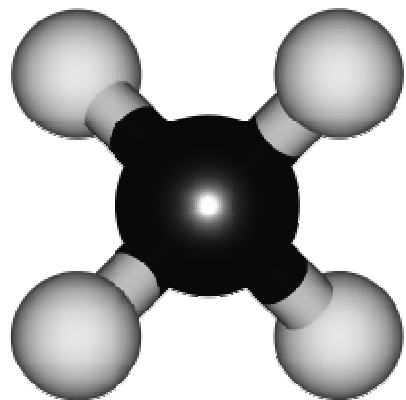


→ E_{pot} : intermoleculaire krachten

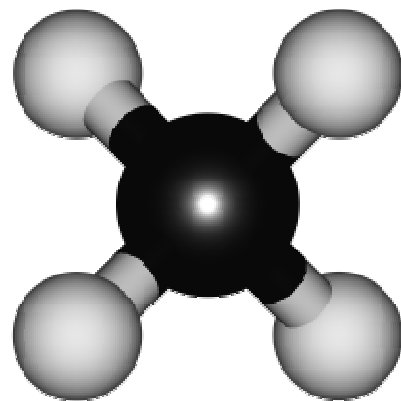
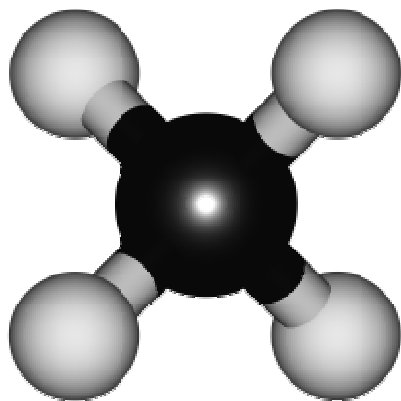
↓
fasetoestand!!!



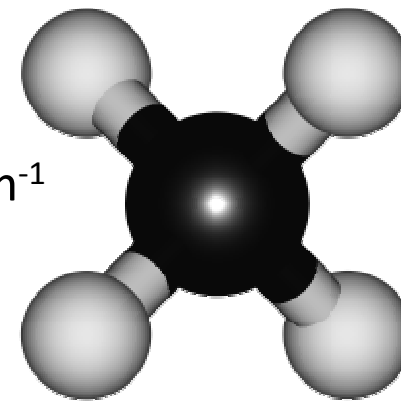
1342 cm^{-1}



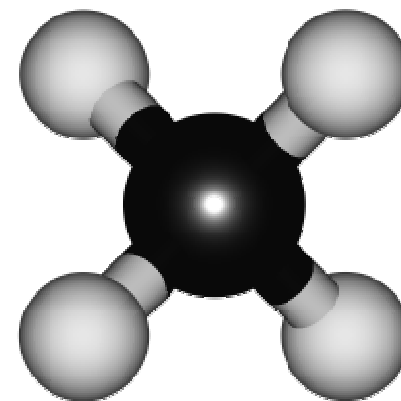
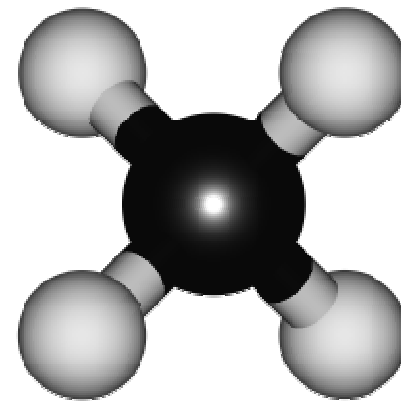
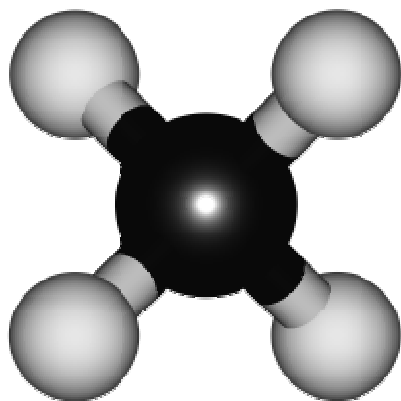
1561 cm^{-1}



3026 cm^{-1}



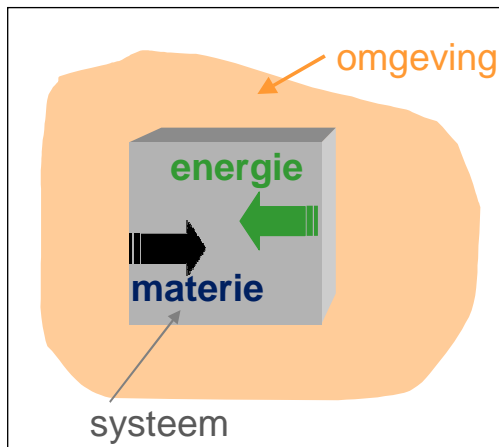
3132 cm^{-1}



Wet van behoud van energie

Wet van behoud van energie (0^{de} HW)

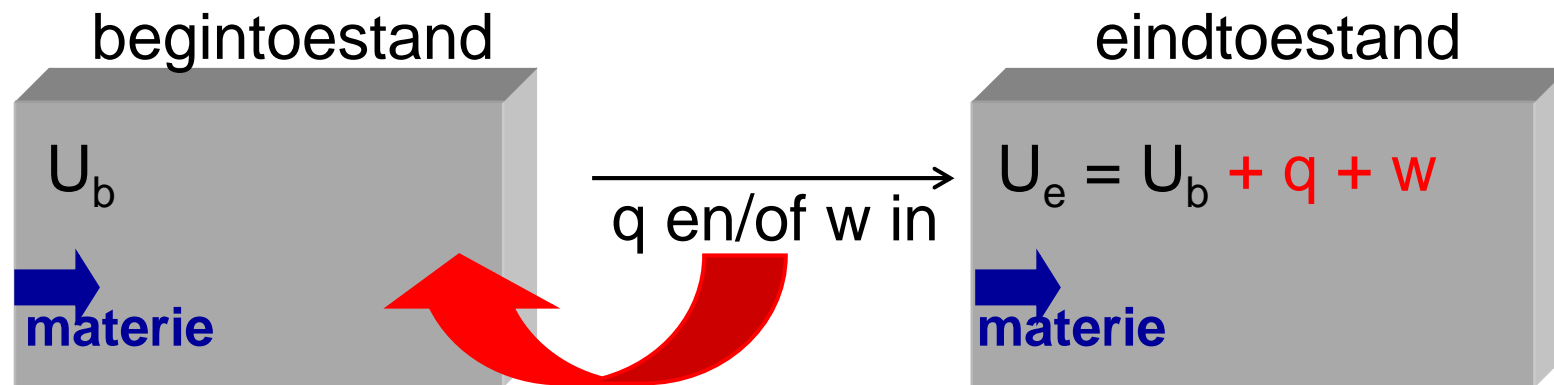
GEÏSOLEERD systeem → GEEN uitwisseling energie
tussen systeem en
omgeving mogelijk



de energie van een GEÏSOLEERD systeem
is constant

1^{ste} hoofdwet van de thermodynamica²¹ (1^{ste} HW)

GESLOTEN systeem \longrightarrow UITWISSELING energie
tussen systeem en
omgeving mogelijk



$$\Delta U = U_{\text{eind}} - U_{\text{begin}} = q + w$$

Hoe veranderingen in U meten?

$$1^{\text{ste}} \text{ HW: } \Delta U = U_{\text{eind}} - U_{\text{begin}} = q + w$$

- **arbeid**: $w = -P\Delta V$ (enkel PV-arbeid beschouwen)

$$\Rightarrow \text{meten volume: } \Delta V = V_{\text{eind}} - V_{\text{begin}}$$

- **compressie**: $\Delta V = V_{\text{eind}} - V_{\text{begin}} < 0 \Rightarrow w > 0: U_{\text{systeem}} \uparrow$

- **expansie**: $\Delta V = V_{\text{eind}} - V_{\text{begin}} > 0 \Rightarrow w < 0: U_{\text{systeem}} \downarrow$

- **warmte**: $q = \text{transfer van THERMISCHE energie}$

$$\Rightarrow \text{meten temperatuur: } \Delta T = T_{\text{eind}} - T_{\text{begin}}$$

$$\Delta T = T_{\text{eind}} - T_{\text{begin}} < 0 \Rightarrow q < 0: U_{\text{systeem}} \downarrow$$

$$\Delta T = T_{\text{eind}} - T_{\text{begin}} > 0 \Rightarrow q > 0: U_{\text{systeem}} \uparrow$$

kwantitatief verband tussen ΔT en $q \Rightarrow$ warmtecapaciteit C

Warmtecapaciteit C_p en C_v

$$C = \frac{q}{\Delta T} \quad \text{Enthalpie: } H = U + PV$$

- $V = \text{constant}; w = -P\Delta V = 0$

$$q_v = C_v \times \Delta T$$

$$\Delta U = q_v$$

$$C_v = \frac{q_v}{\Delta T} = \frac{\Delta U}{\Delta T}$$

- $P = \text{constant}; w = -P\Delta V \neq 0$

$$q_p = C_p \times \Delta T$$

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

$$\Delta U = q_p - P\Delta V = \Delta H - P\Delta V$$

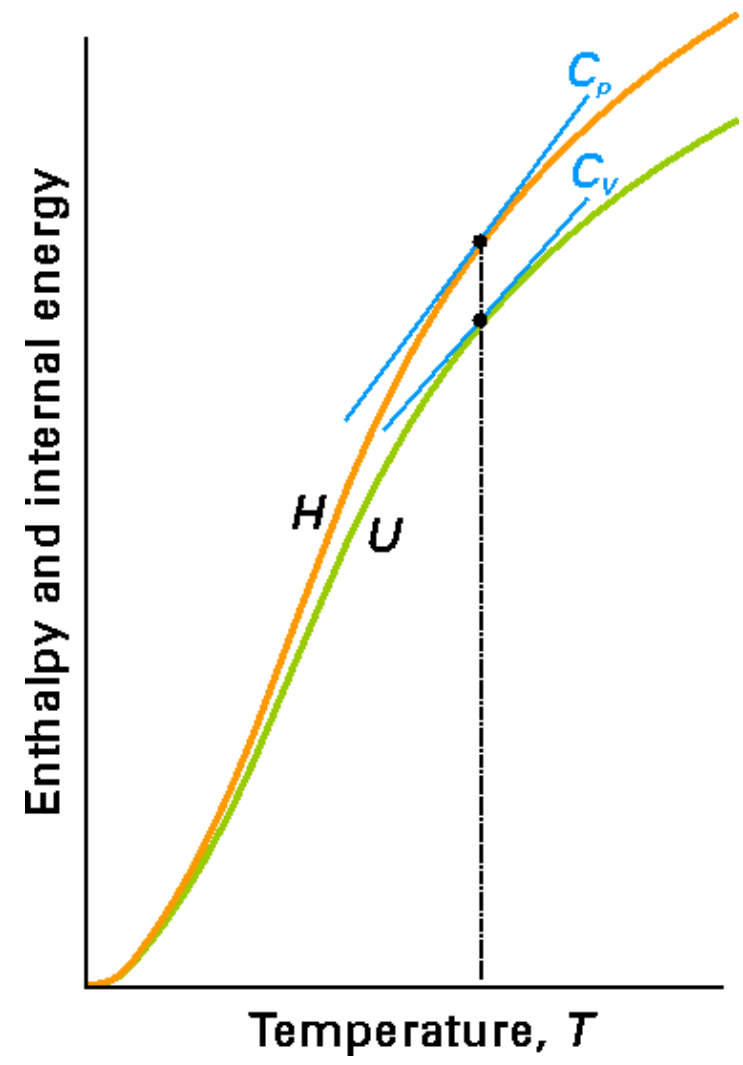
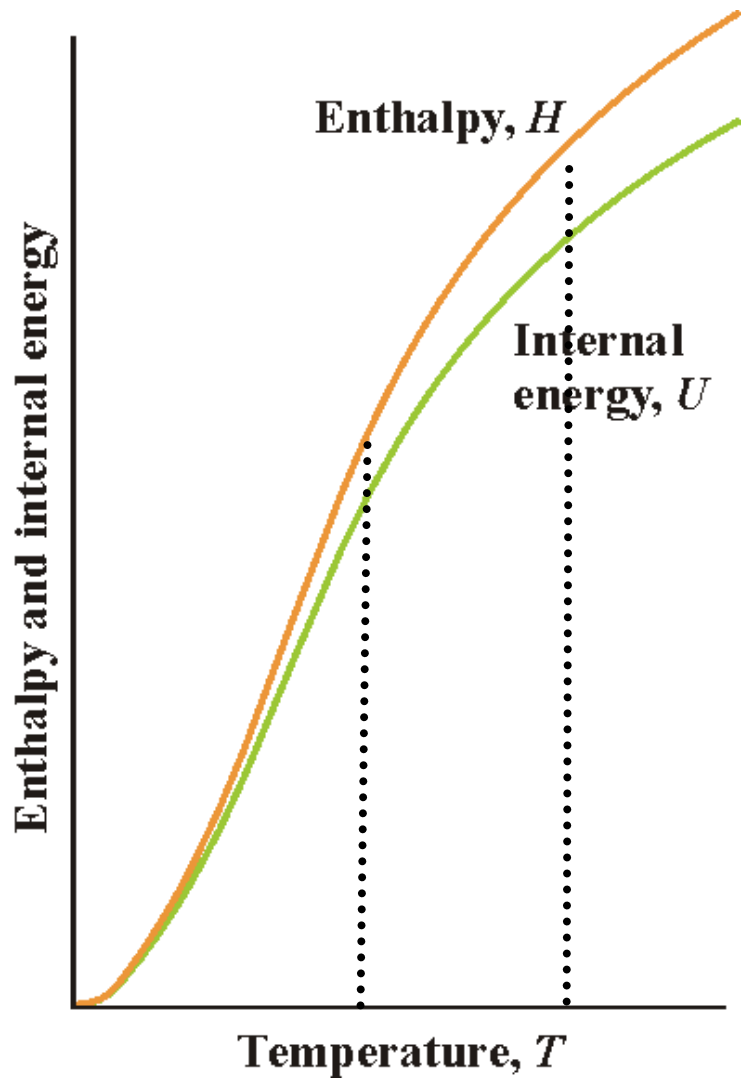
$$\Delta H = q_p$$

$$C_p = \frac{q_p}{\Delta T} = \frac{\Delta H}{\Delta T}$$

- opwarmen of afkoelen van vaste stof/vloeistof: $\Delta V \cong 0 \Rightarrow C_v \cong C_p$

- opwarmen of afkoelen van gas: $\Delta V \neq 0 \Rightarrow C_v \neq C_p$

$$\text{ideaal gas} \Rightarrow C_p = \frac{\Delta H}{\Delta T} = \frac{\Delta U + P\Delta V}{\Delta T} = \frac{\Delta U + nR\Delta T}{\Delta T} = C_v + nR$$



$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

C_v en C_p mogen constant beschouwd indien ΔT niet té groot is

Warmtecapaciteit C is TD-eigenschap²⁵

- is een extensieve eigenschap van verbinding (fase!!!)
- maat voor vermogen van verbinding om energie op te slaan
- C_s : specifieke warmtecapaciteit [J/g K] → intensief

$$C_s = \frac{C}{m} = \frac{q}{m \Delta T}$$

- C_m : molaire warmtecapaciteit [J/mol K] → intensief

$$C_m = \frac{C}{n} = \frac{q}{n \Delta T}$$

- hangt af van manier waarop warmtetransfer uitgevoerd wordt
 - C_v : warmtecapaciteit gemeten bij constant volume
 - C_p : warmtecapaciteit gemeten bij constante druk

LET OP: warmte en arbeid zijn GEEN toestandsfuncties

$C_{p,m}$: karakteristiek voor verbinding in²⁶
gegeven fasetoestand

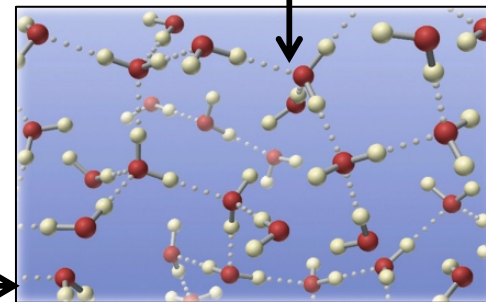
**Specifieke warmtecapaciteit
bij constante druk (25°C)**

$C_{p,m}$: zie bijlage 3

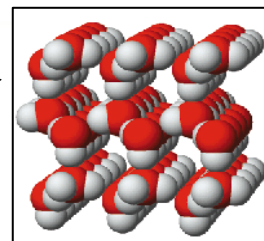
$C_{p,s}$ [J/g K]

Hg(ℓ)	0.140
Cu(s)	0.385
Fe(s)	0.449
SiO ₂ (s)	0.739
CaCO ₃ (s)	0.818
O ₂ (g)	0.917
→ H ₂ O(ℓ)	4.18
→ H ₂ O(s)	2.06

fexibel netwerk H-bruggen kan energie opslaan in vibraties



water



ijs

Soortelijke warmtecapaciteit $C_{p,s}$ ($\text{J g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)²⁷

Symbol or formula

Name

($\text{J g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)

Elements

Al	Aluminum	0.902
C	Carbon (graphite)	0.720
Fe	Iron	0.451
Cu	Copper	0.385
Au	Gold	0.128

Compounds

$\text{NH}_3(\ell)$	Ammonia	4.70
$\text{H}_2\text{O}(\ell)$	Water (liquid)	4.184
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\ell)$	Ethanol	2.46
$(\text{CH}_2\text{OH})_2(\ell)$	Ethylene glycol (antifreeze)	2.42
$\text{H}_2\text{O}(\text{s})$	Water (ice)	2.06
$\text{CCl}_4(\ell)$	Carbon tetrachloride	0.861
$\text{CCl}_2\text{F}_2(\ell)$	A chlorofluorocarbon (CFC)	0.598

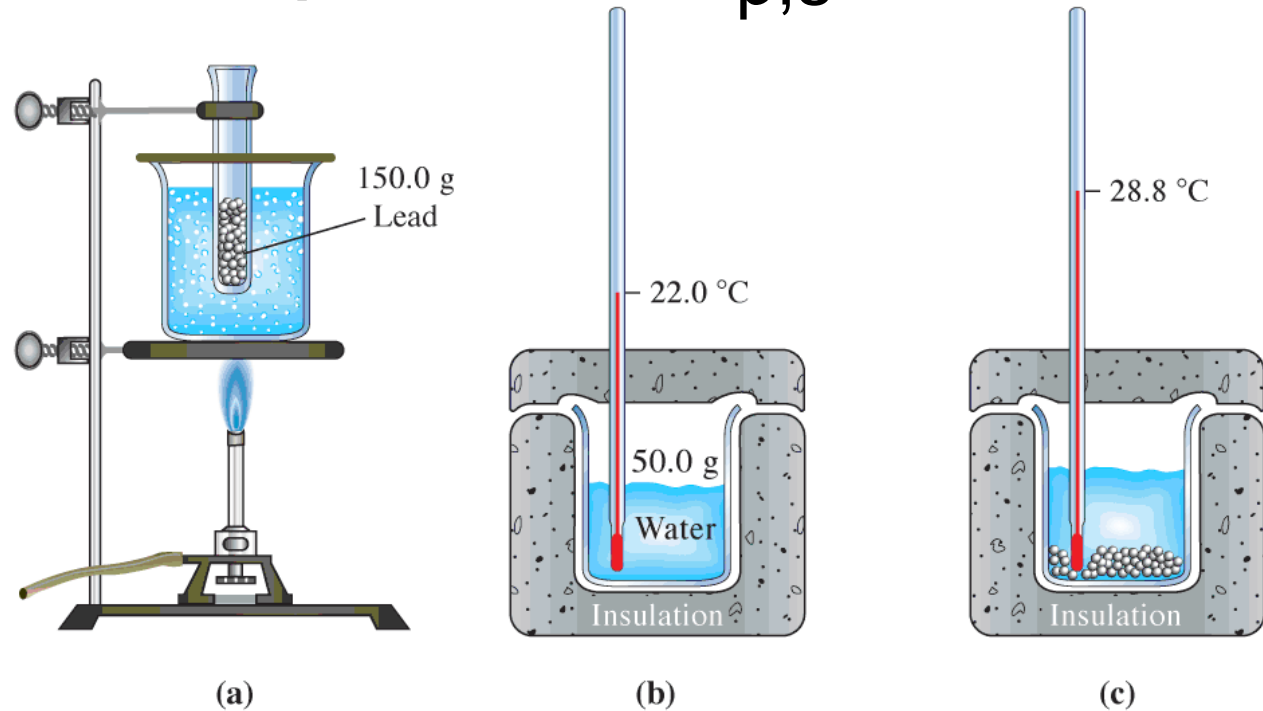
Common solids

Wood	1.76
Concrete	0.88
Glass	0.84
Granite	0.79

Experimentele bepaling specifieke warmtecapaciteit $C_{p,s}$

► FIGURE 7-3
Determining the specific heat of lead

(a) A 150.0 g sample of lead is heated to the temperature of boiling water (100.0 °C). (b) A 50.0 g sample of water is added to a thermally insulated beaker, and its temperature is found to be 22.0 °C. (c) The hot lead is dumped into the cold water, and the temperature of the final lead–water mixture is 28.8 °C.



$$q_{\text{lead}} = -q_{\text{water}}$$

$$C_{p,s,\text{lead}} m_{\text{lead}} \Delta T_{\text{lead}} = -C_{p,s,\text{water}} m_{\text{water}} \Delta T_{\text{water}}$$

Voorbeeld 2

Een blok metaal van 1 kg wordt opgewarmd tot 400 K en in 300 g water bij 21°C gegoooid waardoor de temperatuur van het water stijgt tot 27°C. Bepaal de specifieke warmtecapaciteit van het metaal.

$$C_{p,s,\text{metaal}} = 0.075 \frac{\text{J}}{\text{gK}}$$

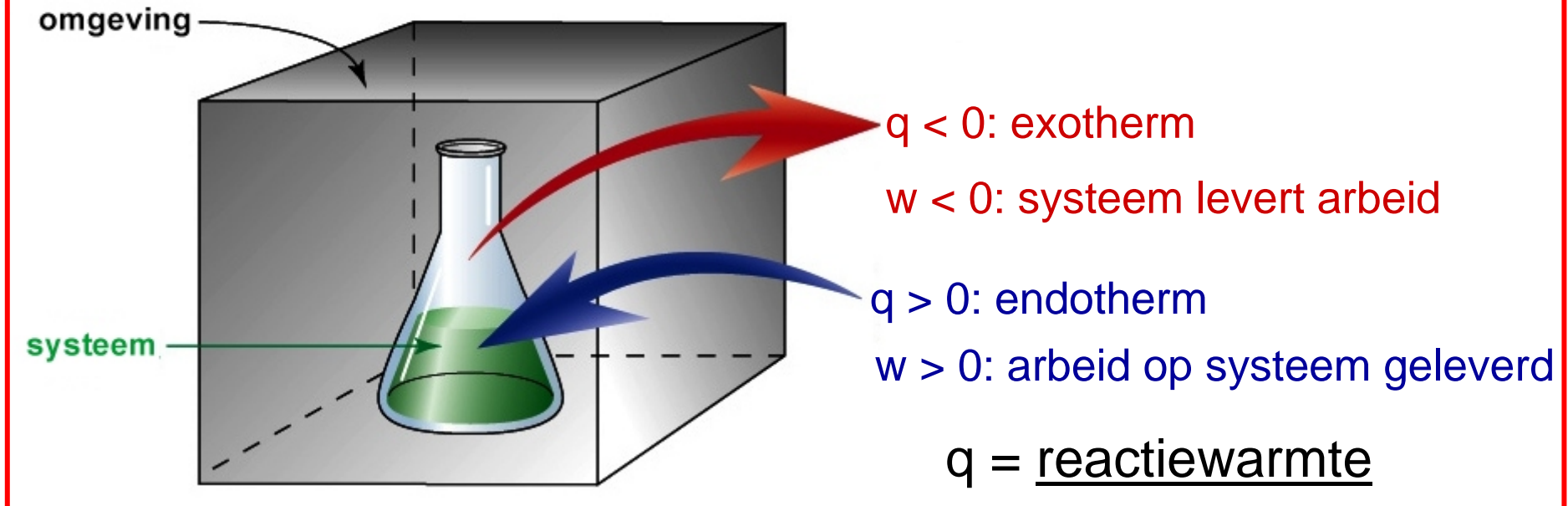
1^{ste} HW toegepast op chemische omzettingen

begintoestand → eindtoestand

reactanten → producten

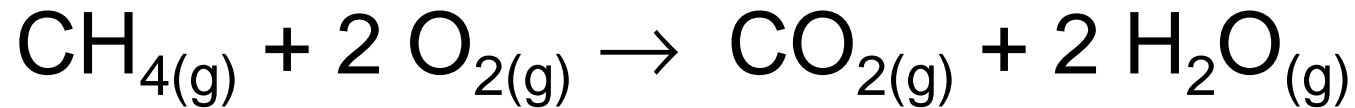
$$\Delta U_{\text{reactie}} = q + w = U_{\text{producten}} - U_{\text{reactanten}}$$

energieveranderingen meten vanuit standpunt *SYSTEMEEM*



een chemisch systeem kan enkel die veranderingen ondergaan waarbij de inwendige energieverandering gecompenseerd wordt door een corresponderende netto-energietransfer met de omgeving

begintoestand → eindtoestand



$$\Delta U_{\text{reactie}} = U_{\text{producten}} - U_{\text{reactanten}}$$

$$\Delta U_{\text{reactie}} = \left(1 \times U_{m,\text{CO}_2(g)} + 2 \times U_{m,\text{H}_2\text{O}(g)} \right) - \left(1 \times U_{m,\text{CH}_4(g)} + 2 \times U_{m,\text{O}_2(g)} \right)$$



!!!!stoichiometrische coëfficiënten en fase toestand!!!!

$$\Delta U_{\text{reactie}} = \sum_j n_j U_{m,j} - \sum_i n_i U_{m,i}$$

i: reactanten; j: producten

U : inwendige energie [J]; extensieve toestandsfunctie

U_m of u : molaire inwendige energie [J/mol]; intensieve toestandsfunctie

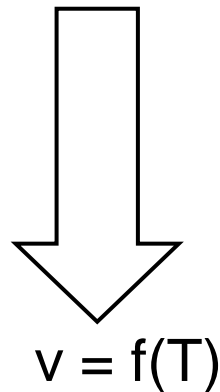
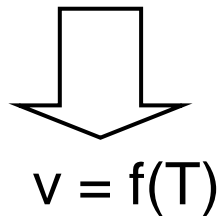
Oorsprong veranderingen in U bij chemische reacties

$$U_{\text{molecule}} = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}}$$

- E_{kin} : beweging van:
 - elektronen
 - atomen
 - moleculen

- E_{pot} : bindingskrachten tussen atomen
bindingskrachten kernen/elektr.

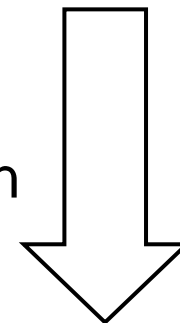
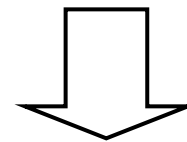
reactanten → producten



$T = \text{constant}$

⇒ verandert weinig bij reactie

reactanten → producten

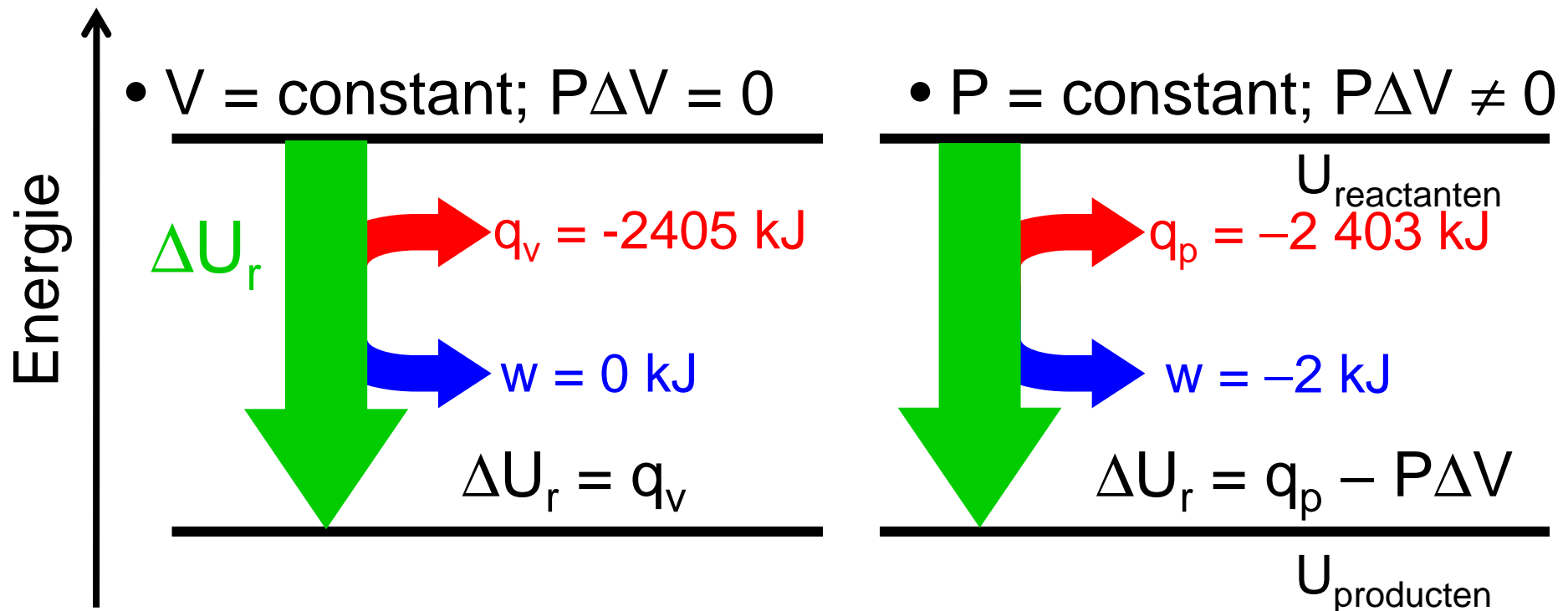
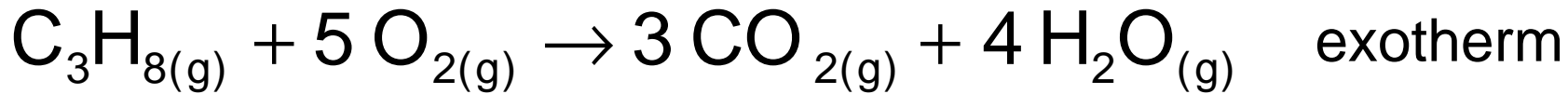


atomen behouden identiteit bij reactie

⇒ verandert sterk bij reactie

$\Delta U_r \Leftrightarrow$ verschil sterkte bindingen in reactanten en producten

Reactiewarmte bij constant volume en constante druk



$$\Delta U_{\text{reactie}} = q + w = U_{\text{producten}} - U_{\text{reactanten}}$$

Enthalpie $H = U + PV$

H: enthalpie [J]; extensieve toestandsfunctie

H_m of h : molaire enthalpie [J/mol]; intensieve toestandsfunctie

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

- $V = \text{constant}$; $P\Delta V = 0$

$$\Delta U_r = q_v$$

- $P = \text{constant}$; $P\Delta V \neq 0$

$$\Delta U_r = q_p - P\Delta V$$

$$\Delta U_r = \Delta H_r - P\Delta V$$

$$\Delta H_r = q_p$$

- meeste chemische omzettingen verlopen bij constante druk

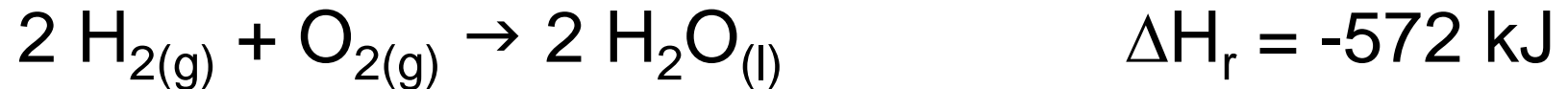
→ $w = -P\Delta V$: meestal verwaarloosbaar t.o.v. ΔH_r

$$\Delta U_r \approx \Delta H_r = q_p = H_{\text{producten}} - H_{\text{reactanten}}$$

uitz.: elektrochemische reacties → elektrische arbeid

Voorbeeld 3

Onderstaande reactie wordt uitgevoerd bij 25°C.



Wat is de arbeid betrokken bij deze reactie?

- a) 7.4 kJ
- b) -7.4 kJ
- c) 5.0 kJ
- d) -5.0 kJ
- e) 2.5 kJ

a

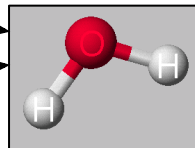
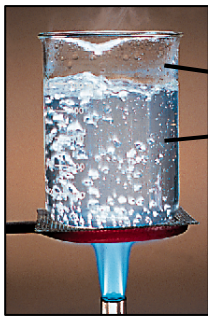
Enthalpieverandering bij fysische processen

Enthalpieverandering bij fysische processen ⁴⁰

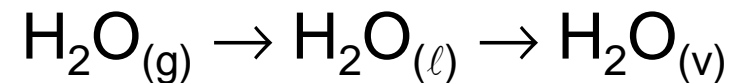
- Opwarmen & afkoelen bij $P = \text{const} \Rightarrow \Delta H = q_p$

$$\Delta H = C_p \Delta T$$

- Fase-overgang: P én $T = \text{const} \Rightarrow \Delta H = q_p$



Vb.: waterdamp \rightarrow water \rightarrow ijs



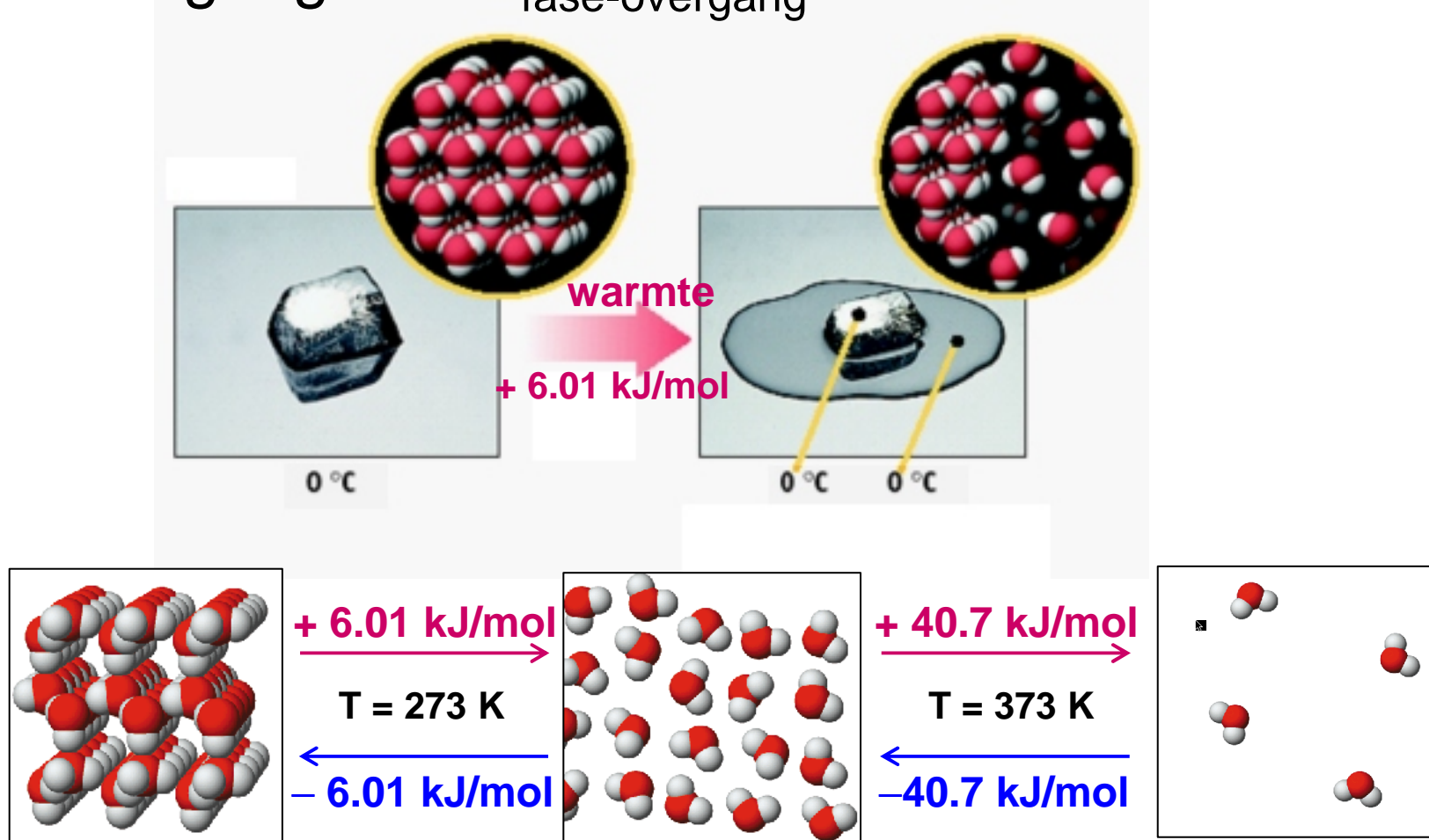
$q_{\text{fase-overgang}}$: warmtetransfer bij fase-overgang

$$\Delta H_{\text{fase-overgang}} = q_p$$

- Opwarmcurve: $T = f(q_{\text{toegevoerd}})$ bij $P = \text{const}$.

Faseveranderingen P én $T = \text{constant}$ ⁴¹

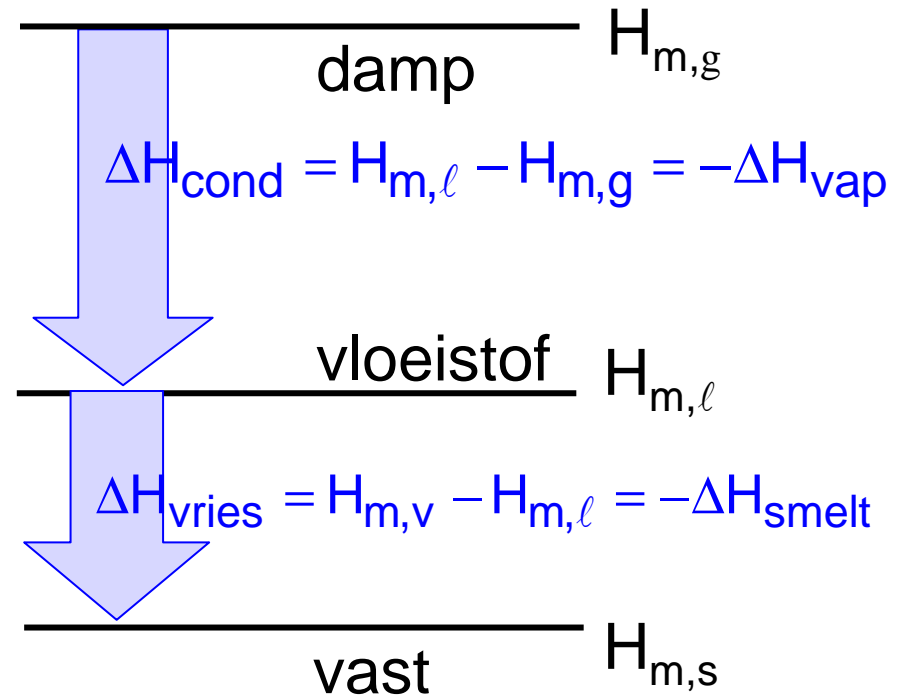
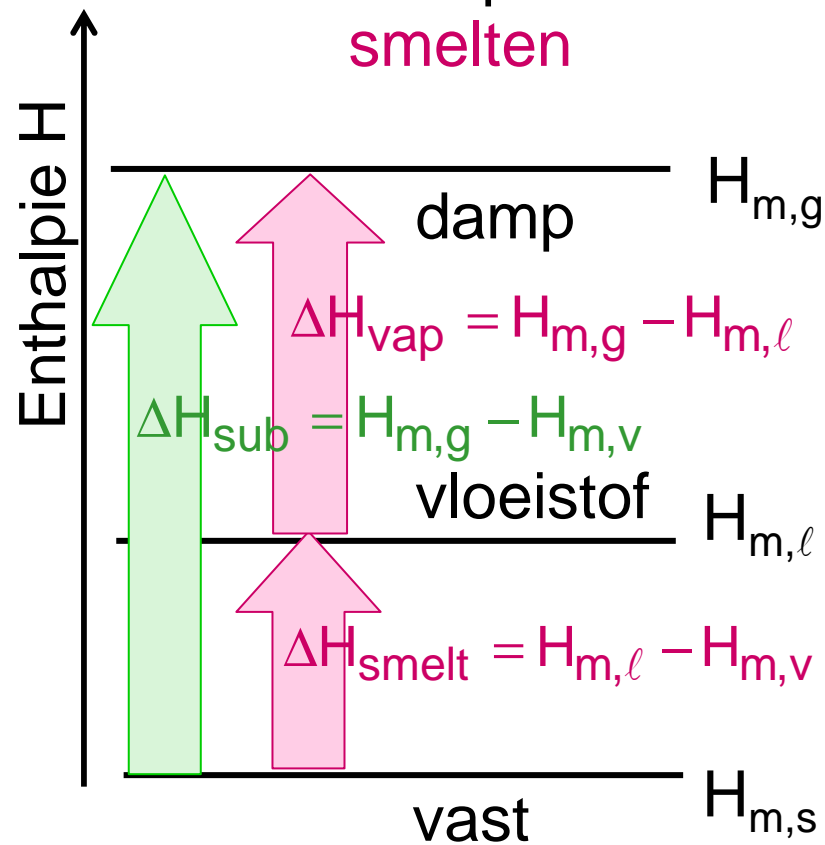
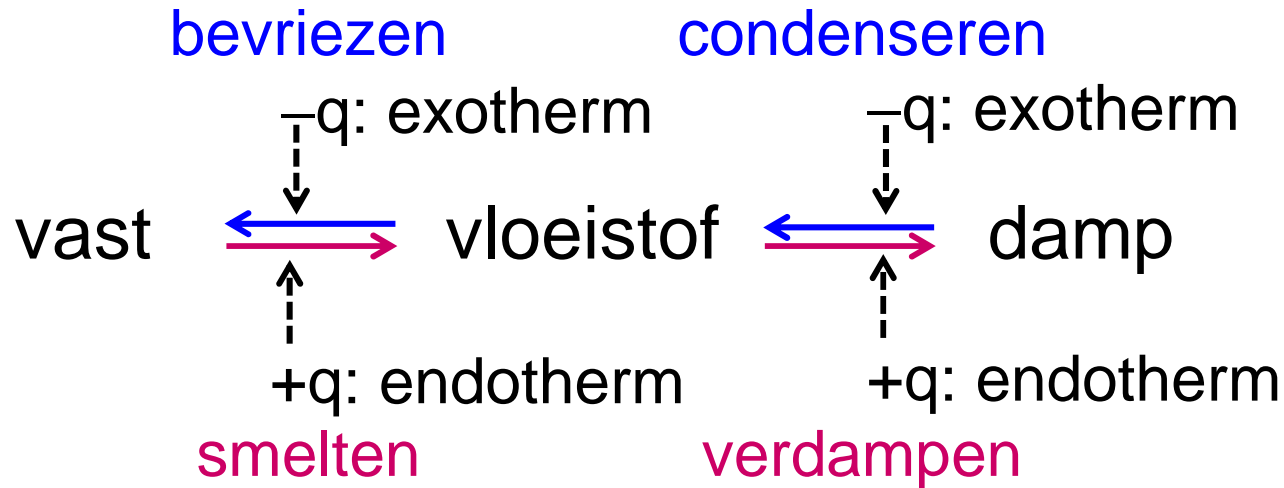
fase-overgang: $T = T_{\text{fase-overgang}}$ en $P = 1 \text{ bar}$



intermoleculaire krachten: vaste stof > vloeistof >>> damp

$$\Rightarrow \Delta H_{\text{smelt}} < \Delta H_{\text{vap}}$$

H: toestandsfunctie



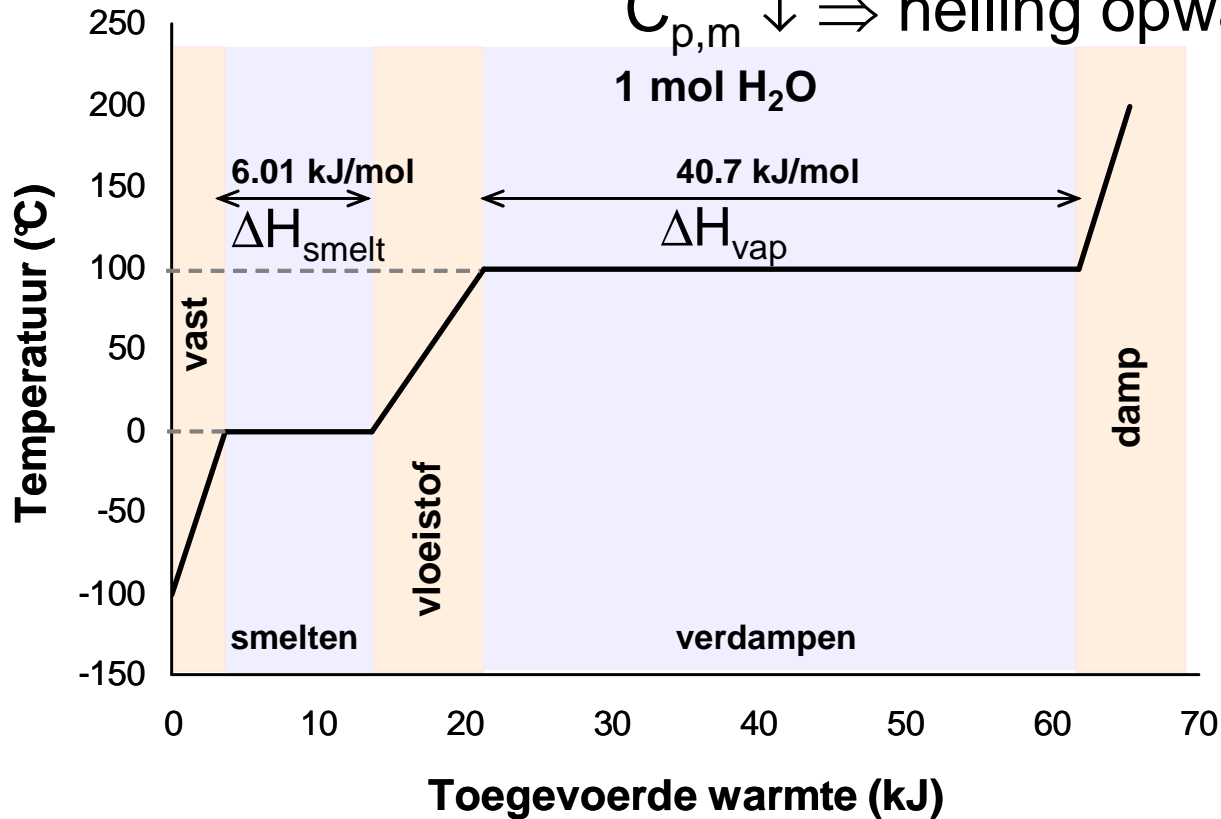
Opwarmcurve: $T = f(q_{\text{toegevoerd}})$ bij $P = \text{const.}$

$$C_p = \frac{\Delta H}{\Delta T} = \frac{q_p}{\Delta T}$$

$$\Delta T = \frac{q_p}{C_{p,m}} \Rightarrow T_2 = T_1 + \frac{q_p(T_2 \rightarrow T_1)}{C_{p,m}}$$



$C_{p,m} \downarrow \Rightarrow$ helling opwarmcurve \uparrow



$\frac{\Delta T}{\Delta t} = \text{constant}$

$$C_{p,m, \text{ stoom}} < C_{p,m, \text{ ijs}} < C_{p,m, \text{ water}}$$

$$34 \text{ J/mol K} < 37 \text{ J/mol K} < 75 \text{ J/mol K}$$

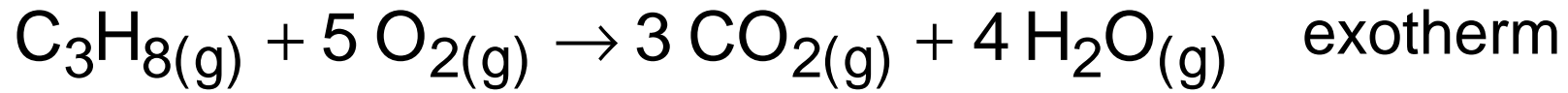
Enthalpieverandering bij chemische processen

chemische reacties: P én T = constant $\Rightarrow q_p = \Delta H_r$ ⁴⁵

$$\Delta H_r = H_{\text{eind}} - H_{\text{begin}} = H_{\text{producten}} - H_{\text{reactanten}}$$

- chemische reacties: vooral ΔH_r° is van belang
- oorsprong warmte-effect chemische reactie
- bepaling reactie-enthalpie ΔH_r
 - experimenteel: calorimetrie
 - berekenen
- T-afhankelijkheid reactie-enthalpie
- praktisch gebruik warmte-effect chemische reactie
 - energiebron: voeding, brandstoffen

Chemische reacties: vooral ΔH_r is van belang ⁴⁶



$$6 \text{ mol gas} \rightarrow 7 \text{ mol gas} \quad P\Delta V = \Delta n_{\text{gas}} RT$$

$$V = \text{const.}; P\Delta V = 0 \quad \left| \quad P = \text{const.}; P\Delta V \neq 0$$

$$\Delta U_r = q_v = -2405 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_r = q_p = -2403 \text{ kJ}$$

$$\Delta U_r = \Delta H_r - P\Delta V = -2405 \text{ kJ}$$

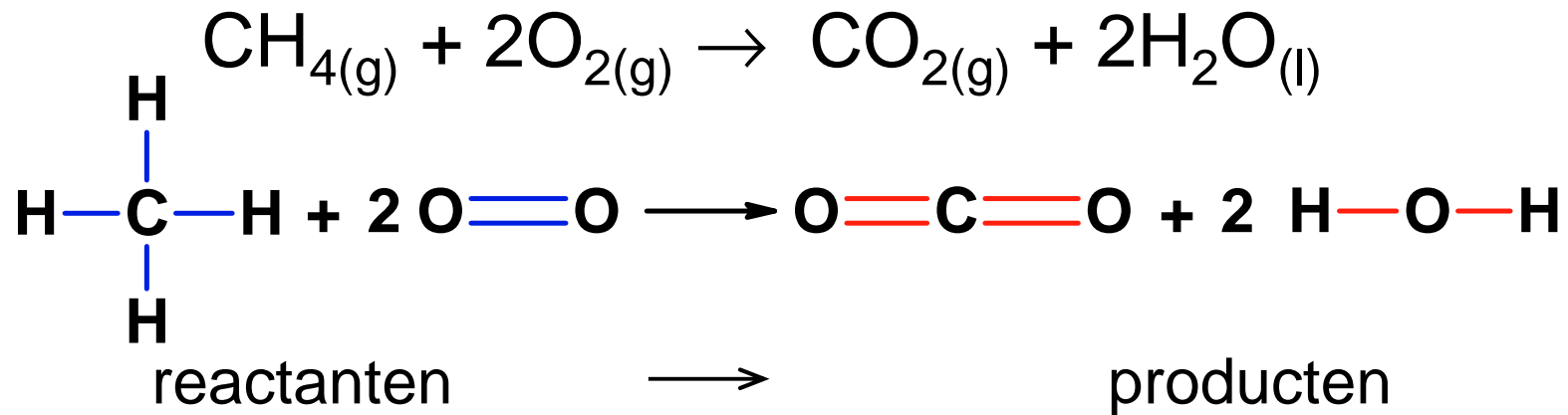
$$\Rightarrow w = -P\Delta V = -2 \text{ kJ}$$

$\rightarrow w$ verwaarloosbaar t.o.v. ΔH_r

$$U_{\text{producten}} - U_{\text{reactanten}} = \Delta U_r \approx \Delta H_r = q_p = H_{\text{producten}} - H_{\text{reactanten}}$$

geldt voor meeste chemische omzettingen
elektrische arbeid \leftarrow uitz.: elektrochemische reacties

Oorsprong warmte-effecten chemische reactie ⁴⁷



4 C-H breken

2 × 1 O=O breken

2 C=O gevormd

2 × 2 O-H gevormd

$\Delta U_r \approx \Delta H_r = q_p \Leftrightarrow$ verschil in sterkte
 bindingen in reactanten en in
 producten

	BDE (kJ/mol)
reactanten	
C-H	410
O=O	498
producten	
C=O	799
O-H	460

Bepaling ΔH_r

$$\Delta H_r = H_{\text{eind}} - H_{\text{begin}} = H_{\text{producten}} - H_{\text{reactanten}}$$

Absolute waarden van H kunnen NIET gemeten worden; enkel enthalpieverschillen kunnen bepaald worden $\Rightarrow H_{\text{producten}}$ en $H_{\text{reactanten}}$ kan NIET gemeten worden; enkel $\Delta H_{\text{reactie}}$ kan bepaald worden

• Experimenteel: calorimetrie

- bij constante druk: $q_p = \Delta H_r$
- bij constante volume: $q_v = \Delta U_r$; $\Delta H_r = \Delta U_r + P\Delta V$

• Berekenen

- wet van Hess: combineren van reactie-enthalpiën
- uit BDE's
- uit standaardvormingsenthalpiën Δh°_v

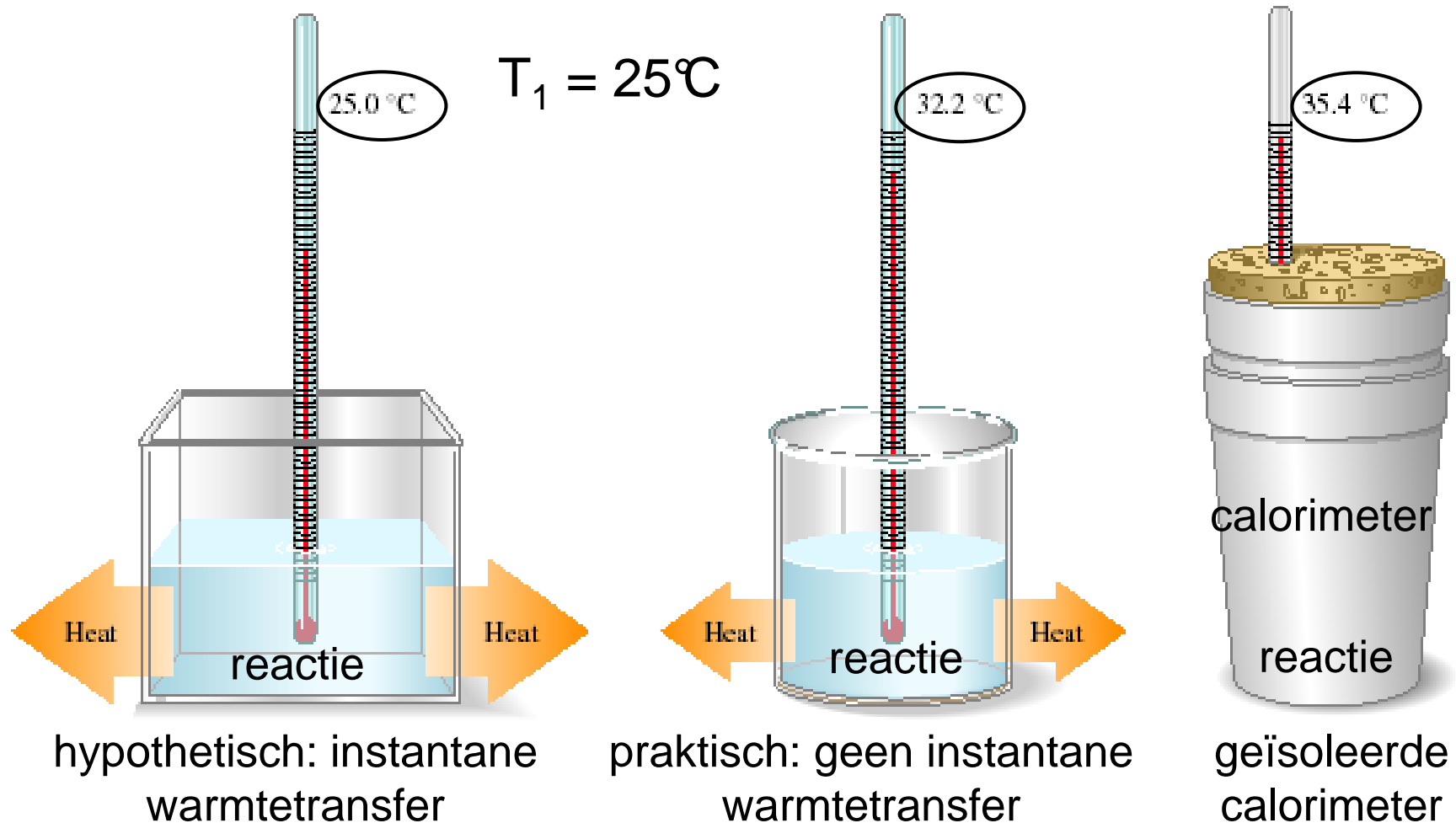


bijlage 3

Calorimetrie

P = constant: meten van $q_p = \Delta H_r$

$$\Delta H_r = q_p = C_p \times \Delta T = C_p (T_2 - T_1)$$



$V = \text{constant}$: meten van $q_v = \Delta U_r$

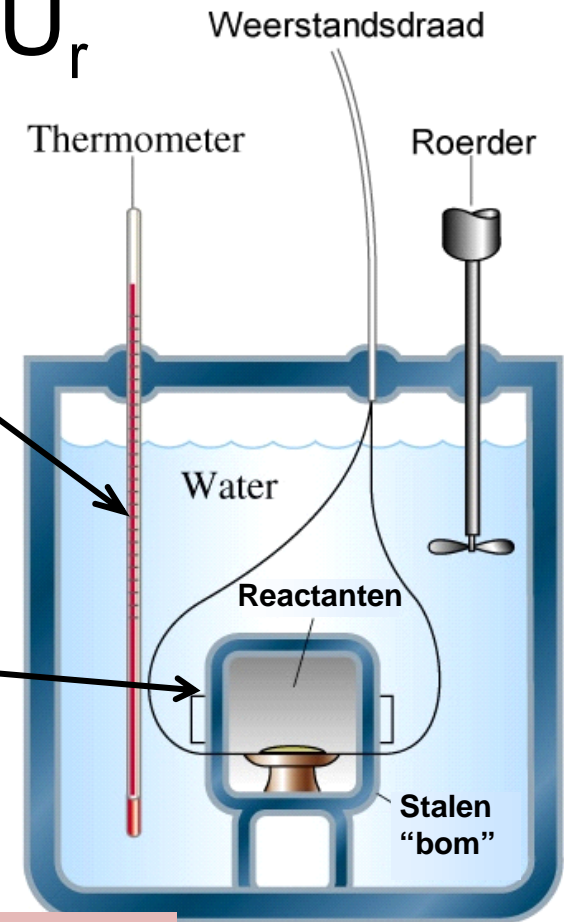
$$\Delta U_r = q_v = C_v \times \Delta T$$

$$q_{\text{water}} = C_{v,s,\text{water}} \times m_{\text{H}_2\text{O}} \times \Delta T$$

calorimeterconstante; [J/K]

$$q_{\text{bom}} = C_{v,\text{bom}} \times \Delta T$$

$$q_{\text{reactie}} = q_v = \Delta U_r = -(q_{\text{water}} + q_{\text{bom}})$$



$$\Delta H_r = \Delta U_r + P\Delta V = \Delta U + \Delta n_{\text{gas}} RT_{\text{reactie}}$$

$$\Delta n_{\text{gas}} = n_{\text{gas, producten}} - n_{\text{gas, reactanten}}$$

$$w = -P\Delta V_{\text{gas}}; \Delta V_{\text{gas}} \gg \Delta V_{\text{vloeistof}}$$

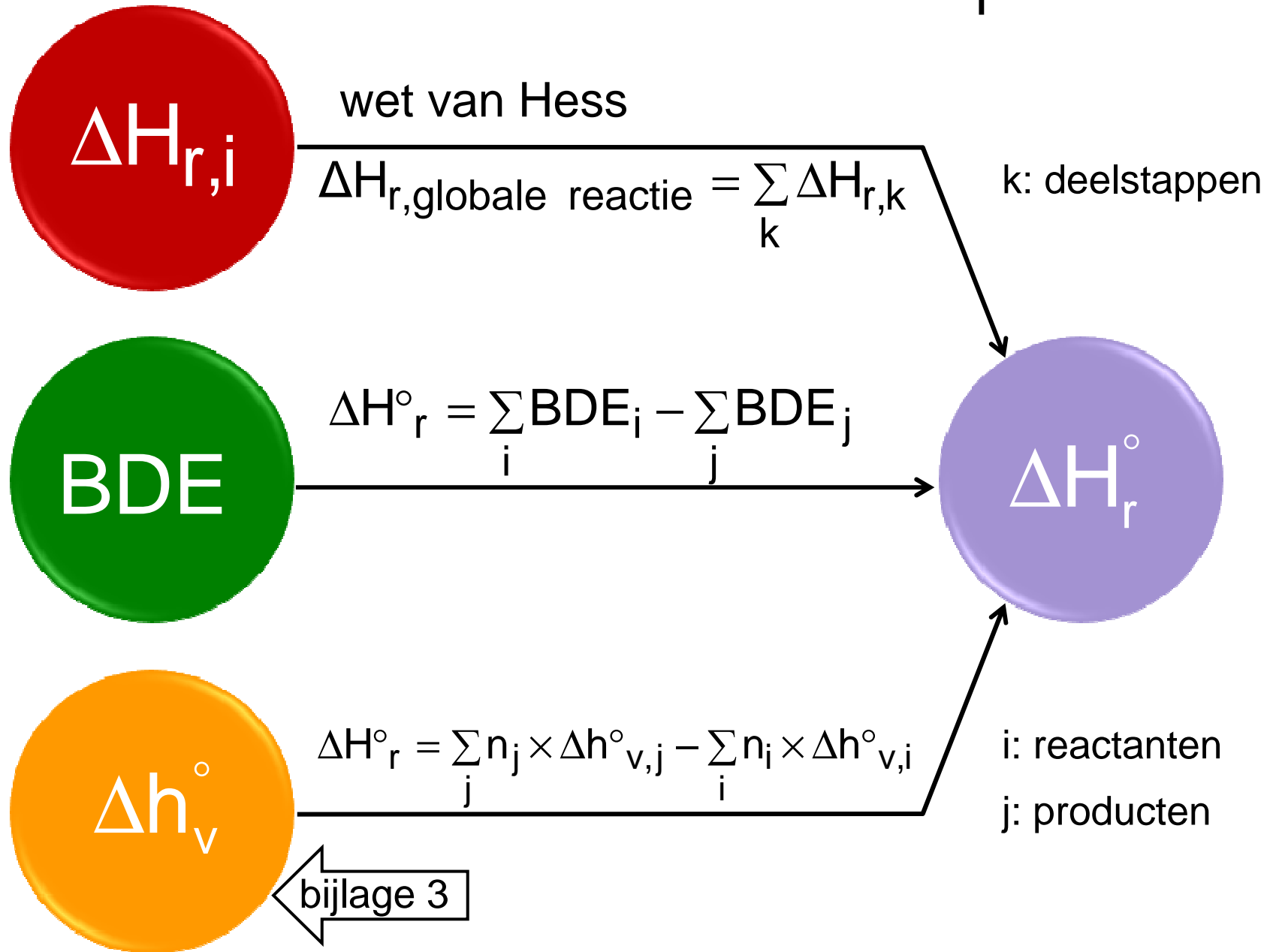
$w \ll \Delta H_r$ (wordt soms verwaarloosd indien Δn_{gas} klein is)

Voorbeeld 4

1 gram octaan wordt verbrand in een bomcalorimeter die 1200 g water bevat bij 25°C. Als gevolg van de reactie stijgt de temperatuur van het water tot 33.2 °C. De calorimeter-constante bedraagt 824 J/K. Bereken de reactie-enthalpie.

$$\Delta H_r = -10\,941 \text{ kJ}$$

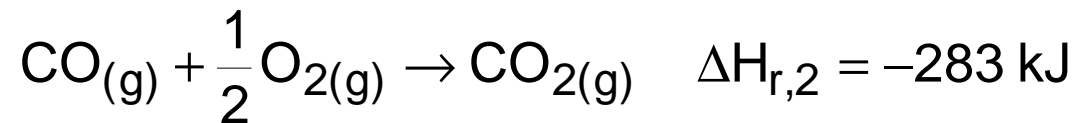
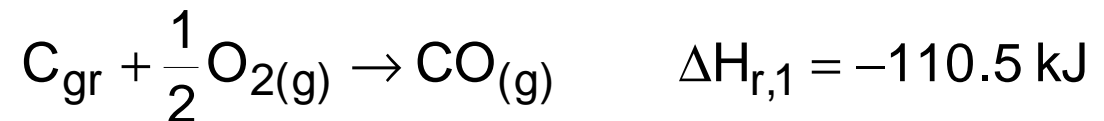
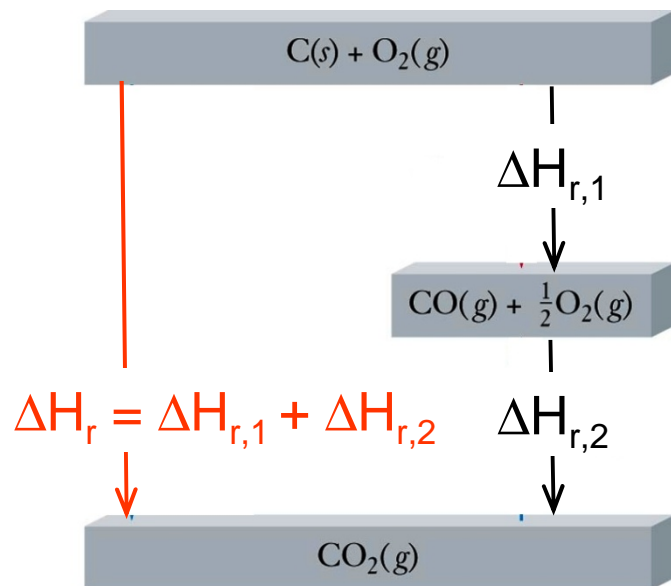
Berekenen van ΔH_r



Wet van Hess

combineren van reactie-enthalpiën

H: toestandsfunctie

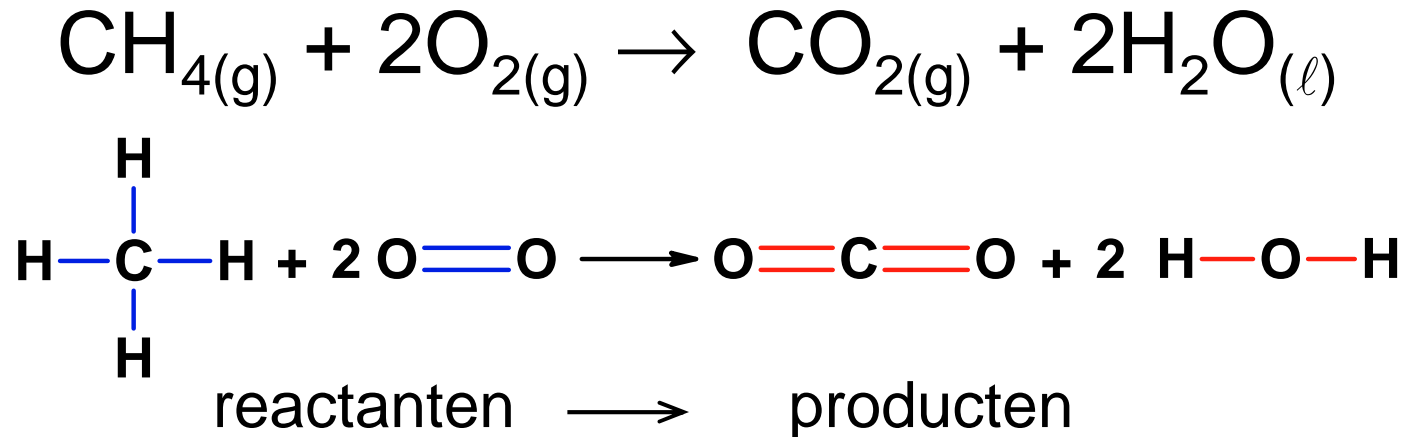


$C_s = \text{grafiet} = C_{gr}$

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

ΔH°_r uit BDE's

BDE $X-Y = \Delta H^\circ_r$ breking $X-Y$



4 C-H breken
 2 \times 1 O=O breken
 2 C=O gevormd
 2 \times 2 O-H gevormd

$$\Delta H^\circ_r = [(4 \times \text{BDE C-H}) + (2 \times \text{BDE O=O})] - [(2 \times \text{BDE C=O}) + (4 \times \text{BDE O-H})]$$

$$\Delta H^\circ_r = \sum_i \text{BDE}_i - \sum_j \text{BDE}_j$$

i: reactanten

j: producten

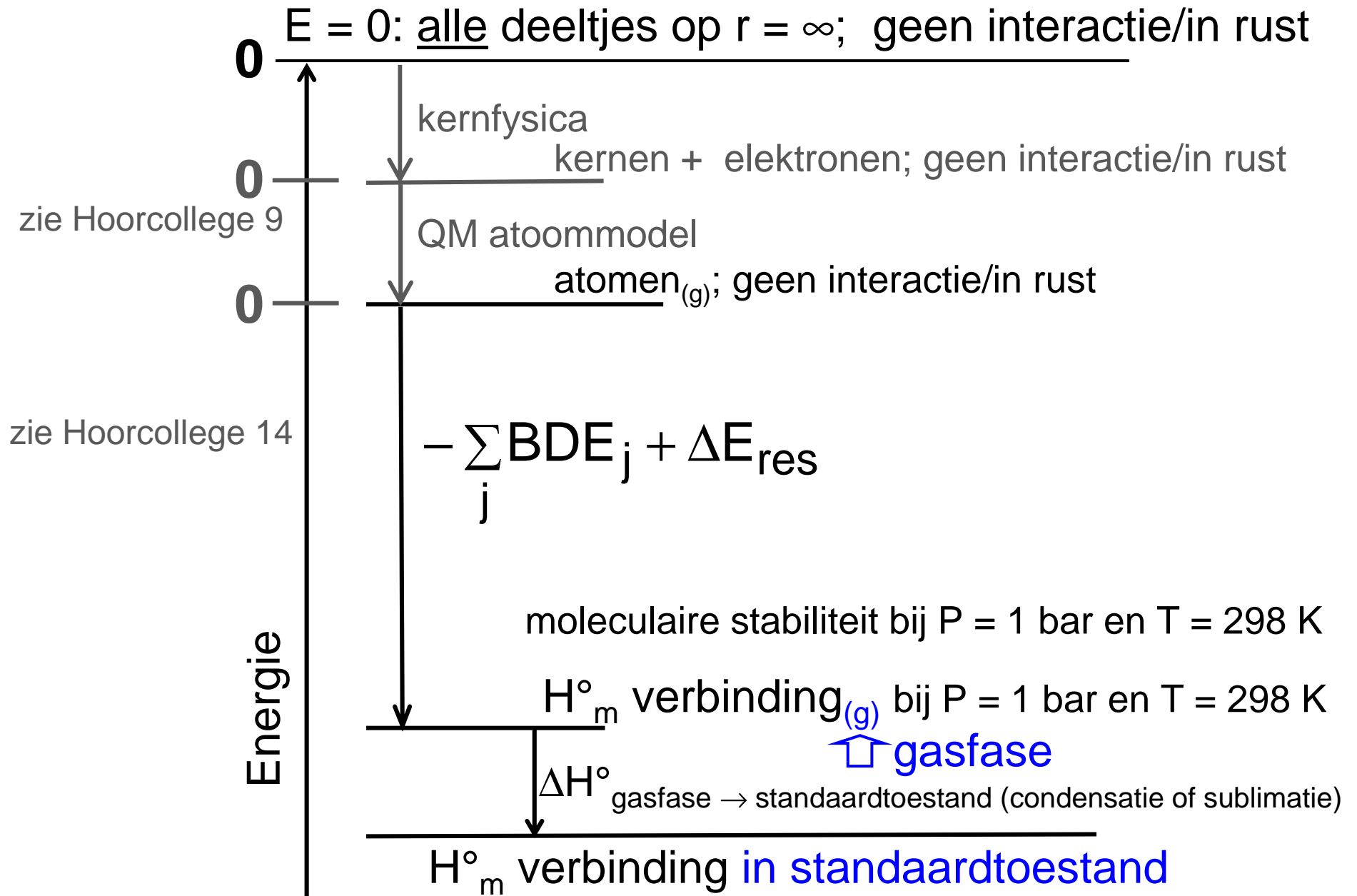
ΔH°_r uit standaardvormingsenthalpiën Δh°_v ⁵⁶

Absolute waarden van H kunnen niet gemeten worden; enkel enthalpieverschillen kunnen bepaald worden \Rightarrow gebruik van standaardtoestand, definitie Δh°_v en referentietoestand

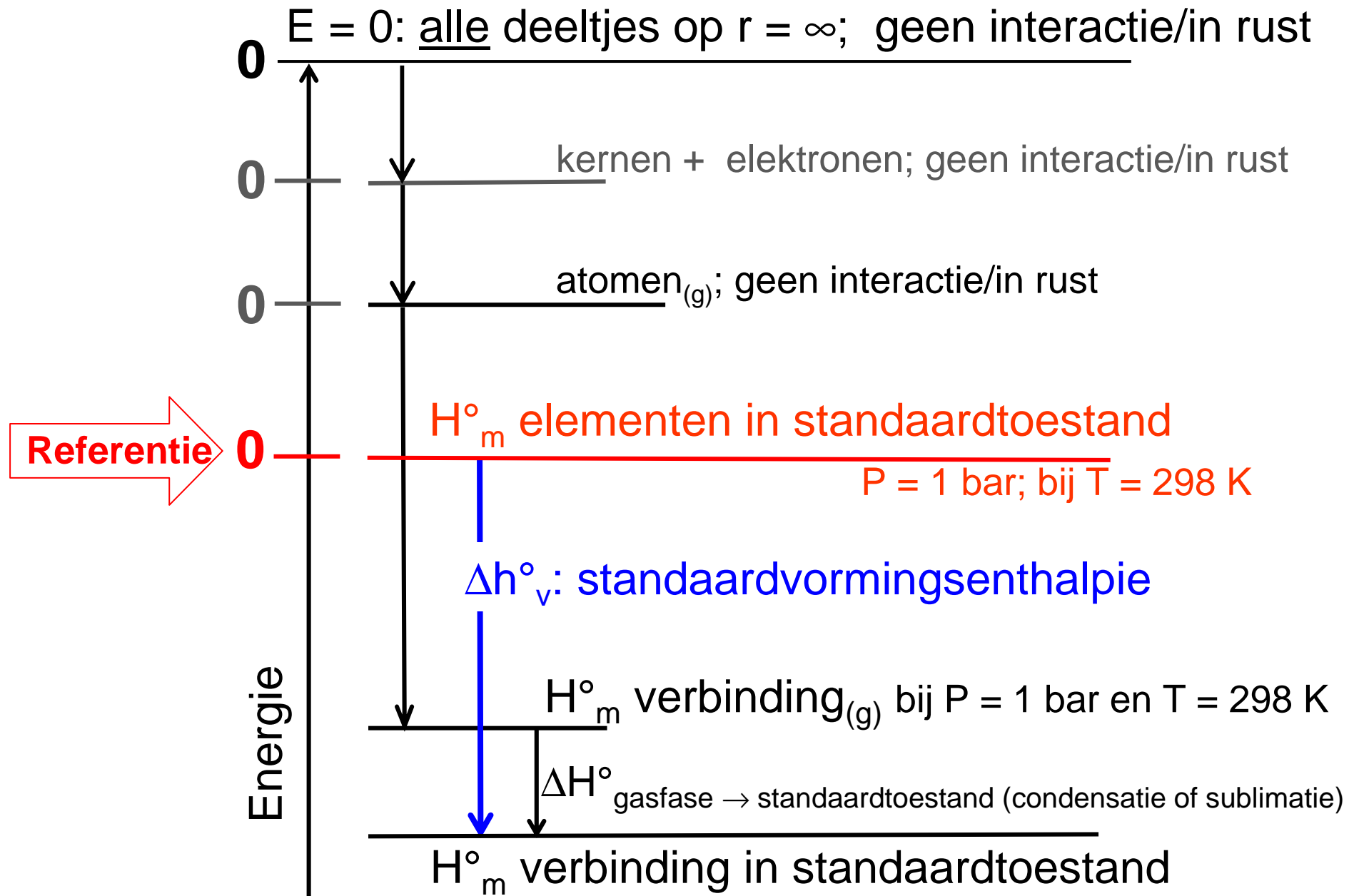
standaardtoestand (meestal bij $T = 25^\circ\text{C} = 298.15\text{ K}$)



- Voor [vloeistoffen en vaste stoffen](#): thermodynamisch meest stabiele toestand bij een druk van 1 bar en bij een welbepaalde temperatuur.
- Voor [gassen](#): de ideale gasfase bij een druk van 1 bar en bij een welbepaalde temperatuur.
- Voor [opgeloste stoffen](#): 1 molaire oplossing bij een druk van 1 bar en bij een welbepaalde temperatuur.
- Aanduiden met superscript $^\circ$

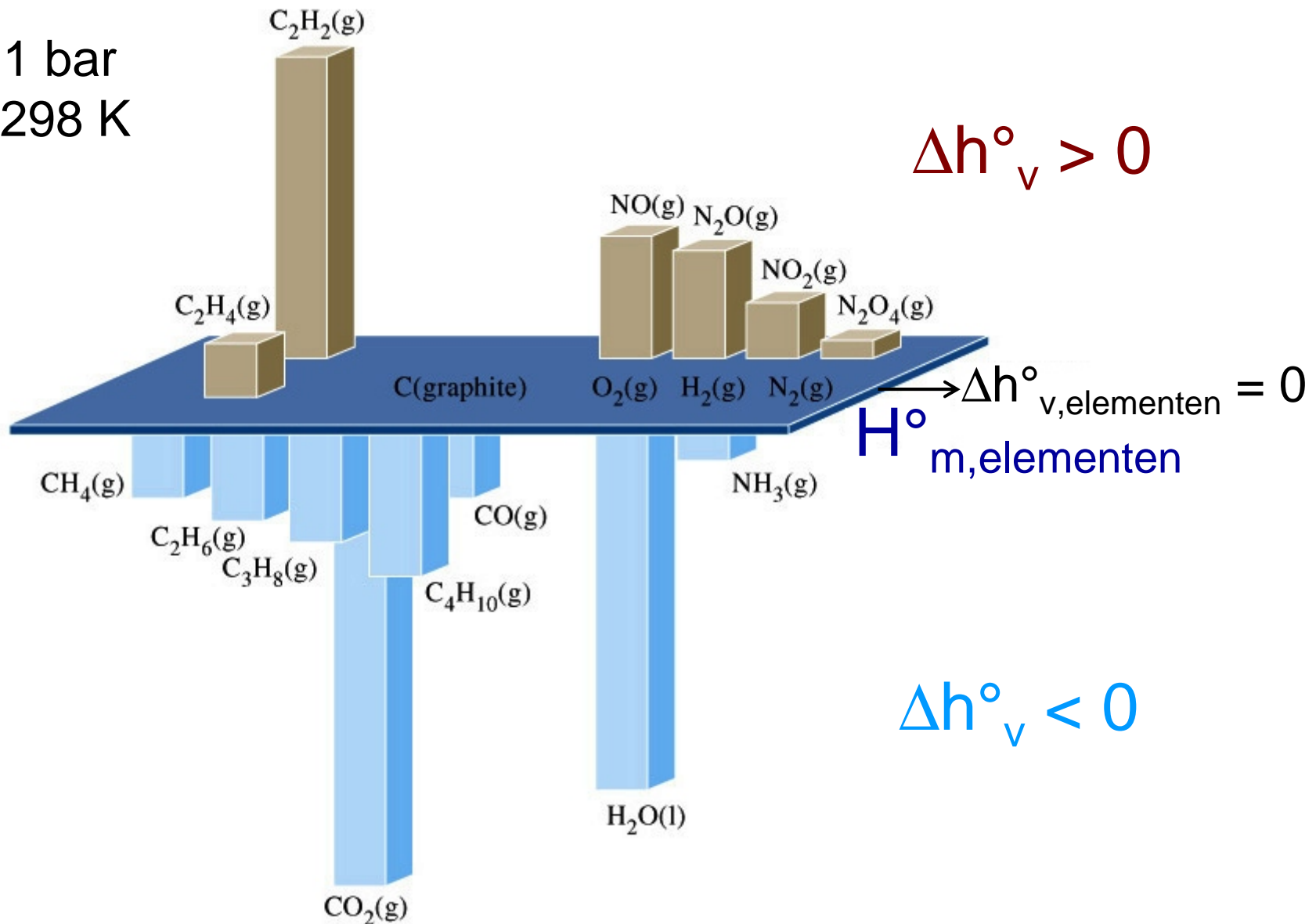


Schematische illustratie van referentietoestand en Δh_v° ⁵⁸



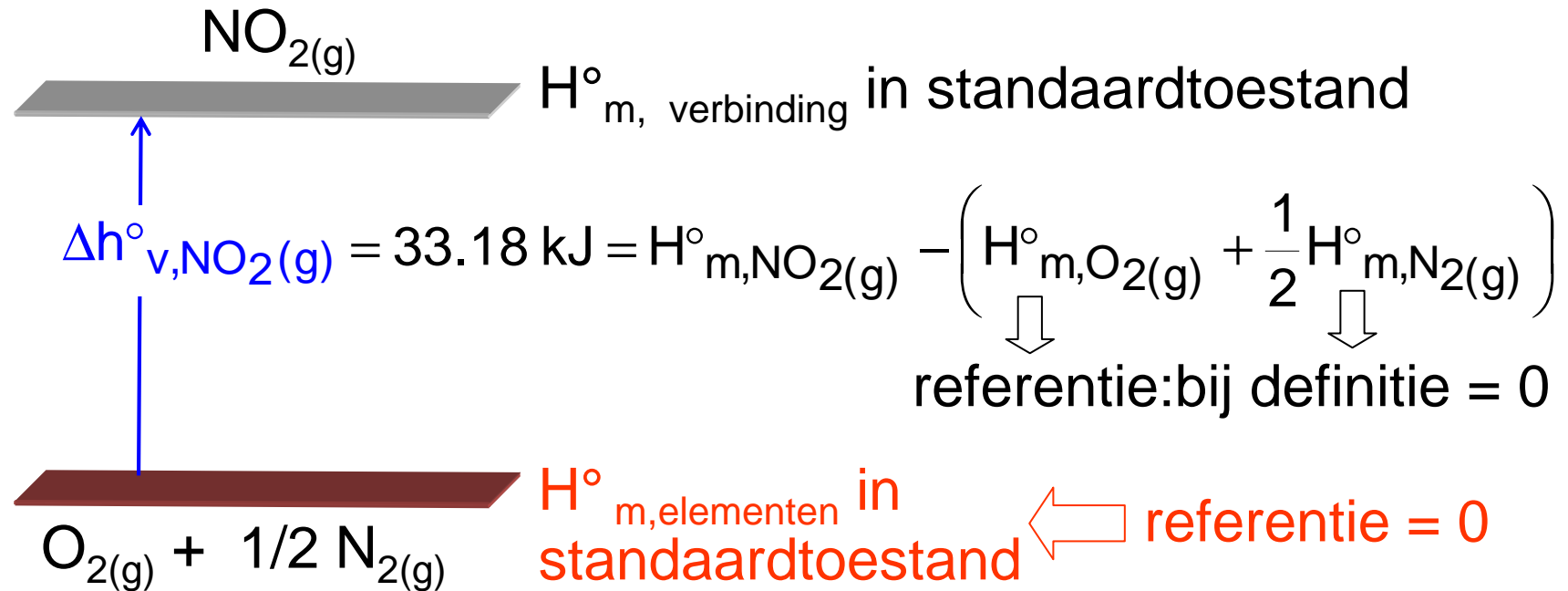
Referentie = H°_m elementen; Δh°_v elementen en $H^+_{(aq)} = 0$ ⁵⁹

P = 1 bar
T = 298 K



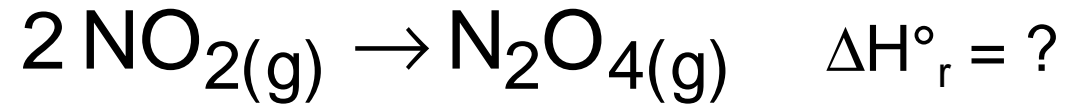
bijlage 3: thermodynamische data

$\Delta h^\circ_v = \Delta H^\circ_r$ van vormingsreactie



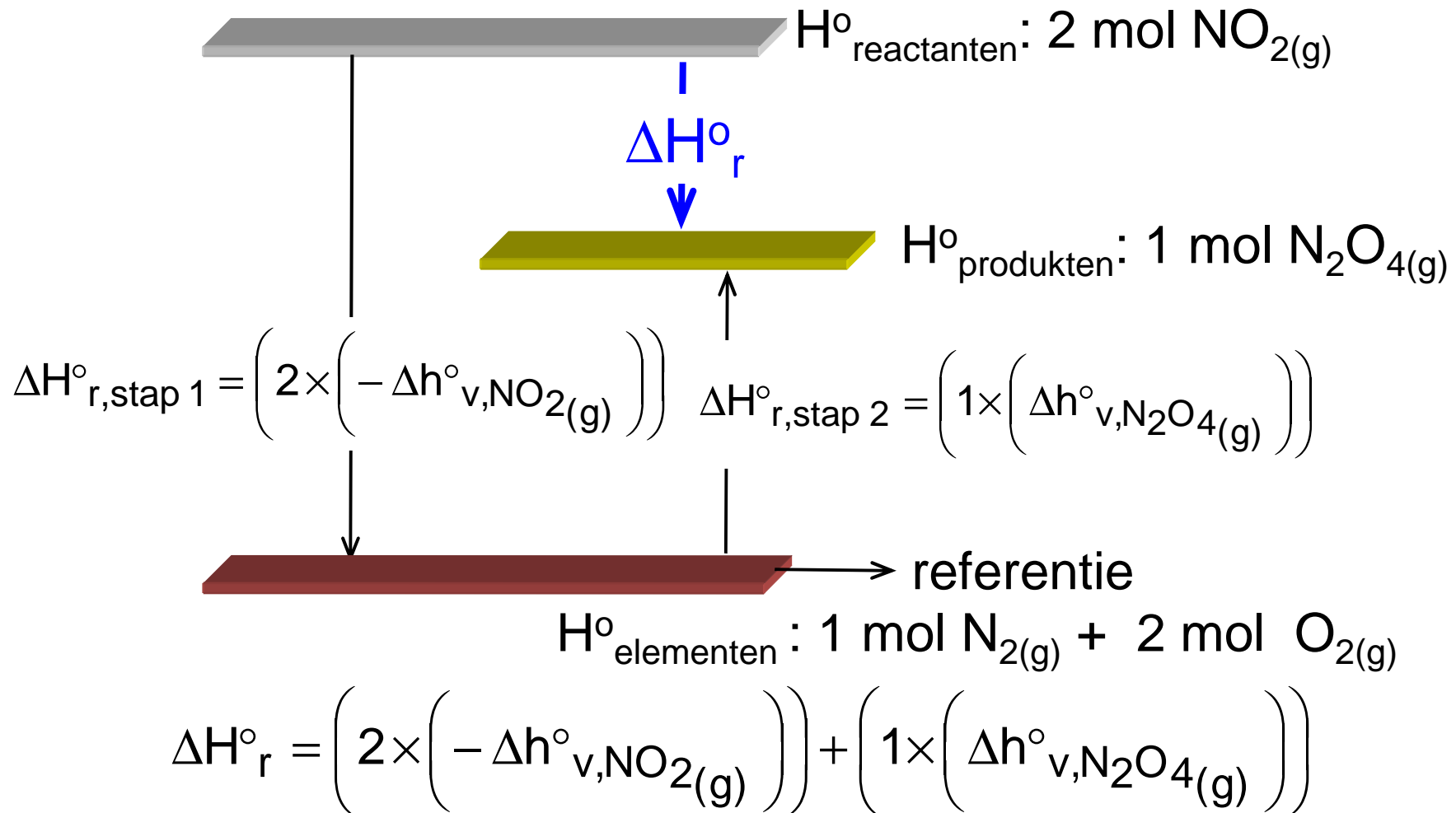
De standaardvormingsenthalpie Δh°_v van een verbinding = de enthalpieverandering voor de vormingsreactie d.i. de reactie waarbij 1 mol van de verbinding in haar standaardtoestand gevormd wordt uit haar samenstellende elementen in hun standaardtoestand.

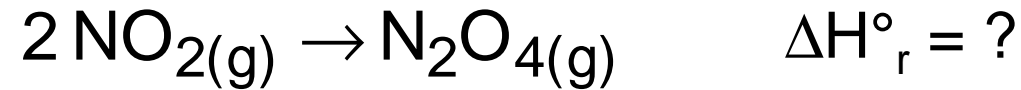




stap 1: reactanten ontbinden in elementen $\Rightarrow \Delta H^\circ_{r,\text{stap 1}}$

stap 2: producten vormen uit elementen $\Rightarrow \Delta H^\circ_{r,\text{stap 2}}$





$$\Delta H^\circ_r = \left(1 \times \left(\Delta h^\circ_{v, \text{N}_2\text{O}_{4(g)}} \right) \right) - \left(2 \times \left(\Delta h^\circ_{v, \text{NO}_{2(g)}} \right) \right)$$

bijlage 3 \Rightarrow

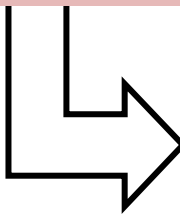
$$\Delta H^\circ_r = \left(1 \text{ mol} \times \left(9.6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) \right) - \left(2 \text{ mol} \times \left(33.18 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) \right)$$

$$\Delta H^\circ_r = 9.6 \text{ kJ} - 66.36 \text{ kJ}$$

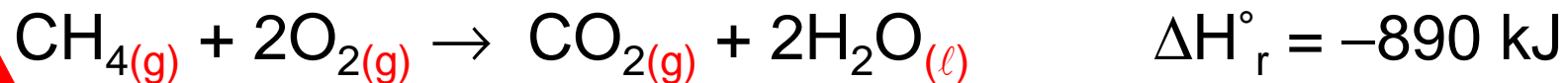
$$\Delta H^\circ_r = -56.76 \text{ kJ} \quad \Rightarrow \text{exotherme reactie}$$

Standaardreactie-enthalpie ΔH°_r

$$\Delta H^\circ_r = \sum_j n_j \times \Delta h^\circ_{v,j} - \sum_i n_i \times \Delta h^\circ_{v,i}$$


 $\Delta h^\circ_{v, \text{element}} = 0 \Rightarrow$ elementen worden niet opgenomen in de berekening

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. Meestal wordt ΔH°_r vermeld bij een temperatuur van 298.15K.

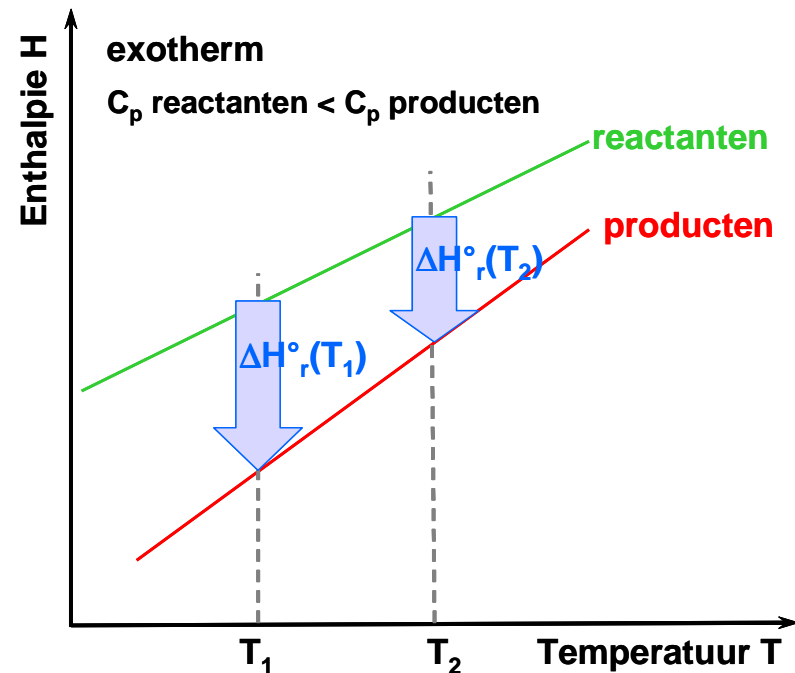
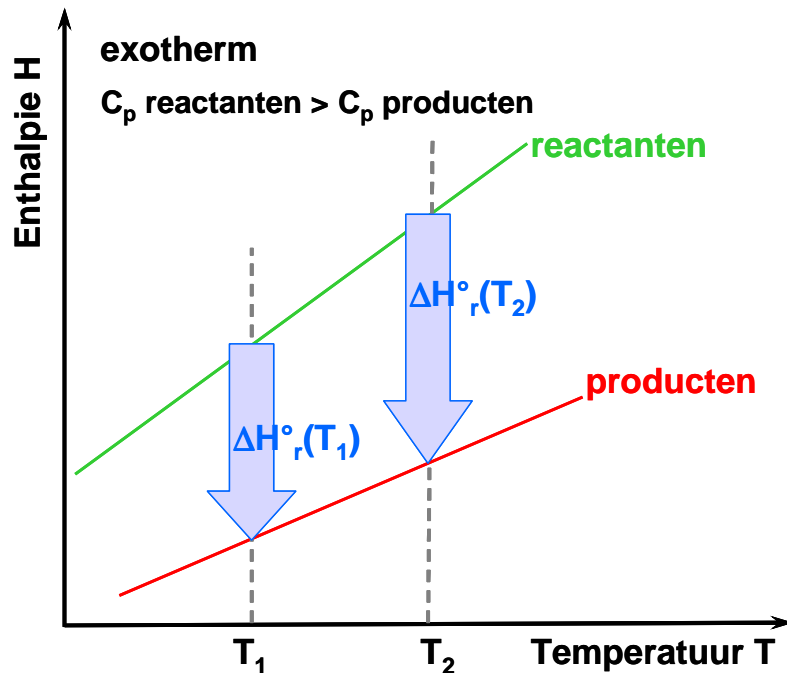


fasen vermelden!!!

T-afhankelijkheid ΔH°_r

$$\Delta H^\circ_r(T_2) = \Delta H^\circ_r(T_1) + (T_2 - T_1)\Delta C_p$$

$$\Delta C_p = \sum_j n_j \times C_{p,m,j} - \sum_i n_i \times C_{p,m,i}$$



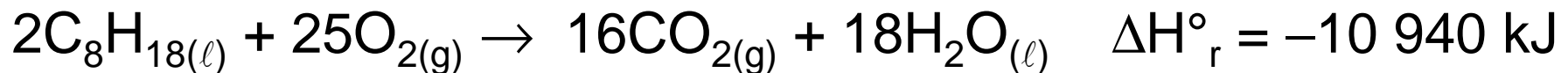
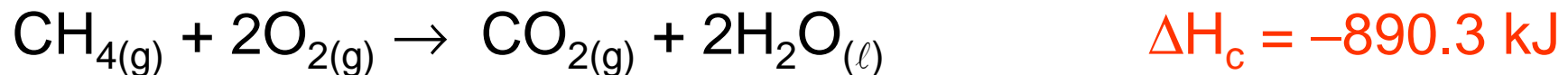
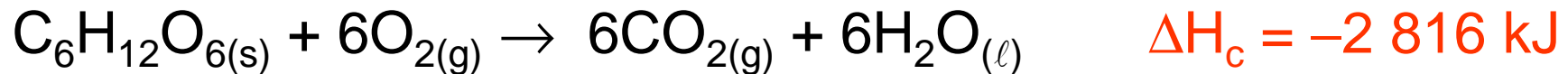
ΔC_p is meestal klein $\Rightarrow \Delta H^\circ_r(T_2) \cong \Delta H^\circ_r(T_1)$

Gebruik van warmte- effecten bij chemische reacties

Praktisch gebruik warmte-effecten chemische reacties

- energiebron: verbrandingsreacties
- verbrandingswarmte ΔH_c

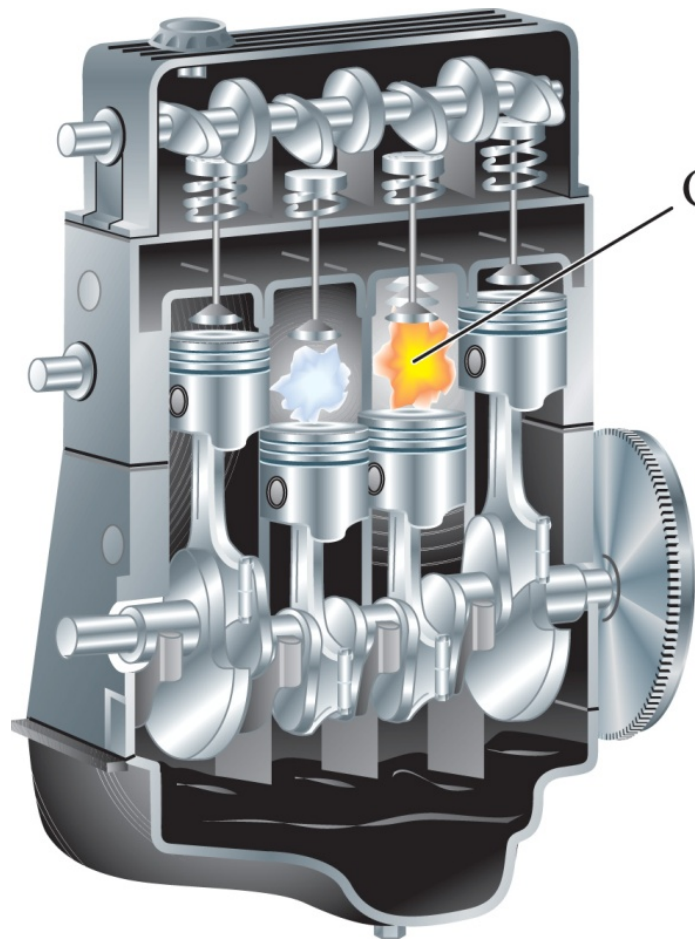
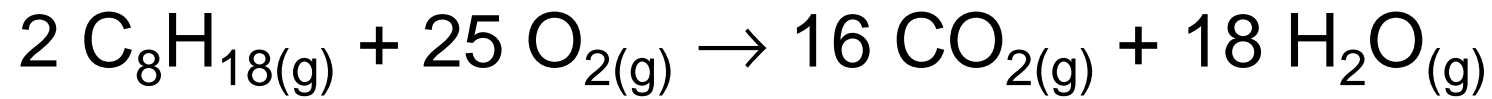
de **verbrandingswarmte** ΔH_c is de reactie-enthalpie van de verbrandingsreactie van **1 mol brandstof**



zie bijlage 3

Brandstoffen

benzine: mengsel KWS, modelverbinding octaan (C_8H_{18})



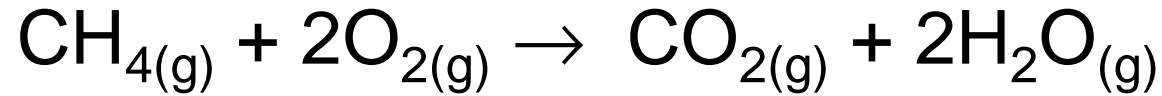
Combustion

$$\Delta H_r = -10\,940 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_c = -5470 \text{ kJ/mol}$$

KWS: koolwaterstoffen

aardgas: bevat hoofdzakelijk methaan (CH₄)



$$\Delta H_c = -890.3 \text{ kJ/mol}$$

**Approximate Elemental
Composition (mass %)**

	C	H	O	Fuel Value (kJ/g)
Wood (pine)	50	6	44	18
Anthracite coal (Pennsylvania)	82	1	2	31
Bituminous coal (Pennsylvania)	77	5	7	32
Charcoal	100	0	0	34
Crude oil (Texas)	85	12	0	45
Gasoline (benzine)	85	15	0	48
Natural gas (aardgas)	70	23	0	49
Hydrogen	0	100	0	142

	Approximate Composition (% by mass)			Fuel Value	
	Carbohydrate	Fat	Protein	kJ/g	kcal/g (Cal/g)
Carbohydrate	100	–	–	17	4
Fat	–	100	–	38	9
Protein	–	–	100	17	4
Apples	13	0.5	0.4	2.5	0.59
Beer*	1.2	–	0.3	1.8	0.42
Bread	52	3	9	12	2.8
Cheese	4	37	28	20	4.7
Eggs	0.7	10	13	6.0	1.4
Fudge (karamel)	81	11	2	18	4.4
Green beans	7.0	–	1.9	1.5	0.38
Hamburger	–	30	22	15	3.6
Milk (whole)	5.0	4.0	3.3	3.0	0.74
Peanuts	22	39	26	23	5.5

*Beers typically contain 3.5% ethanol, which has fuel value.

$$1 \text{ cal} = 4.18 \text{ J}$$

$$1 \text{ Cal} = 1 \text{ kcal} = 4.18 \text{ kJ}$$

Thermodynamische processen in ideale gassen

Thermodynamische processen in ideale gassen

- inwendige energie U van een ideaal gas
- types processen in ideale gassen
 - isotherm, isobaar, isochoor, adiabatisch
- reversibele processen
 - reversibele versus irreversibele processen
 - $X =$ toestandsfunctie $\Rightarrow \Delta X_{\text{irreversibel}} = \Delta X_{\text{reversibel}}$
 - reversibele isotherme expansie/compressie ideaal gas
 - reversibele adiabatische expansie/compressie ideaal gas

Inwendige energie U van een ideaal gas

- ideaal gas: geen interactie tussen gasdeeltjes

U is enkel $f(T)$

$$T = \text{const.} \Rightarrow E_{\text{kin}} = \text{const.} \Rightarrow \Delta U = 0$$

$$T \downarrow \Rightarrow E_{\text{kin}} \downarrow \Rightarrow U \downarrow$$

- mono-atomair ideaal gas:

$$U_m = \frac{3}{2}RT$$

$$C_{v,m} = \frac{\Delta U}{\Delta T}$$

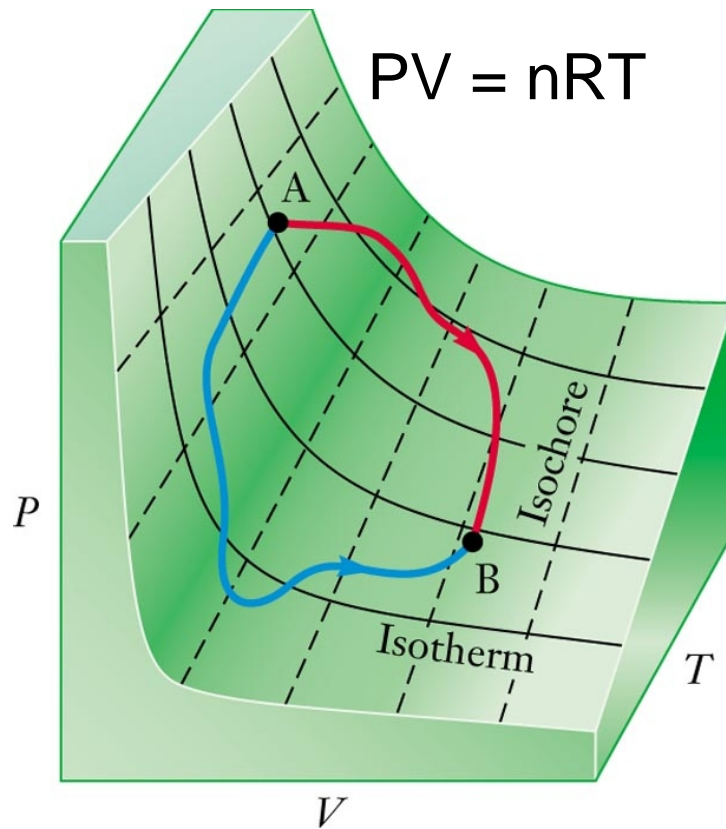
$$C_p = \frac{\Delta H}{\Delta T} = \frac{\Delta U + \Delta(PV)}{\Delta T}$$

$$C_{v,m} = \frac{3}{2}R$$

$$C_{p,m} = C_{v,m} + R = \frac{5}{2}R$$

Types processes in ideale gassen

n mol ideaal gas



- isotherm proces: $T = \frac{PV}{nR} = \text{constant}$

- isobaar proces: $P = \frac{nRT}{V} = \text{constant}$

- isochoor proces: $V = \frac{nRT}{P} = \text{constant}$

- adiabatisch proces: $q = 0; \Delta U = w$

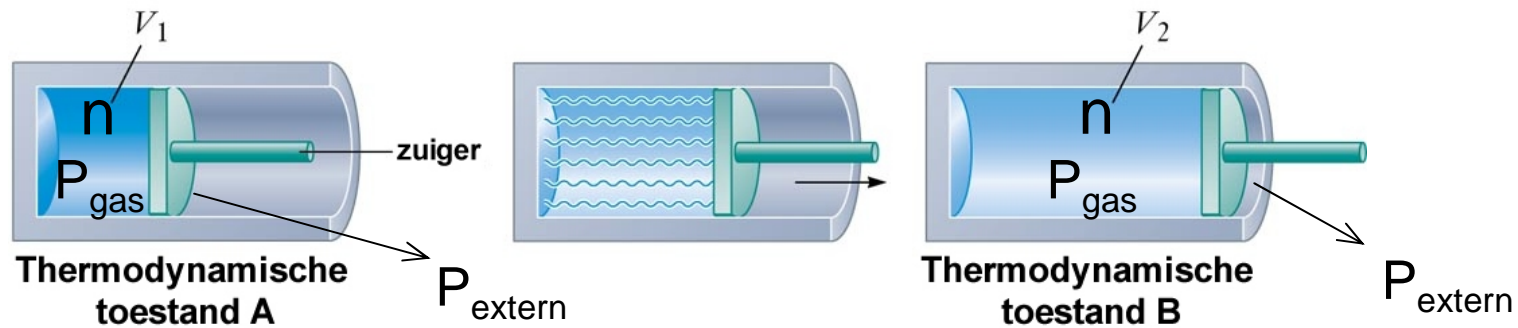
U is enkel f(T)

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

		ΔU	ΔH	opmerking
adiabatisch	$q = 0$	w	$\Delta U + nR\Delta T$	
	$V \uparrow \Rightarrow T \downarrow$; bij expansie levert het systeem arbeid ($\Delta U < 0$) resulterend in een daling van de temperatuur			
isotherm	$T = \text{const.}$	0	0	$q = -w$
$T = \frac{PV}{nR}$	$V \uparrow \Rightarrow P \downarrow$; de arbeid door het systeem geleverd voor de expansie wordt aan de omgeving als warmte onttrokken			
isobaar	$P = \text{const.}$	$q_p + w$	q_p	$q_p = C_{p,m}\Delta T$
$P = \frac{nRT}{V}$	$T \uparrow \Rightarrow V \uparrow$; bij opwarmen expandeert het gas en wordt er door het systeem arbeid geleverd			
isochoor	$V = \text{const.}$	q_v	$\Delta U + nR\Delta T$	$q_v = C_{v,m}\Delta T$
$V = \frac{nRT}{P}$	$T \uparrow \Rightarrow P \uparrow$; bij opwarmen wordt er geen PV-arbeid geleverd en is $w = 0$			

Reversibele processen

Reversibele versus irreversibele processen⁷⁶



irreversibel: - $P_{\text{extern}} = \text{constant}$ gedurende het proces; $w = -P\Delta V$

- **ENKEL** voor evenwichtstoestand: $PV = nRT$

reversibel: - $P_{\text{extern}} + dP$; $dP < 0$: expansie; $dP > 0$: compressie

- $P_1 \rightarrow P_2$ in opeenvolgende infinitesimale stappen ($P_{\text{extern}} \neq \text{const}$)

- $P_1 \rightarrow P_2$: via opeenvolging van evenwichtstoestanden

- op **ELK** ogenblik gedurende het proces is $P_{\text{gas}} \approx P_{\text{extern}}$

- op **ELK** ogenblik gedurende het proces: $PV = nRT$

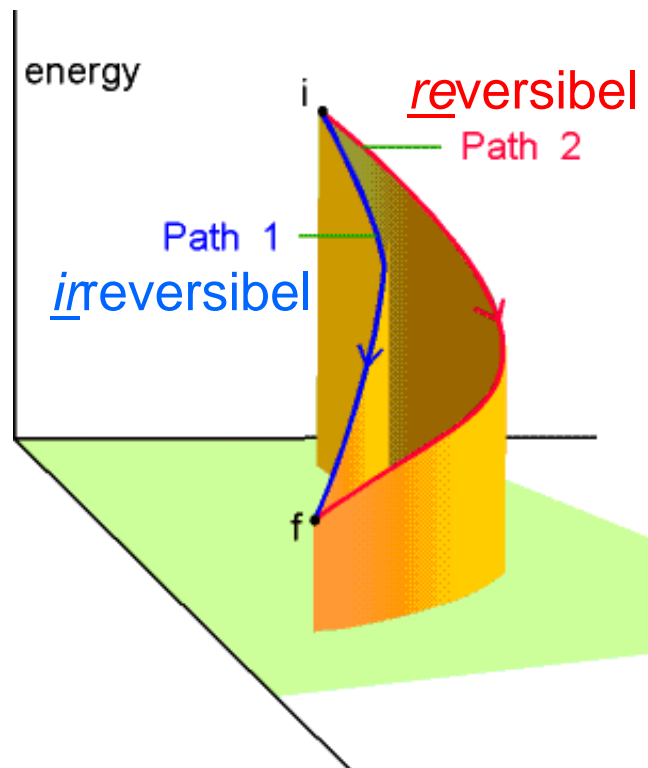
reversibel proces: richting kan op elk ogenblik omgekeerd worden door een **infinitesimale wijziging** in een toestandsveranderlijke van het systeem.

dX = infinitesimale wijziging in X ; ΔX = meetbare wijziging in X

$X = \text{toestandsfunctie} \Rightarrow \Delta X_{\text{irreversibel}} = \Delta X_{\text{reversibel}}$ ⁷⁷

ΔX is ONAFHANKELIJK van de manier waarop
begintoestand \rightarrow eindtoestand tot stand gebracht werd

$$\Delta X = X_{\text{eind}} - X_{\text{begin}}$$



- H en U zijn toestandsfuncties

$$\Delta U_{\text{reversibel}} = \Delta U_{\text{irreversibel}}$$

$$\Delta H_{\text{reversibel}} = \Delta H_{\text{irreversibel}}$$

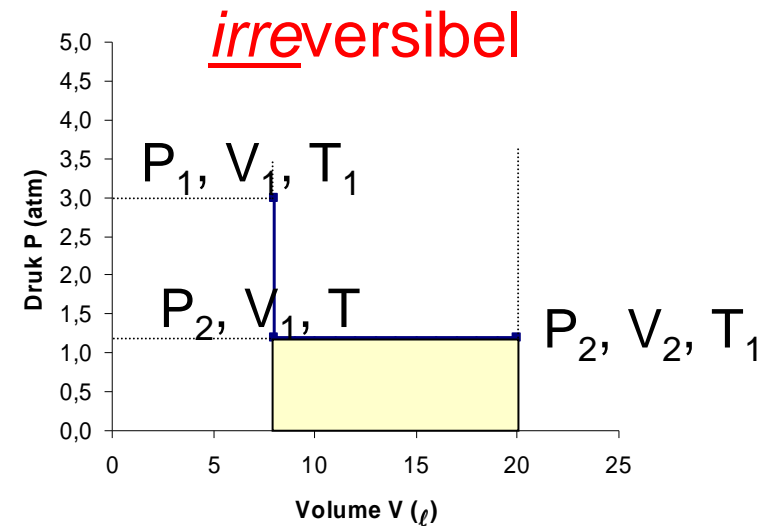
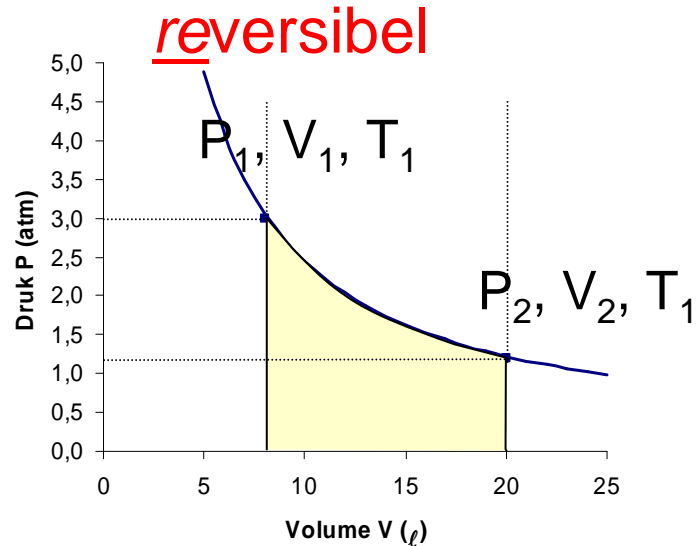
- q en w zijn GEEN toestandsfuncties

$$q_{\text{reversibel}} \neq q_{\text{irreversibel}}$$

$$w_{\text{reversibel}} \neq w_{\text{irreversibel}}$$

REversibele ISOTHERME expansie/compressie⁷⁸

$$P_1, V_1, T_1 \rightarrow P_2, V_2, T_1$$



$P_1 \rightarrow P_2$: in opeenvolgende stappen met in elke stap een infinitesimale wijziging dP van de externe druk; gedurende ganse proces: $P_{\text{extern}} \approx P_{\text{gas}}$

stap 1: isochoor $T_1 \rightarrow T \Rightarrow P_1 \rightarrow P_2$

stap 2: isobaar $T \rightarrow T_1 \Rightarrow V_1 \rightarrow V_2$

⇓
expansie bij $P_2 = \text{const.}$

isotherm: $T = \text{const.} \Rightarrow U = f(T) \Rightarrow \Delta U = q + w = 0 \Rightarrow q = -w$

arbeid door systeem geleverd voor expansie wordt aan omgeving als warmte onttrokken

isotherme expansie: $T = \text{const.}; \Delta(PV) = nR\Delta T = 0$

$$U = f(T) \Rightarrow \Delta U = q + w = 0 \Rightarrow q = -w$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) \Rightarrow \Delta H = \Delta U = 0$$

$V_1 \rightarrow V_2$	ΔU	ΔH	w	q
<u>irreversibel</u>	stap 1: isochoor afkoelen: $V = \text{const.} \Rightarrow w = 0; \Delta U = q_v;$ stap 2: isobaar opwarmen: $P = \text{const.} \Rightarrow w_{\text{irrev}} = -P\Delta V; \Delta H = q_p$			
stap 1	q_v	$\Delta U + nR(T - T_1)$	0	$q_v = nC_{v,m}(T - T_1)$
stap 2	$q_p + w$	q_p	$-P\Delta V$	$q_p = nC_{p,m}(T_1 - T)$
globaal	0	0	$-P\Delta V$	$-w$
<u>reversibel</u>	$w_{\text{rev}} \neq w_{\text{irrev}} = -P\Delta V$			
	0	0	$-nRT \ln(V_2/V_1)$	$-w$

$$C_{p,m} = C_{v,m} + R$$

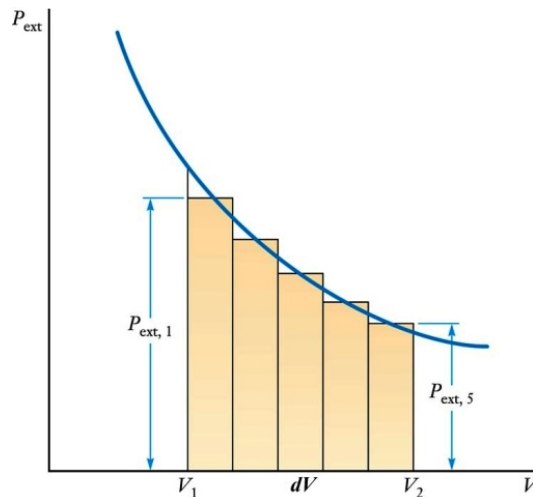
w bij isotherme reversibele expansie/compressie⁸⁰

reversibel: $w = -P\Delta V$ geldt NIET want $P_{\text{extern}} \neq \text{const.}$

• begintoestand: $P_{\text{extern}} = P_{\text{gas}}$

• infinitesimale wijziging externe druk: $P_{\text{extern}} + dP \Rightarrow dV$

• infinitesimale volumewijziging dV bij $T = \text{const.} \Rightarrow dw$



$$dw = -P_{\text{ext}} dV$$

$$P_{\text{ext}} \cong P_{\text{gas}} = \frac{nRT}{V}$$

$$dw = -\frac{nRT}{V} dV$$

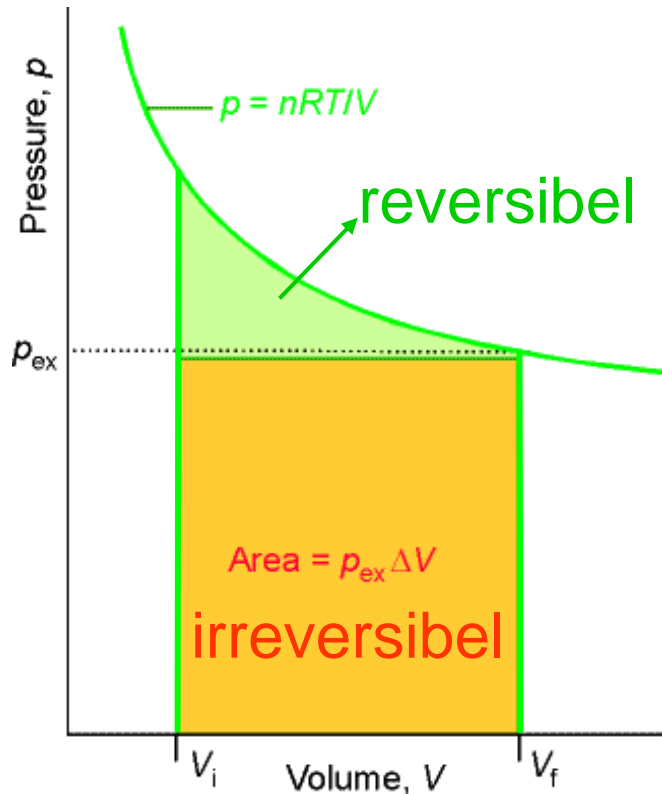
• totale hoeveelheid arbeid w bij $V_1 \rightarrow V_2$

$$w = \sum_i dw_i = -\sum_i \frac{nRT}{V_i} dV_i$$

$$w = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

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

$W_{\text{reversibel}}$ versus $W_{\text{irreversibel}}$



$$W_{\text{reversibel}} > W_{\text{irreversibel}}$$

$$w = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = - \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

•irreversibel:

$$P = P_{\text{extern}} = \text{constant}$$

$$w_{\text{irrev}} = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = -P_{\text{extern}}(V_2 - V_1)$$

enkel bij evenwicht: $P_{\text{extern}} = P_{\text{gas}}$

•reversibel:

$$P = P_{\text{extern}} \approx P_{\text{gas}} \neq \text{constant}$$

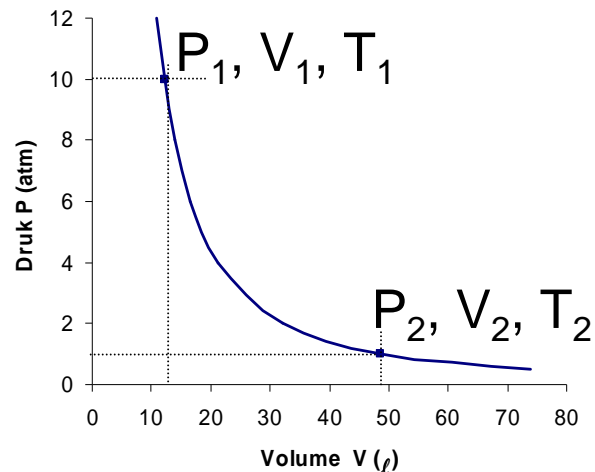
$$w_{\text{rev}} = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV$$

$$w_{\text{rev}} = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

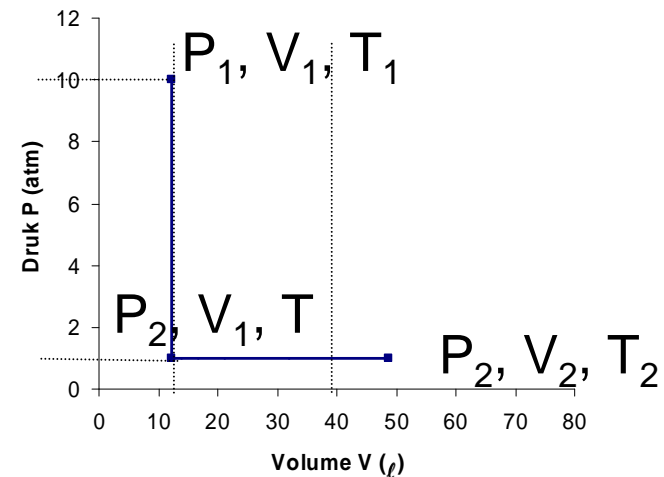
REversibele ADIABATISCHE expansie/compressie 82

$$P_1, V_1, T_1 \rightarrow P_2, V_2, T_2$$

reversibel



irreversibel



$V_1 \rightarrow V_2$: in opeenvolgende stappen met in elke stap een infinitesimale wijziging dV resulterend in dT

stap 1: isochoor $T_1 \rightarrow T \Rightarrow P_1 \rightarrow P_2$

stap 2: isobaar $T \rightarrow T_2 \Rightarrow V_1 \rightarrow V_2$

adiabatisch: $q = 0$: $\Delta V \Rightarrow \Delta T \Rightarrow$ wijziging U en H

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

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

adiabatische expansie: $q = 0$; $\Delta U = q + w \Rightarrow \Delta U = w$
 $\Delta H = \Delta U + nR\Delta T$

$V_1 \rightarrow V_2$	ΔU	ΔH	w	q
<u>irre</u>versibel	stap 1: isochoor afkoelen: $V = \text{const.} \Rightarrow w = 0$ en $\Delta U = q_v$ stap 2: isobaar opwarmen: $P = \text{const.} \Rightarrow w = -P\Delta V$ en $\Delta H = q_p$			
stap 1	q_v	$\Delta U + nR(T - T_1)$	0	$q_v = nC_{v,m}(T - T_1)$
stap 2	$q_p + w$	q_p	$-P\Delta V$	$q_p = nC_{p,m}(T_2 - T)$
globaal	$q_p + (q_v + w)$	$nC_{p,m}(T_2 - T_1)$	$-P\Delta V$	$q_v + q_p$
<u>re</u>versibel	$w_{\text{rev}} \neq w_{\text{irrev}} = -P\Delta V$			
	w	$nC_{p,m}(T_2 - T_1)$	$nC_{v,m}(T_2 - T_1)$	0

$$C_{p,m} = C_{v,m} + R$$

w bij adiabatistische reversibele expansie/compressie⁸⁴

Reversibel: $q = 0 \Rightarrow \Delta U = w$

- begintoestand: V_1, P_1, T_1
- infinitesimale wijziging volume: $V_1 + dV \Rightarrow U_1 + dU$
- $q = 0 \Rightarrow dU = dw$ en dw resulteert in infinitesimale dT

$$dU = dw = nC_{v,m}dT$$

$$C_v = \frac{\Delta U}{\Delta T}$$

- totale hoeveelheid arbeid w bij $V_1 \rightarrow V_2$

$$w = \sum_i dw_i = \sum_i nC_{v,m}dT_i$$

$$w = \int_{T_1}^{T_2} nC_{v,m}dT = nC_{v,m} \int_{T_1}^{T_2} dT$$

$$w = nC_{v,m}(T_2 - T_1)$$

↓
eindtemperatuur moet gekend zijn

$$T_2 = \frac{T_1 V_2^{\gamma-1}}{V_1^{\gamma-1}}$$

$$\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}} = \frac{5/2}{3/2} = \frac{5}{3}$$

belangrijke vaardigheden

- berekenen pV-arbeid bij reactie
- berekenen warmte-effect bij reactie
- calorimetrische berekeningen
- berekenen reactie-enthalpie met behulp van BDE's
- berekenen reactie-enthalpie met behulp van wet van Hess
- berekenen reactie-enthalpie met behulp van Δh°_v
- berekenen T-afhankelijkheid van reactie-enthalpie
- berekenen w, q, ΔH en ΔU voor reversibele processen

