

# Chemische Thermodynamica

Eerste jaars colleges 2004/2005

Gert van der Zwan (zwan@few.vu.nl), ACAS (M320).

Literatuur: S.S. Zumdahl, "Chemical Principles" Hoofdstuk 9–10 (misschien +11).

Lecture notes op: [www.chem.vu.nl/acas/Homepages/zwan/notes.html](http://www.chem.vu.nl/acas/Homepages/zwan/notes.html)

Hoorcolleges: Maandag 9–10.45, R223

Werkcolleges: Donderdag 9–10.45, R224

# Energie, warmte en arbeid (Hoofdstuk 9)

“Energie is het vermogen arbeid te verrichten of om warmte te produceren” (Zumdahl, p. 346).

- $E = mc^2$  (Kernfusie en kernexplosies)
- $E = h\nu$  (Interactie met licht)
- $E = \frac{1}{2}mv^2$  (Kinetische energie)
- $E = mgh$  (Potentiële energie in zwaartekrachtveld)



James Prescott Joule (1818–1889)

1 Joule =

Hoeveelheid energie nodig om een massa van 2 kg een snelheid te geven van  $1 \text{ ms}^{-1}$  (3.6 km/uur).

of

Hoeveelheid verrichtte arbeid als een stroom van 1 Ampere gedurende 1 seconde door een weerstand van 1 Ohm loopt (definitie).

of

Hoeveelheid arbeid die verricht moet worden om een steen van 1 kg 10 cm op te tillen.

## Energie.

$$E = mc^2$$

Als  $m = 1$  kg:

$$E = 1 \times (300000000)^2 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} = 9 \times 10^{16} \text{ J}$$

Energieverbruik in Nederland:  $3 \times 10^{18}$  J per jaar, dus 30 kg steen is voldoende om Nederland een jaar van energie te voorzien.

$$E = h\nu$$

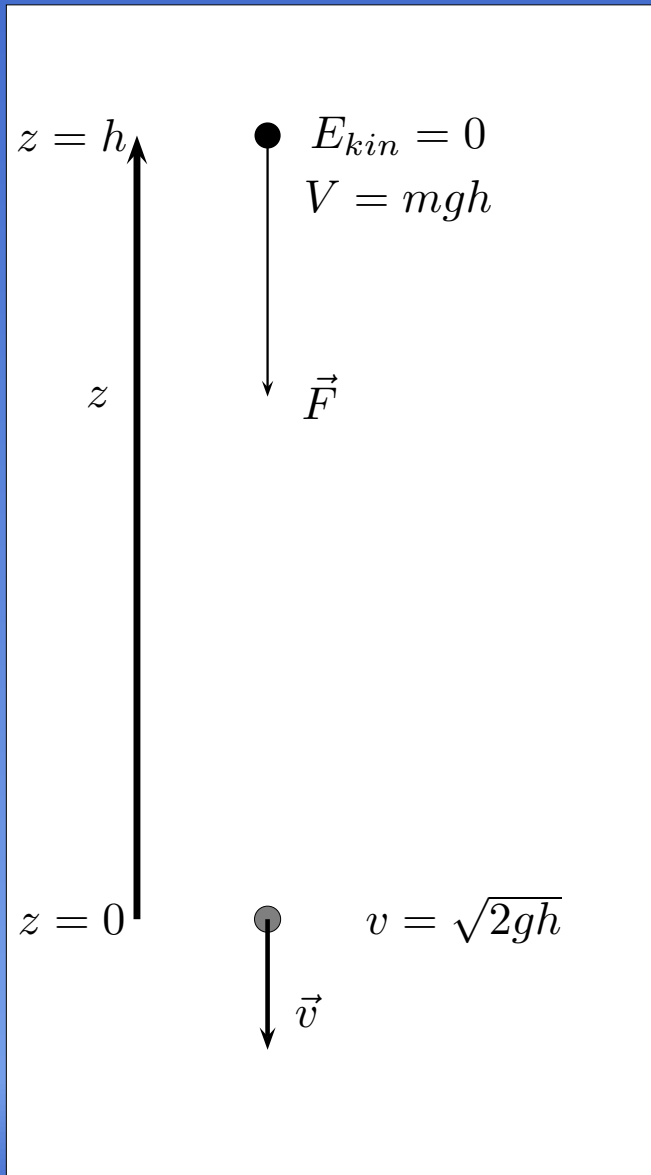
Zichtbaar licht heeft een golflengte tussen 400 en 800 nm. Een *foton* (lichtdeeltje) van 600 nm heeft een frequentie van  $5 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$  en dus een energie van

$$E = 6.62608 \times 10^{-34} \text{ Js} \times 10^{14} \text{ s}^{-1} \approx 6.62 \times 10^{-20} \text{ J}$$

Dit lijkt weinig maar is voldoende energie om moleculen in een aangeslagen toestand te brengen, en vier van zulke fotonen zijn voldoende om water te splitsen (fotosynthese).

# Energie is een behouden grootheid

De totale energie blijft gedurende ieder proces precies gelijk



Potentiële energie + kinetische energie is constant

$$E_{kin} + V = \text{constant}$$

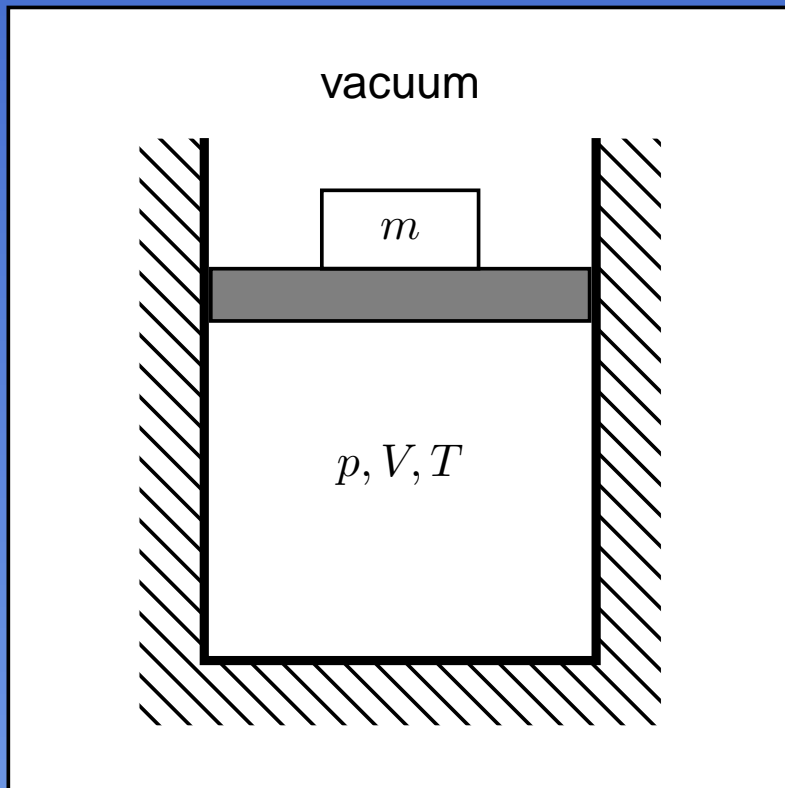
$$\frac{1}{2}mv^2 = mgh$$

Wrijving geeft lagere eindsnelheid, maar dan is een deel van de energie omgezet in warmte (luchtwrijving, kinetische energie van de lucht moleculen).

Opdracht Geef nog een aantal voorbeelden van energie omzetting.

# Energie is een toestandsgrootte

De energie van een systeem hangt alleen af van de huidige toestand van dat systeem (Temperatuur, Volume, positie), niet van de manier waarop het systeem gemaakt is (of van wat er in de toekomst met het systeem gebeurt).



Een gas zit in een container, afgesloten met een wrijvingsloze, massaloze zuiger, met oppervlak  $A$ . De toestand in evenwicht is volledig bepaald door de temperatuur  $T$ , het volume  $V$ , en de hoeveelheid gas. Als het gas éénatomig, ideaal is wordt de (inwendige) energie gegeven door

$$E = \frac{3}{2}nRT$$

$R$  is de gasconstante.

$$R = 8.3145 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

De wanden van de container kunnen ondoorlaatbaar zijn voor warmte (*adiabatisch*), of in contact staan met een warmte bad.

**NB:** in de thermodynamica meten we temperaturen vanaf het absolute nulpunt in K.  $0 \text{ K} = -273.15^\circ\text{C}$ .

## Opdrachten

- In feite komt al onze energie door omzetting uit massa. In de zon vindt kernfusie plaats. Een vorm van kernfusie is het versmelten van twee deuterium ( $^2\text{H}$ ) kernen tot He. Zoek op wat de massa's zijn van de D en He atomen en bereken de hoeveelheid energie die hierbij vrijkomt.
- Zoek op wat het energieverval is tussen de twee laagste energie niveaus van het waterstof atoom en bereken de golflengte van het licht dat nodig is om het atoom van de grondtoestand in de aangestane toestand te brengen.
- Hoeveel energie is er (minimaal) nodig om jezelf van zee niveau naar de top van de Mont Blanc (4800 m) te transporteren?
- Hoeveel energie is er nodig om een auto (1000 kg) vanuit stilstand op een snelheid van 100 km/uur te brengen.
- Wat is je eindsnelheid als je van 1000 m hoogte naar beneden valt? (je mag luchtweerstand verwaarlozen).
- Hoeveel zwaarder is  $\text{H}_2$  vergeleken met 2 H atomen?
- Hoeveel zwaarder is een H atoom in de eerste aangestane toestand dan in de grondtoestand?

# Enige Thermodynamische begrippen

- Open Een systeem is open als er zowel materie als energie met de omgeving kan worden uitgewisseld.
- Gesloten Een systeem is gesloten als alleen energie kan worden uitgewisseld.
- Geisoleerd Een systeem is geisoleerd als er noch energie, noch materie kan worden uitgewisseld.
- Adiabatisch Een verandering is adiabatisch als bij de verandering geen warmte uitwisseling met de omgeving plaatsvindt.
- Isotherm Een verandering is isotherm als bij de verandering de temperatuur constant blijft.
- Reversibel Een verandering heet reversibel als de verandering zo langzaam gaat dat gedurende het hele proces het systeem steeds in evenwicht blijft.
- Warmtebad Een warmtebad is een oneindig groot reservoir van constante temperatuur waaraan warmte kan worden toegevoegd of aan worden onttrokken, zonder de temperatuur te veranderen.
- Exotherm Een proces heet exotherm als er bij dat proces warmte aan de omgeving wordt toegevoegd.
- Endotherm Een proces heet endotherm als er bij dat proces warmte aan de omgeving wordt onttrokken.

# Eerste Hoofdwet van de thermodynamica

$$\Delta E = q + w$$

- $\Delta E = E_f - E_i$ . Het symbool  $\Delta$  betekent altijd: waarde aan het eind – waarde aan het begin van de grootte die erachter staat (in dit geval dus  $E$ ).
- $q$  = warmte aan het systeem toegevoegd ( $q > 0$ ) of eraan onttrokken ( $q < 0$ )
- $w$  = arbeid op het systeem verricht ( $w > 0$ ) of door het systeem verricht ( $w < 0$ )

*Warmte en arbeid zijn geen toestandsgrootheden:  
warmte kan omgezet in arbeid, en arbeid in warmte.*

Opdracht Geef voorbeelden van omzettingen van arbeid in warmte en warmte in arbeid.

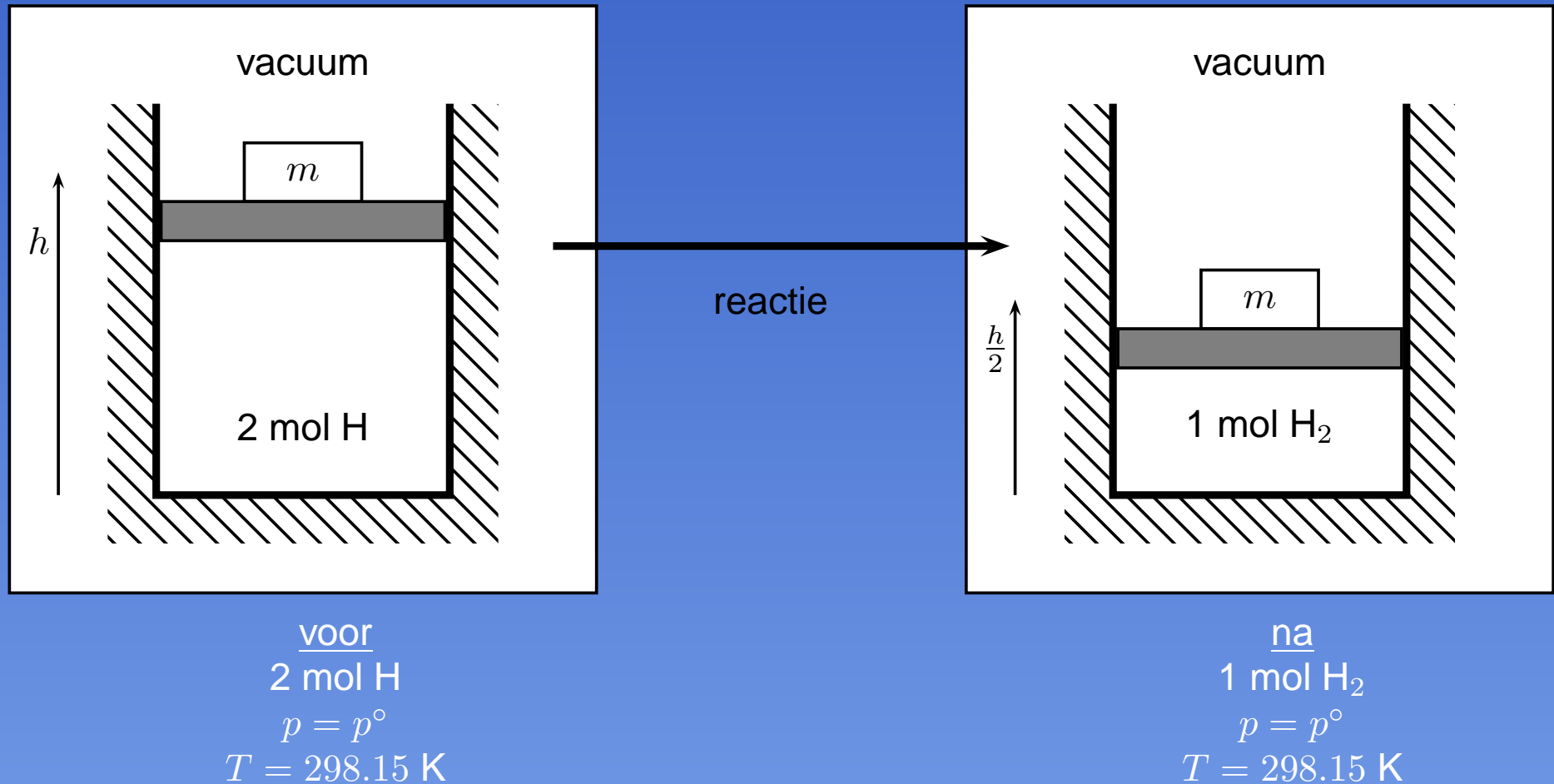


## Een (bijna chemisch) voorbeeld (1)



- $\Delta_r$ : het subscript  $r$  geeft aan dat we over de verandering bij een *reactie* praten.
- $E^\circ$ : het superscript  $\circ$  geeft aan dat we over *standaard* verandering praten. Standaard betekent bij een druk van 1 bar (de *standaard druk*  $p^\circ$ ), en (meestal) een temperatuur van 298.15 K.
- Het superscript  $\circ$  geeft ook aan dat we reactanten (in dit geval H), en producten (in dit geval  $\text{H}_2$ ) in hun zuivere toestand nemen, in de standaard omstandigheden.
- $\Delta_r E^\circ = \Delta_f E^\circ(\text{H}_2) - 2\Delta_f E^\circ(\text{H})$
- $\Delta_f$ : het subscript f staat voor *vormings* (formation).
- Afspraak: de vormingsenergie van de elementen in hun standaard toestand onder de standaard omstandigheden is nul. Dus:  $\Delta_f E^\circ(\text{H}_2) = 0$ .
- Het  $-$ teken betekent dat er bij deze reactie energie vrijkomt, meestal in de vorm van warmte, maar het zou ook gebruikt kunnen worden om arbeid te verrichten.
- $-\Delta_r E^\circ$  is (bijna) gelijk aan de bindings energie van  $\text{H}_2$ .

## Een (bijna chemisch) voorbeeld (2)



Arbeid op het systeem verricht:

$$w = \frac{1}{2}mgh - mgh = -\frac{1}{2}mgh = -\frac{mg}{A} \frac{1}{2}hA = p\Delta V = \Delta(pV)$$

## Een (bijna chemisch) voorbeeld (3)

Verandering van energie (eerste Hoofdwet):

$$\Delta E = q + w$$

Arbeid op het systeem verricht:

$$w = -p\Delta V$$

(als we arbeid op het systeem verrichten wordt het volume kleiner,  $\Delta V < 0$ , en neemt de inwendige energie toe)

Verandering van energie bij constant volume:

$$\Delta E = q_V$$

Verandering van energie bij constante druk:

$$\Delta E = q_p - p\Delta V = q_p - \Delta(pV)$$

$$\Delta E + \Delta(pV) = \Delta(E + pV) \equiv \Delta H = q_p$$

De hoeveelheid warmte die het systeem bij constante druk opneemt of afgeeft, wordt de *enthalpie* verandering genoemd.

**Opdracht** Bereken de enthalpie verandering bij de reactie van de vorige bladzijde. Waarom is  $\Delta_r H^\circ < \Delta_r E^\circ$ ?

## Enthalpie en inwendige energie (1)

### Condensatie van water bij 100 °C.

1 mol H<sub>2</sub>O (g) bij 1 atm en 100 °C heeft een volume van 30.6 L. De dichtheid van vloeibaar water bij deze temperatuur en druk is 0.996 g cm<sup>-3</sup>. Bij condensatie van 1 mol water bij het kookpunt komt 40.66 kJ warmte vrij.



1 mol water is 18.02 g, en heeft in vloeibare toestand een volume van 17.95 cm<sup>3</sup> = 0.01795 L. Het verschil tussen inwendige energie en enthalpie veranderingen is  $\Delta(pV)$ :

$$\Delta(pV) = (0.01795 - 30.6) \text{ L atm} = -30.58 \times 101.325 \text{ J} = -3.099 \text{ kJ}.$$

De inwendige energie verandering is dus

$$\Delta_{\text{con}}E = \Delta_{\text{con}}H - \Delta(pV) = -37.56 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Als er links en rechts in de vergelijking niet dezelfde hoeveelheid gassen voorkomen, kan het verschil tussen energie verandering en enthalpie verandering relevant zijn.

### Omzetten van wit tin in grijs tin ("tin disease") bij 10 bar



De dichtheid van grijs en wit Sn verschillen (ze hebben verschillende kristal structuren) grijs tin heeft een dichtheid van  $5.75 \text{ gcm}^{-3}$ , en wit tin  $7.31 \text{ gcm}^{-3}$ .

1 mol Sn is 118.7 g. Het verschil in volume is dus

$$\Delta V = \left( \frac{118.7}{7.31} - \frac{118.7}{5.75} \right) \text{ cm}^3 = 4.4 \text{ cm}^3$$

Het verschil tussen energie en enthalpie verandering is weer

$$\Delta(pV) = 10 \times (4.4 \times 10^{-6}) \text{ bar m}^3 = 4.4 \text{ J} = 4.4 \times 10^{-3} \text{ kJ}$$

In dit geval is het verschil dus ongeveer 0.1%, en verwaarloosbaar.

Historische noot: Deze omzetting werd voor het eerst waargenomen als een aangroei op orgelpijpen in kathedralen, en werd beschouwd als het werk van de duivel. Het is echter een fase overgang van tin bij  $13.2^\circ \text{C}$ . Beneden deze temperatuur is grijs tin het meest stabiel, maar de overgang vindt slechts langzaam plaats.

## Eenheden

Voorkeur hebben SI (“Système Internationale”) eenheden gebaseerd op kg, m, s, en A.  
Toegestaan zijn:

Grootheid	Symbool	Naam	Eenheids relatie	Andere relaties
kracht	N	Newton	$\text{kg m s}^{-2}$	
energie	J	Joule	$\text{kg m}^2 \text{s}^{-2}$	Nm
druk	Pa	Pascal	$\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-2}$	$\text{Nm}^{-2}$
druk	bar		$10^5 \text{ Pa}$	
lading	C	Coulomb	As	
potentiaal	V	Volt	$\text{J(As)}^{-1}$	$\text{JC}^{-1}$

Er zijn ook nog een aantal oudere eenheden die veel gebruikt worden, zoals atm, cal, en L (liter).

$$1 \text{ atm} = 1.01325 \text{ bar}$$

$$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$$

$$1 \text{ L} = 10^{-3} \text{ m}^3$$

Dus geldt bijvoorbeeld  $1 \text{ L atm} = 101.325 \text{ J}$ , zoals gebruikt in de vorige bladzijde.

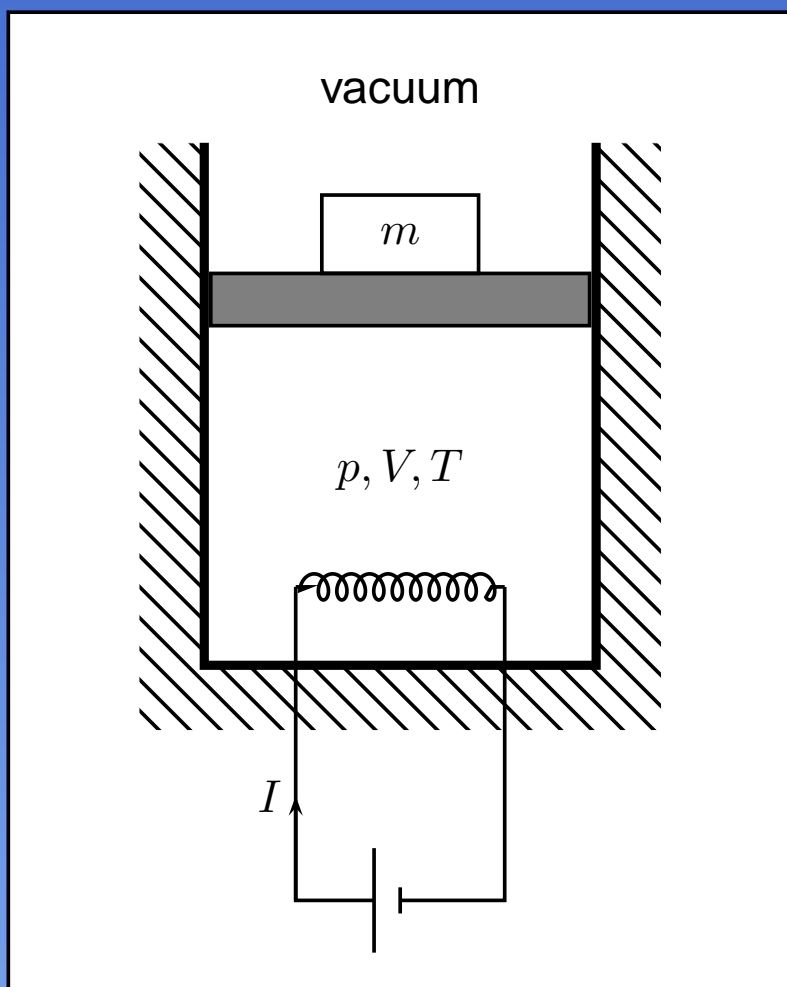
## Enthalpie veranderingen. IUPAC symbolen

Verandering	Voorbeeld	symbol
Fase overgang	fase $\alpha \longrightarrow$ fase $\beta$	$\Delta_{\text{trs}}H$
Fusie	s (solid) $\longrightarrow$ l (liquid)	$\Delta_{\text{fus}}H$
Verdamping	l $\longrightarrow$ g (gas)	$\Delta_{\text{vap}}H$
Sublimatie	s $\longrightarrow$ g	$\Delta_{\text{sub}}H$
Mixing	pure stoffen $\longrightarrow$ mengsel	$\Delta_{\text{mix}}H$
Oplossen	pure stoffen $\longrightarrow$ oplossing	$\Delta_{\text{sol}}H$
Hydratatie	X (g) $\longrightarrow$ X (aq)	$\Delta_{\text{hyd}}H$
Atomisatie	molecule (g, l, s) $\longrightarrow$ atomen (g)	$\Delta_{\text{at}}H$
Ionisatie	X(g) $\longrightarrow$ X <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> (g)	$\Delta_{\text{ion}}H$
Electronvangst	X(g) + e <sup>-</sup> (g) $\longrightarrow$ X <sup>-</sup>	$\Delta_{\text{eg}}H$
Reactie	reactanten $\longrightarrow$ producten	$\Delta_{\text{r}}H$
Verbranding	molecule (g, l, s) + O <sub>2</sub> (g) $\longrightarrow$ CO <sub>2</sub> (g), H <sub>2</sub> O (l, g) ...	$\Delta_{\text{c}}H$
Vorming	elementen $\longrightarrow$ molecule	$\Delta_{\text{f}}H$
Activering	reactanten $\longrightarrow$ geactiveerd complex	$\Delta^{\ddagger}H$

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry.

# Warmtecapaciteit of specifieke warmte

$$C \equiv \text{warmtecapaciteit} = \frac{\text{Hoeveelheid toegevoegde warmte}}{\text{Temperatuur stijging}} = \frac{q}{\Delta T}$$



Door een stroom  $I$  te laten lopen gedurende een bepaalde tijd, door een gegeven weerstand, kunnen we een goed bepaalde hoeveelheid warmte  $q$  aan het systeem toevoegen.

Bij constant volume:

$$C_V = \frac{q_V}{\Delta T} = \frac{\Delta E}{\Delta T}$$

Bij constante druk:

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

**Opdracht** De *calorie* is gedefiniëerd als de hoeveelheid warmte nodig om 1 g water 1 °C in temperatuur te verhogen. Wat is de warmtecapaciteit van water in  $\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ? (1 cal = 4.184 J).



# Eigenschappen van het ideale gas (1)



**Robert Boyle**

## Wet van Boyle:

Bij constante temperatuur is het product van volume  $V$  en druk  $p$  constant.

$$pV = C$$

Voor ideale gassen (gassen waarvan de moleculen elkaar niet voelen) is dat resultaat exact.



**Gay Lussac**

## Wet van Gay-Lussac:

Bij constant volume is het quotient van temperatuur  $T$  en druk  $p$  constant.

$$\frac{p}{T} = C$$

Voor ideale gassen (gassen waarvan de moleculen elkaar niet voelen) is dat resultaat exact.

## Eigenschappen van het ideale gas (2)



### Wet van Charles:

Bij constante druk is het quotient van volume  $V$  en temperatuur  $T$  constant.

$$\frac{V}{T} = C$$

Voor ideale gassen (gassen waarvan de moleculen elkaar niet voelen) is dat resultaat exact.



### Wet van Avogadro:

Bij gelijke temperatuur en druk is het volume  $V$  van een gas evenredig met het aantal mol  $n$ .

$$V = Cn$$

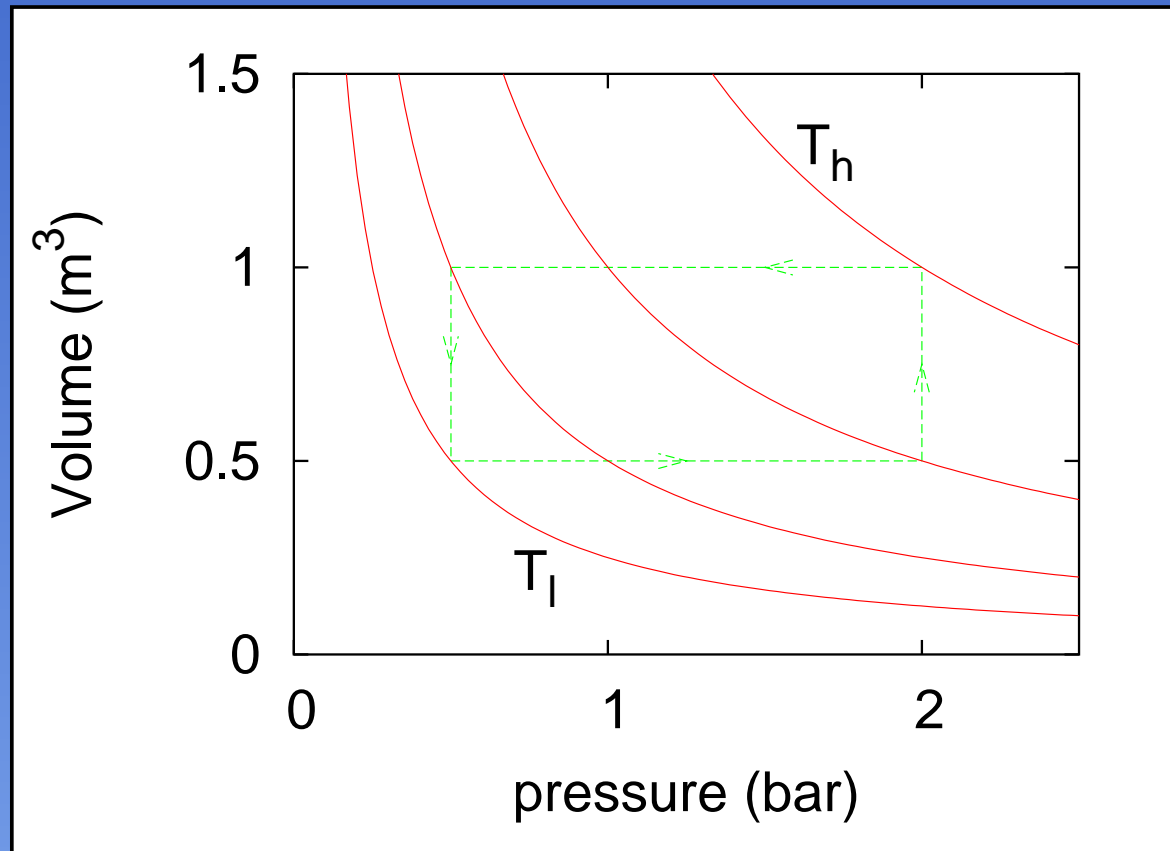
Voor ideale gassen (gassen waarvan de moleculen elkaar niet voelen) is dat resultaat exact.

Opdracht Maak de vraagstukken 26, 29, 32, 36, 40, 43 van hoofdstuk 5.

## Eigenschappen van het ideale gas (3)

Combinatie van deze vier wetten leidt tot de *ideale gaswet*

$$pV = nRT$$



De rode lijnen in de figuur zijn *isothermen*, lijnen waarop de temperatuur constant is. Het groene vierkant geeft de stappen aan van het proces wat over twee slides beschreven wordt.

# Eigenschappen van het één–atomig ideale gas

De inwendige energie van het één–atomig ideale gas wordt gegeven door:

$$E = \frac{3}{2}nRT$$

(hoe zouden ze daaraan gekomen zijn?) Merk op dat  $E$  niet van  $V$  afhangt (waarom niet?)  
Soortelijke warmte bij constant volume:

$$C_V = \frac{\partial E(T, V)}{\partial T} = \frac{3}{2}nR$$

De enthalpie van het ideale gas wordt gegeven door

$$H = E + pV = \frac{5}{2}nRT$$

Merk op dat  $H$  niet van  $p$  afhangt.  
Soortelijke warmte bij constante druk:

$$C_p = \frac{\partial H(T, p)}{\partial T} = \frac{5}{2}nR$$

Opdracht Leg uit waarom  $C_p > C_V$ .

## Eigenschappen van het ideale gas: warmte capaciteiten

Als een ideaal gas uit moleculen bestaat, zijn de soortelijke warmtes niet gelijk aan  $\frac{3}{2}nR$ , of  $\frac{5}{2}nR$ . Dat komt omdat er dan ook interne bewegingen in het molecule zijn (rotaties en vibraties) die warmte kunnen opnemen.

Gas	$C_V$ $\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$	$C_p$ $\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$	$(C_p - C_V)/R$
He, Ne, Ar	12.47	20.80	1.002
H <sub>2</sub>	20.54	28.86	1.001
N <sub>2</sub>	20.71	29.03	1.001
N <sub>2</sub> O	30.38	38.70	1.001
CO <sub>2</sub>	28.95	37.27	1.001
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	44.60	52.92	1.001

We zien dat naarmate het molecule meer interne vrijheidsgraden heeft, de soortelijke warmtes groter worden.  $C_p - C_V$  is een maat voor ideaal gedrag van de gassen. Ook gassen bestaande uit ingewikkelder moleculen kunnen zich ideaal gedragen.

**Opdracht** Leg uit waarom de molaire warmte capaciteiten van H<sub>2</sub> en N<sub>2</sub> vrijwel gelijk zijn aan  $C_V = \frac{5}{2}R$  en  $C_p = \frac{7}{2}R$ . Kan je ze van CO<sub>2</sub> ook in goede benadering in  $R$  uitdrukken?

## Arbeid en warmte

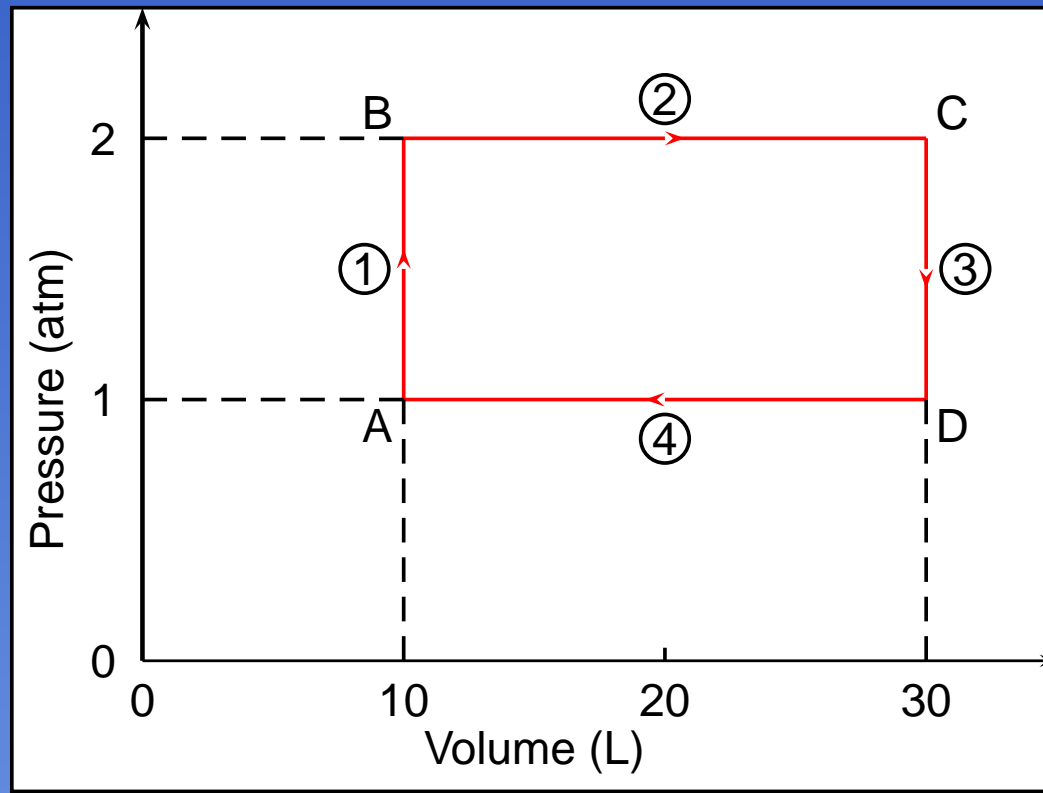
Warmte kan worden gebruikt om de temperatuur van een systeem te verhogen, maar ook om het systeem arbeid te laten verrichten.

- Stap 1: Verwarm het gas bij constant *volume* van  $T_1$  naar  $T_2$ . Om het volume constant te houden moeten we de druk laten toenemen, bijvoorbeeld door de massa  $m$  te vergroten tot  $m + \Delta m$ .
- Stap 2: Verwarm het gas bij constante druk van  $T_2$  naar  $T_3$ . Om de druk constant te houden moet het volume groter worden, dit kan door de massa  $m + \Delta m$  omhoog te laten gaan naar hoogte  $h + \Delta h$ .
- Stap 3: Koel het gas af bij constant volume, tot de oorspronkelijke druk. Dat betekent dat we gedurende het koelings proces de massa  $\Delta m$  (die nu op hoogte  $h + \Delta h$  staat) eraf moeten halen.
- Stap 4: Koel het gas af bij constante druk tot het oorspronkelijke volume. De massa  $m$  is dan weer op hoogte  $h$ , en het gas is weer in zijn oorspronkelijke toestand terug.

Bij stap 1 en 2 wordt warmte aan het systeem toegevoegd. Een deel van die warmte wordt gebruikt om arbeid te verrichten (de massa  $\Delta m$  omhoog te verplaatsen) en een deel van die warmte wordt ook weer afgevoerd in stap 3 en 4.

Opdracht Kan je een manier bedenken om *alle* warmte die in stap 1 en 2 wordt toegevoerd om te zetten in arbeid?

## Het kringproces (1)



Voor het ideale gas geldt  $pV = nRT$ . We nemen  $n = 2$ , zoals in het boek. De temperatuur in de verschillende punten volgt dan uit  $T = pV/nR$ .

Bijvoorbeeld:

$$T_A = \frac{1 \text{ atm} \times 10 \text{ L}}{2R} = \frac{1013.25 \text{ J}}{2 \text{ mol} \times 8.3145 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}} = 61 \text{ K}$$

Opdracht Bereken ook de temperatuur in de andere punten.

## Het kringproces (2): stap 1

Temperatuurs verandering:

$$\Delta T_1 = \frac{p_B V_B - p_A V_A}{nR} = \frac{V_A \Delta p_1}{nR} \quad (\text{Ideale gaswet})$$

Energie verandering:

$$\Delta E_1 = \frac{3}{2} nR \Delta T_1 = \frac{3}{2} V_A \Delta p_1 = \frac{3}{2} \times 10 \text{ L atm} = 1.52 \text{ kJ} \quad (\text{Ideaal gas})$$

Enthalpie verandering:

$$\Delta H_1 = \frac{5}{2} nR \Delta T_1 = 2.53 \text{ kJ} \quad (\text{Ideaal gas})$$

Arbeid:

$$w_1 = 0 \quad (\text{Geen volume verandering})$$

Warmte:

$$q_1 = \Delta E_1 - w_1 = \Delta E_1 = 1.52 \text{ kJ} \quad (\text{Eerste Hoofdwet})$$

Gedurende deze stap wordt warmte toegevoerd bij constant volume om de temperatuurs verhoging te bewerkstelligen. Merk op dat  $q_1 = \Delta E_1$ .



## Het kringproces (3): stap 2

Temperatuurs verandering:

$$\Delta T_2 = \frac{p_C V_C - p_B V_B}{nR} = \frac{p_B \Delta V_2}{nR} \quad (\text{Ideale gaswet})$$

Energie verandering:

$$\Delta E_2 = \frac{3}{2} nR \Delta T_2 = \frac{3}{2} p_B \Delta V_2 = \frac{3}{2} \times 2 \times 20 \text{ L atm} = 6.08 \text{ kJ} \quad (\text{Ideaal gas})$$

Enthalpie verandering:

$$\Delta H_2 = \frac{5}{2} nR \Delta T_2 = 10.1 \text{ kJ} \quad (\text{Ideaal gas})$$

Arbeid:

$$w_2 = -p_B \Delta V_2 = -4.05 \text{ kJ} \quad (\text{Volume arbeid})$$

Warmte:

$$q_2 = \Delta E_2 - w_2 = 10.1 \text{ kJ} \quad (\text{Eerste Hoofdwet})$$

Gedurende deze stap wordt warmte toegevoerd bij constante druk om de temperatuurs verhoging te bewerkstelligen, en om arbeid te verrichten. Merk op dat  $q_2 = \Delta H_2$ .

## Het kringproces (4): stap 3

Temperatuurs verandering:

$$\Delta T_3 = \frac{p_D V_D - p_C V_C}{nR} = \frac{V_C \Delta p_3}{nR} \quad (\text{Ideale gaswet})$$

Energie verandering:

$$\Delta E_3 = \frac{3}{2} nR \Delta T_3 = \frac{3}{2} V_C \Delta p_3 = -\frac{3}{2} \times 30 \text{ L atm} = -4.56 \text{ kJ} \quad (\text{Ideaal gas})$$

Enthalpie verandering:

$$\Delta H_3 = \frac{5}{2} nR \Delta T_3 = -7.60 \text{ kJ} \quad (\text{Ideaal gas})$$

Arbeid:

$$w_3 = 0 \quad (\text{Geen volume verandering})$$

Warmte:

$$q_3 = \Delta E_3 - w_3 = \Delta E_3 = -4.56 \text{ kJ} \quad (\text{Eerste Hoofdwet})$$

Gedurende deze stap wordt warmte afgevoerd bij constant volume om de temperatuurs verlaging te bewerkstelligen. Merk op dat  $q_3 = \Delta E_3$ .

## Het kringproces (5): stap 4

Temperatuurs verandering:

$$\Delta T_4 = \frac{p_A V_A - p_D V_D}{nR} = \frac{p_A \Delta V_4}{nR} \quad (\text{Ideale gaswet})$$

Energie verandering:

$$\Delta E_4 = \frac{3}{2} nR \Delta T_4 = \frac{3}{2} p_A \Delta V_4 = -\frac{3}{2} \times 20 \text{ L atm} = -3.04 \text{ kJ} \quad (\text{Ideaal gas})$$

Enthalpie verandering:

$$\Delta H_4 = \frac{5}{2} nR \Delta T_4 = -5.07 \text{ kJ} \quad (\text{Ideaal gas})$$

Arbeid:

$$w_4 = -p_A \Delta V_4 = 2.03 \text{ kJ} \quad (\text{Volume arbeid})$$

Warmte:

$$q_4 = \Delta E_4 - w_4 = -5.07 \text{ kJ} \quad (\text{Eerste Hoofdwet})$$

Gedurende deze stap wordt warmte afgevoerd bij constante druk om de temperatuurs verhoging te bewerkstelligen, en er wordt arbeid op het systeem verricht. Merk op dat  $q_4 = \Delta H_4$ .

## Het kringproces (6) Totale veranderingen

### Totale energie verandering

$$\Delta E_{tot} = \Delta E_1 + \Delta E_2 + \Delta E_3 + \Delta E_4 = 1.52 + 6.08 - 4.56 - 3.04 = 0.0 \text{ kJ}$$

### Totale enthalpie verandering

$$\Delta H_{tot} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 = 2.53 + 6.08 - 4.56 - 7.60 = 0.0 \text{ kJ}$$

De energie  $E$  en enthalpie  $H$  zijn toestandsgröotheden en moeten na een kringproces weer dezelfde waarde hebben.

### Totaal toegevoerde warmte

$$q_{tot} = q_1 + q_2 + q_3 + q_4 = 1.52 + 10.1 - 4.56 - 5.07 = 2.0 \text{ kJ}$$

### Totaal geleverde arbeid

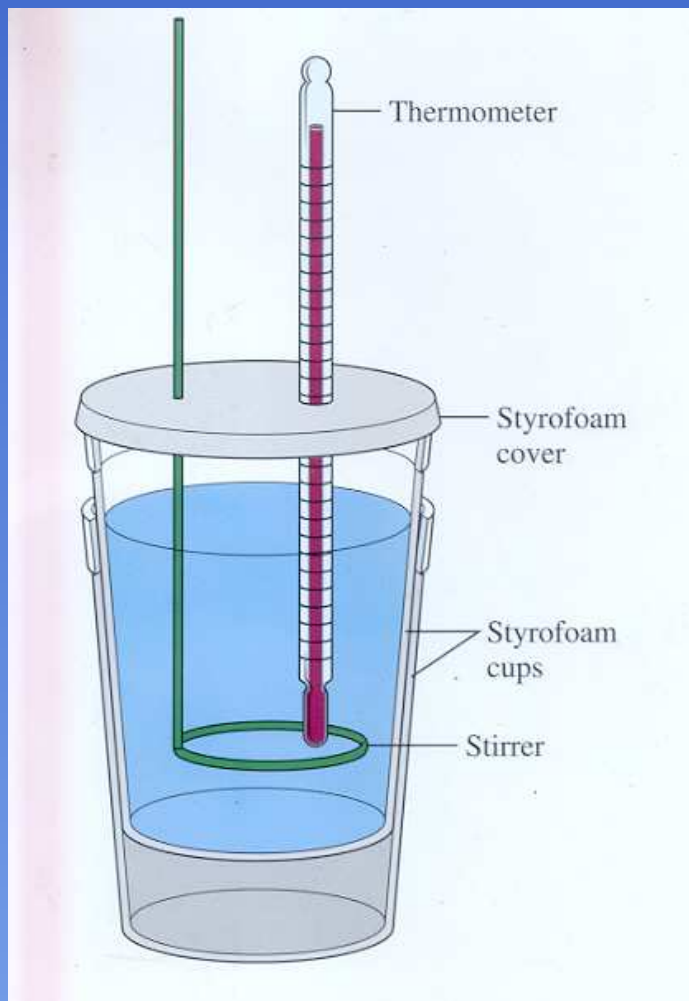
$$w_{tot} = -w_1 - w_2 - w_3 - w_4 = -2.03 - 0 + 4.05 - 0 = 2.0 \text{ kJ}$$

Arbeid en warmte zijn geen toestandsgröotheden, dus hun som hoeft niet nul op te leveren. In het proces is 2 kJ warmte omgezet in arbeid.

Opdracht Zou je een maat kunnen bedenken voor de *efficiëntie* van dit proces?

# Calorimetrie (1)

Met calorimetrie meten we de warmte effecten die bij een proces optreden.



*specifieke soortelijke warmte* =  
warmte capaciteit per *gram* stof.

*molaire soortelijke warmte* =  
warmte capaciteit per *mol* stof.

Specifieke soortelijke warmte van water =  
 $4.184 \text{ J g}^{-1}\text{K}^{-1}$ .

Styrofoam is een slechte warmte geleider (adiabatisch): warmte die wordt opgewekt of verbruikt in de calorimeter wordt door het water (of ander oplosmiddel) opgenomen of afgestaan. Met behulp van de bekende warmtecapaciteit van het water (of ander oplosmiddel) kunnen we het warmte effect van het beschouwde proces vaststellen.

In dit soort calorimeters worden metingen *bij constante druk* gedaan.

## Calorimetrie (2)

### Vraag

46.2 g koper wordt verwarmd tot 95.4 °C en in een calorimeter geplaatst waarin 75.0 g water zit van 19.6 °C. De eindtemperatuur van het koper en water is 21.8 °C. Bereken de specifieke soortelijke warmte van het Cu.

### Oplossing

warmte opgenomen door het water = warmte afgestaan door het koper.

Warmte opgenomen door het water:

$$q_1 = C_{\text{H}_2\text{O}} M_{\text{H}_2\text{O}} (T_f - T_{i,\text{H}_2\text{O}}) = 4.184 \times 75 \times (21.8 - 19.6) = 690.36 \text{ J}$$

Warmte afgestaan door het koper:

$$q_2 = C_{\text{Cu}} M_{\text{Cu}} (T_{i,\text{Cu}} - T_f) = C_{\text{Cu}} \times 46.2 \times (95.4 - 21.8) = 3400.32 \times C_{\text{Cu}} \text{ g K}$$

Specifieke soortelijke warmte van Cu:

$$C_{\text{Cu}} = \frac{690.36 \text{ J}}{3400.32 \text{ g K}} = 0.203 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

## Calorimetrie (3)

**Vraag** (Oploswarmte).

In een calorimeter wordt 1.60 g  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  gemengd met 75 g water met een begintemperatuur van 25.00 °C. Na het oplossen van het zout is de eindtemperatuur 23.34 °C. Bereken de molaire enthalpieverandering bij het oplossen van  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

**Oplossing**



De temperatuur gaat omlaag, dus het proces is *endotherm*, dus de enthalpieverandering moet positief zijn.

Warmte afgestaan door het water:

$$q = C_{\text{H}_2\text{O}} M_{\text{H}_2\text{O}} |T_f - T_i| = 4.184 \times 75.0 \times (25.0 - 23.34) = 520.91 \text{ J}$$

Aantal mol opgelost ammonium nitraat:

$$1 \text{ mol NH}_4\text{NO}_3 = 80.0 \text{ g NH}_4\text{NO}_3$$

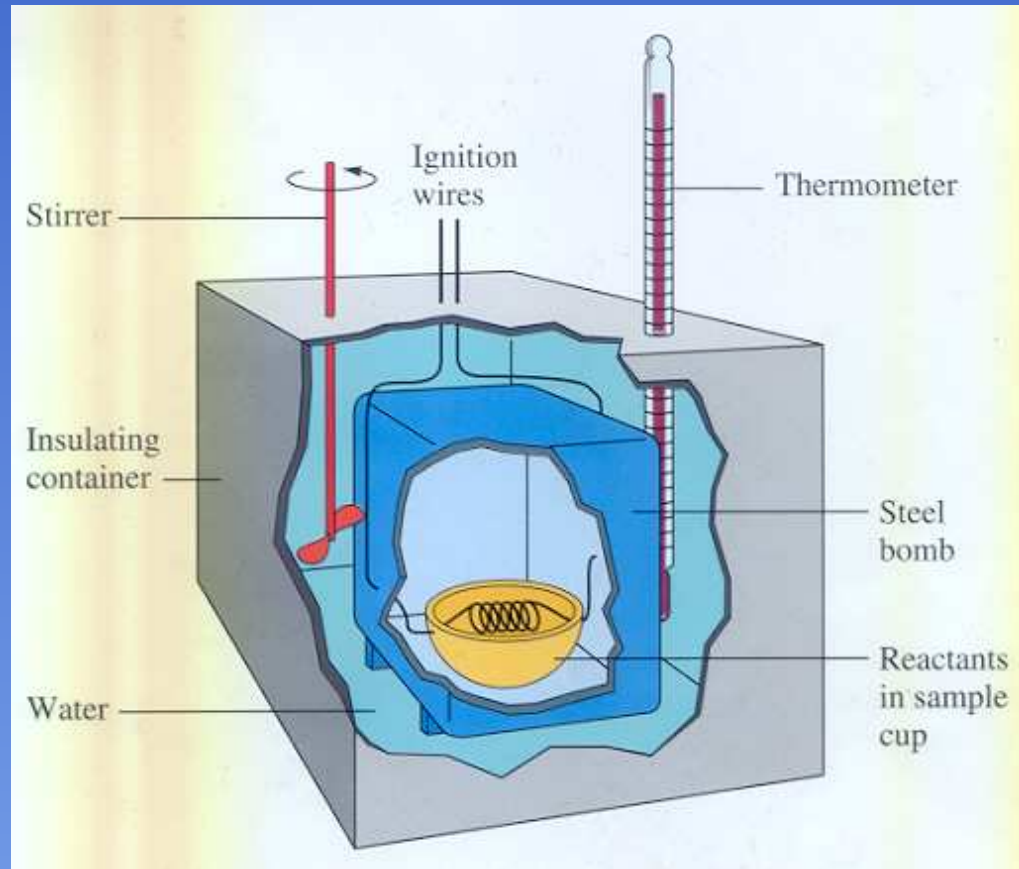
dus

$$\Delta_{\text{sol}}H = \frac{520.91 \text{ J}}{0.02 \text{ mol}} = 26.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

**NB:** We hebben aangenomen dat de soortelijke warmte van het water niet verandert door het oplossen van het zout.

## Calorimetrie (4). De bom calorimeter.

In een bom calorimeter kunnen we warmte effecten bij constant volume bepalen. Deze wordt vooral gebruikt bij het bepalen van verbrandings warmtes.



Om verbrandings warmtes te bepalen moeten we eerst de warmtecapaciteit van de calorimeter zelf bepalen, bijvoorbeeld met behulp van een bekende stof, of door toevoegen van een gegeven hoeveelheid warmte.



## Calorimetrie (5). Verbrandingswarmte.

### Vraag

De verbranding van 0.1584 g benzoëzuur geeft een temperatuur toename van 2.54 °C in een bom calorimeter. De verbrandings energie van benzoëzuur is 26.42 kJ/g. Bereken de warmtecapaciteit van deze calorimeter.

### Oplossing

Bij de verbranding komt

$$26.42 \text{ kJ g}^{-1} \times 0.1584 \text{ g} = 4.1849 \text{ kJ}$$

energie vrij. De warmtecapaciteit is dus

$$C = \frac{\text{hoeveelheid toegevoegde energie}}{\text{temperatuur verandering}} = \frac{4.1849 \text{ kJ}}{2.54 \text{ °C}} = 1.648 \text{ kJ °C}$$

### Vraag

In dezelfde calorimeter wordt vervolgens 0.2130 g vaniline (C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>) verbrand. De temperatuurstijging is dan 3.25 °C. Wat is de verbrandings energie van het vaniline per gram; en per mol?

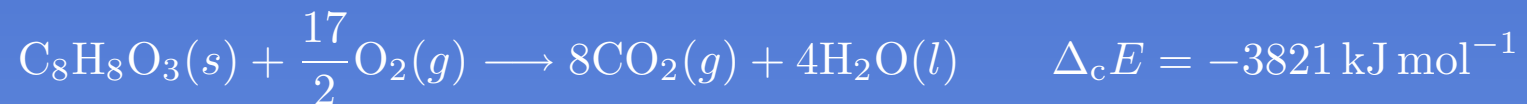
## Calorimetrie (6) Verbrandingswarmte

### Oplossing

De energieverandering per gram wordt gegeven door

$$\Delta E = C\Delta T = 1.648 \text{ kJ } ^\circ\text{C} \times \frac{3.25 ^\circ\text{C}}{0.2130 \text{ g}} = 25.14 \text{ kJ g}^{-1}$$

Omdat 1 mol vaniline 152 g weegt, is  $\Delta E = 25.14 \text{ kJ g}^{-1} \times 152 \text{ g mol}^{-1} = 3821 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Dit is energy die vrijkomt bij de reactie. We kunnen dus schrijven:

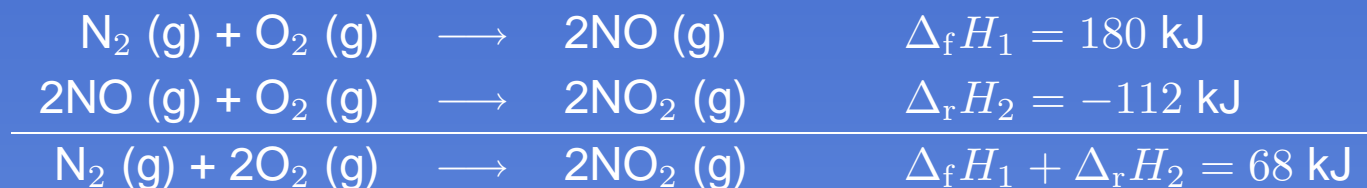


Opdracht Bereken ook de verbrandings enthalpie van deze reactie.

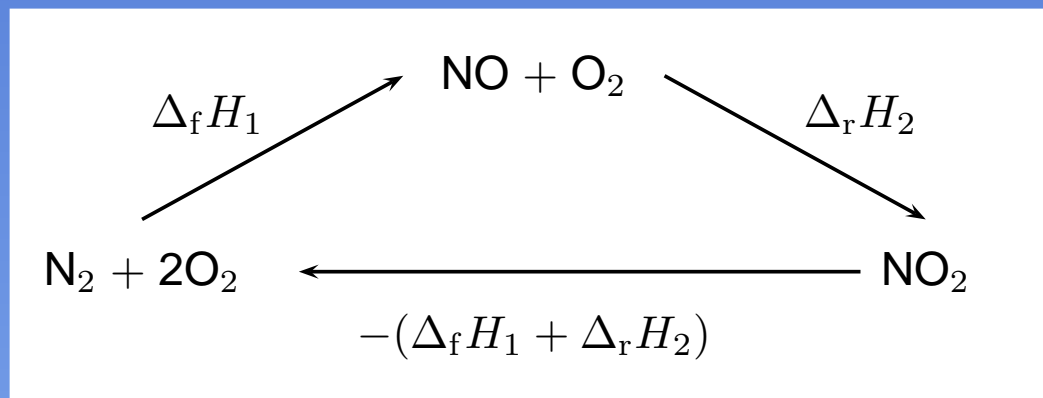
## Wet van Hess (1)

De standaard enthalpie van een reactie is de som van de standaard enthalpiën van de individuele reacties waarin de beschouwde reactie kan worden opgedeeld.

Reacties kunnen dus bij elkaar worden opgeteld:



Merk op dat dit eigenlijk ook een vorm van een kringproces is:



**NB:** Omdat  $H$  een toestands functie is moet  $\Delta H$  van de teruggaande reactie  $-\Delta H$  van de voortgaande reactie zijn.

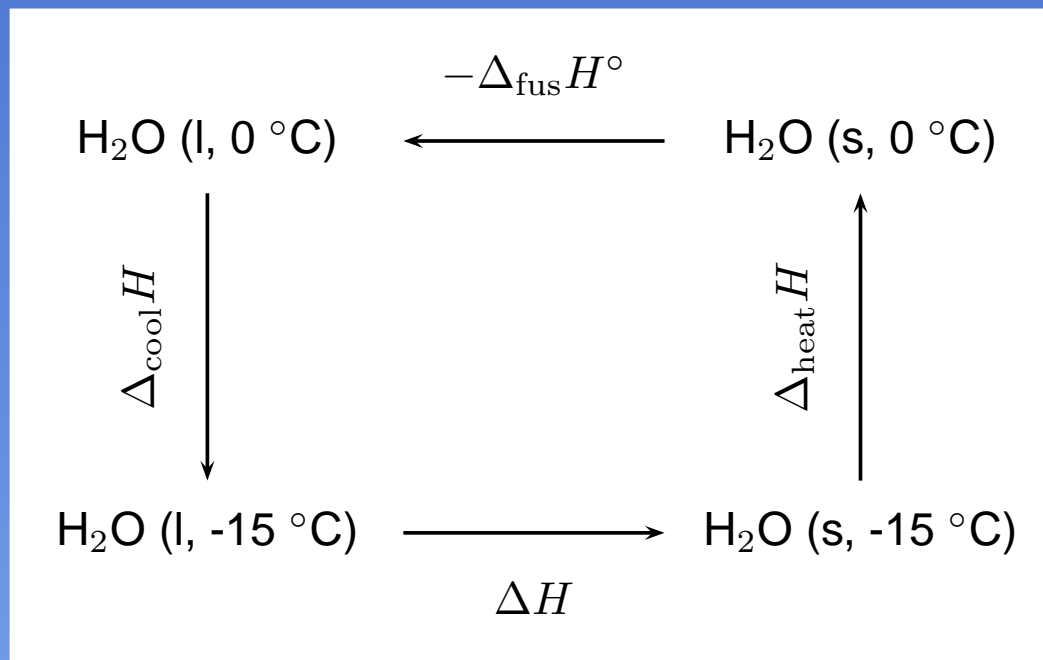
## Wet van Hess (2)

### Vraag

Als water onderkoeld wordt kan het bij lagere temperatuur bevroren. Als water bij 0 °C bevroert komt er 6.008 kJ/mol warmte vrij. De molaire soortelijke warmtes van vloeibaar water en ijs zijn respectievelijk  $37.5 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$  and  $75.3 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ . Hoeveel warmte komt er vrij als 1 mol water bij -15 °C bevroert?

### Oplossing

We kunnen dit weer beschouwen als een kringproces:



De som van de vier enthalpiën in de figuur moet nul zijn.

## Wet van Hess (3)

- Stap 1: Verwarmen van ijs van  $-15^{\circ}$  tot  $0^{\circ}$  (daar is warmte voor nodig):

$$\Delta_{\text{heat}}H = 37.5 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1} \times 15 \text{ K} \times 1 \text{ mol} = 562.5 \text{ J}$$

- Stap 2: Ontdooien van 1 mol ijs bij  $0^{\circ}$  (daar is warmte voor nodig):

$$-\Delta_{\text{fus}}H^{\circ} = 6.008 \text{ kJ} = 6008 \text{ J}$$

- Stap 3: Afkoelen van water tot  $-15^{\circ}$  (daar komt warmte bij vrij):

$$\Delta_{\text{cool}}H = 73.15 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1} \times -15 \text{ K} \times 1 \text{ mol} = -1097.25 \text{ J}$$

- Stap 4: Bevriezen van water bij  $-15^{\circ}$  (daar komt warmte bij vrij):

$$\Delta H = -\Delta_{\text{heat}}H + \Delta_{\text{fus}}H^{\circ} - \Delta_{\text{cool}}H = -5473 \text{ J} = -5.473 \text{ kJ}$$

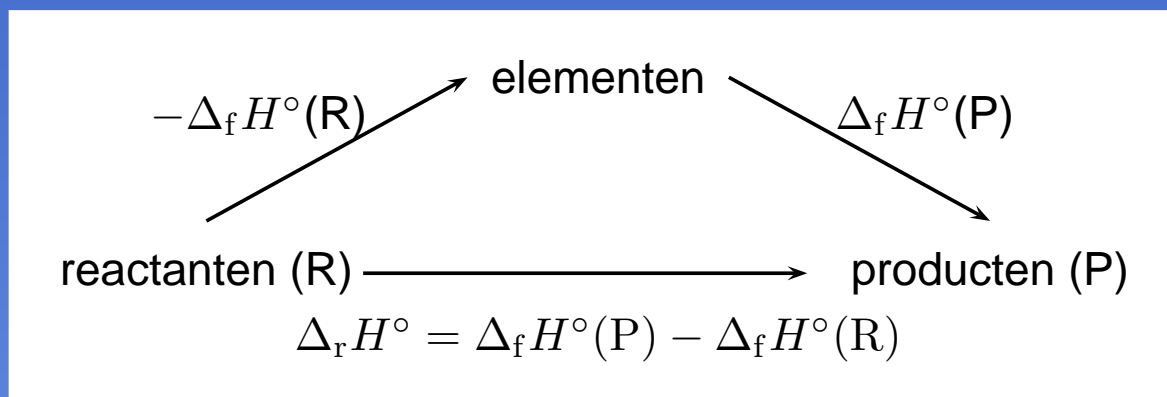
**NB:** Onderkoeld water is *thermodynamisch onstabiel* en kan spontaan kristalliseren.

Opdracht Leg uit waarom je, als je water in een glazen kolf verhit, kooksteentjes moet gebruiken.

## Wet van Hess (4). Standaard vormings enthalpie.

De wet van Hess opent de mogelijkheid standaard vormings enthalpiën te definiëren, gebaseerd op vorming uit de elementen.

Beschouw het volgende schema:



We moeten natuurlijk wel rekening houden met de hoeveelheden, omdat standaard formatie enthalpiën per mol worden gegeven:

De reactie



heeft een standaard reactie enthalpie van

$$\Delta_r H^\circ = \nu_C \Delta_f H^\circ(C) + \nu_D \Delta_f H^\circ(D) - \nu_A \Delta_f H^\circ(A) - \nu_B \Delta_f H^\circ(B)$$

**NB:**  $\nu_i$  worden *stoichiometrische coëfficiënten* genoemd (De getallen die de reactie vergelijking “kloppend” maken).

## Standaard toestand. (1)

Om reactie enthalpiën te berekenen is er een aantal afspraken gemaakt.

De standaard vormings enthalpie van een stof is de enthalpie verandering die gepaard gaat met de vorming van de stof uit de elementen. Alle stoffen (gevormde stof, en elementen) worden in hun standaard toestand genomen. De vormings enthalpie van de elementen in hun standaard toestand is nul.

### Definities van Standaard Toestanden

- Voor een gas is de standaard toestand een druk van 1 bar.
- Voor een stof in oplossing is de standaard toestand een concentratie van 1 M, bij een druk van 1 bar.
- In de gecondenseerde fase (vloeistof of vaste stof) is de standaard toestand die van de zuivere stof.
- Voor een element is de standaard toestand die van de meest stabiele vorm bij 1 bar, en de gegeven temperatuur (meestal 25 °C).
- (Biochemische standaard toestand) In oplossingen is de standaard toestand die bij pH=7.
- Standaard toestanden worden weergegeven met een °.

Standaard vormings enthalpiën van veel verbindingen zijn getabelleerd, en met behulp van de wet van Hess kunnen we die van andere verbindingen daaruit berekenen.

## Standaard toestand (2). Voorbeelden.

**Voorbeeld 1** Van zuurstof is bij 298 K en 1 bar  $O_2$  de meest stabiele toestand. De vormingsenthalpie van zuurstof in deze vorm is dus nul. Verder kennen we nog ozon:



en atomaire zuurstof:



**Opdracht** Bereken de verandering in *energie* voor deze reacties en geef een schatting van de bindings energie van de O–O binding in beide gevallen.

**Voorbeeld 2** Bereken de reactie enthalpie van



volgens de gegeven regels is dit:

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= (\Delta_f H^\circ(H_2O_2) + 4\Delta_f H^\circ(N_2)) - (2\Delta_f H^\circ(NH_3) + 2\Delta_f H^\circ(NO)) \\ &= (-187.78 + 4(0)) - (2(264.0) + 2(90.25)) \text{ kJmol}^{-1} \\ &= -896.3 \text{ kJmol}^{-1}\end{aligned}$$



## Enthalpie berekeningen: overzicht

- Als je de reactie omkeert, blijft de grootte van de enthalpie verandering dezelfde, alleen het teken keert om.
- Als je de reactievergelijking met een getal wordt vermenigvuldigt, moet je de enthalpie verandering met hetzelfde getal vermenigvuldigen.
- De enthalpie verandering van een reactie kan worden berekent uit de vormingsenthalpiën volgens

$$\Delta_r H^\circ = \sum \Delta_f H^\circ(\text{producten}) - \sum \Delta_f H^\circ(\text{reactanten})$$

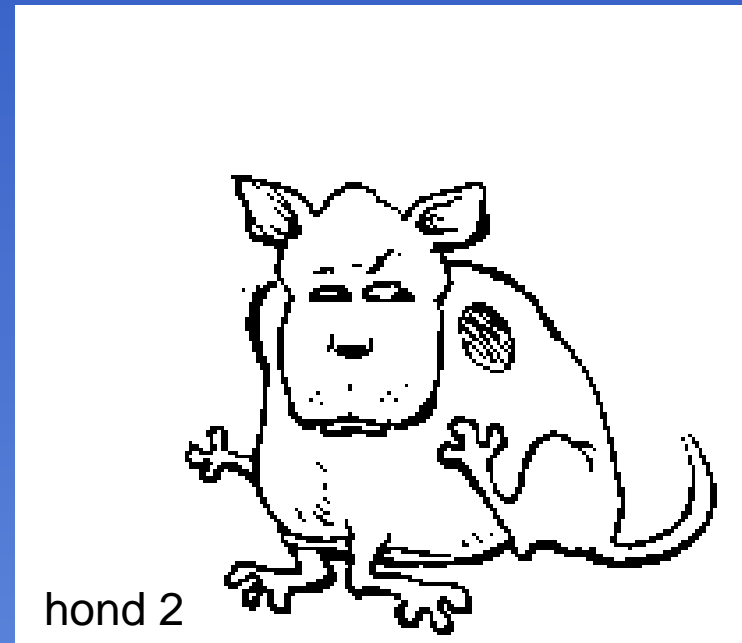
- De vormings enthalpie van elementen in hun standaard toestand is nul.

**Opdracht** Leid de *wet van Kirchoff* af: als we  $\Delta_r H^\circ$  kennen bij temperatuur  $T_1$ , wordt  $\Delta_r H^\circ$  bij temperatuur  $T_2$  gegeven door:

$$\Delta_r H^\circ(T_2) = \Delta_r H^\circ(T_1) + (T_2 - T_1)\Delta_r C_p$$

waarin  $\Delta_r C_p$  de verandering is van de soortelijke warmte bij de reactie.

## Spontane processen. Entropie (1)



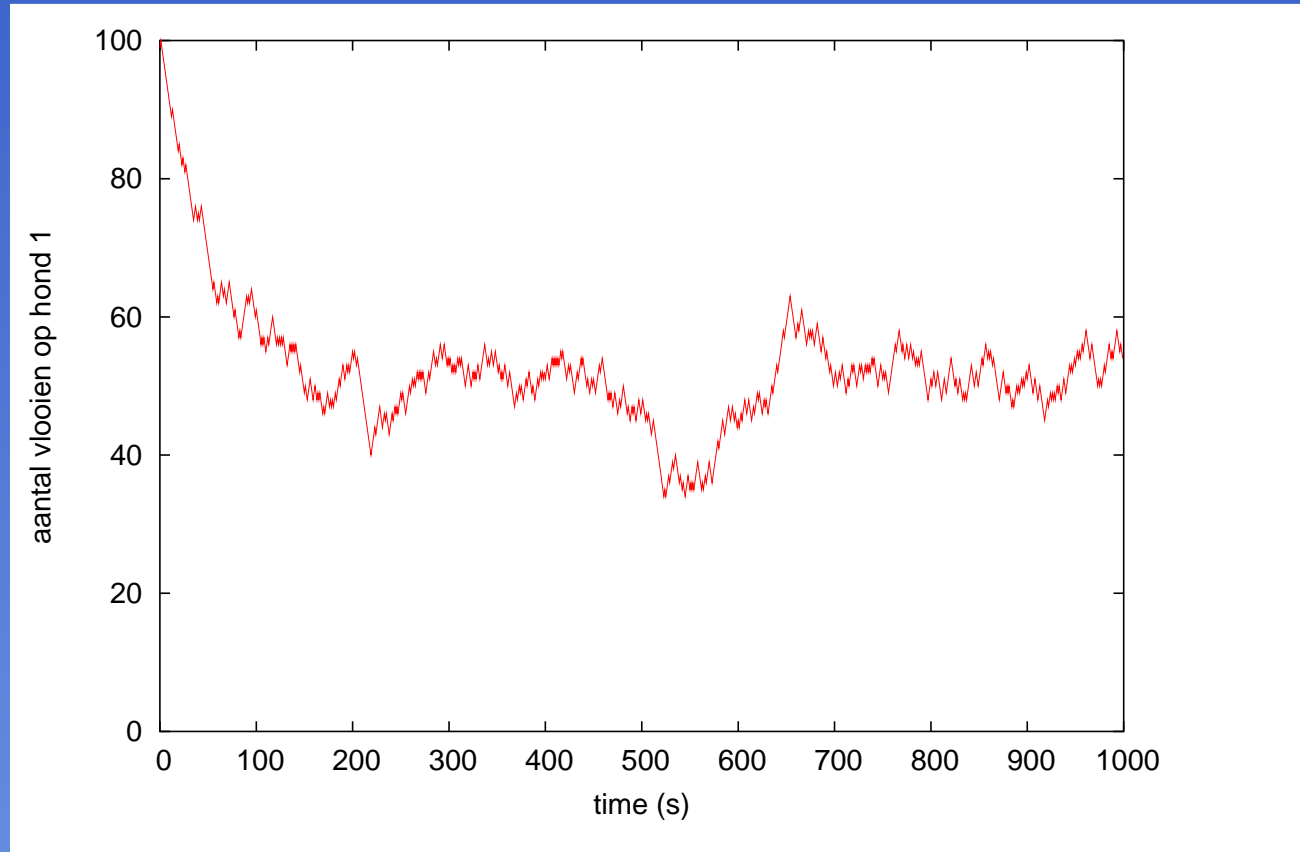
Het Ehrenfest hond-vlo model en streven naar evenwicht.

Op tijdstip  $t = 0$  heeft hond 1 100 (genummerde) vlooien, en hond 2 is vlovrij. Iedere seconde trekken we een random getal tussen de 1 en de 100, en verplaatsen de met het nummer corresponderende vlo van de hond waar hij op dat moment op zit, naar de andere hond.

**Vraag**

Hoe lang duurt het voor dat de vlooien gelijkmatig verdeeld zijn over de honden?

## Spontane processen. Entropie (2)



### Antwoord

In de grafiek van een typische realisatie van het random process zien we dat het ongeveer 100 s duurt voordat er zo'n 50 vlooien op beide honden zitten, en dat daarna het aantal vlooien op hond 1 min of meer tussen de veertig en de zestig blijft.

**Vraag** Hoe lang duurt het (gemiddeld) voordat alle vlooien weer op één hond zitten?

## Spontane processen. Entropie (3)

### Microtoestanden en macrotoestanden

Een *microtoestand* is een toestand waarbij we precies weergeven welke vlo op welke hond zit, bijvoorbeeld vlo 42 op hond 1 en alle andere vlooiën op hond 2. Een *macrotoestand* is de toestand waarbij we alleen zeggen dat er één vlo op hond 1 zit. Met een macrotoestand kunnen (heel) veel microtoestanden corresponderen.

Voorbeeld. Met de macrotoestand “één vlo op hond 1” corresponderen precies 100 microtoestanden (leg uit waarom). Met de macrotoestand “50 vlooiën op hond 1” corresponderen

$$100891344545564193334812497256 \approx 1.009 \times 10^{29}$$

microtoestanden (leg uit waarom).

Fundamenteel principe: Iedere microtoestand is precies even waarschijnlijk.  
(principe van de gelijke *a priori* waarschijnlijkheid).

**Opdracht** Leg uit welke microtoestanden corresponderen met de macrotoestand  $(n, V, T)$  (aantal mol, volume, en temperatuur) van het ideale gas. Kun je een schatting maken van het aantal microtoestanden van 1 mol gas in 1 L bij een temperatuur van 298 K?

## Spontane processen. Entropie (4)

### Antwoord

Voor het hond–vlo model zijn er in totaal  $\approx 1.27 \times 10^{30}$  (hoe komen we hieraan?) microtoestanden.

Iedere seconde komt het hond-vlo systeem in een nieuwe microtoestand. Het duurt dus ongeveer

$$1.27 \times 10^{30} \text{ s} = 4.03 \times 10^{22} \text{ jaar}$$

voordat één specifieke microtoestand wordt bereikt, bijvoorbeeld de microtoestand “alle vlooiën op hond 1”. Het heelal is ongeveer  $10^{18}$  s oud. We moeten dus ongeveer  $10^{12}$  (duizend miljard) keer de leeftijd van het heelal wachten voorat alle vlooiën weer op hond 1 zitten.

---

### Entropie.

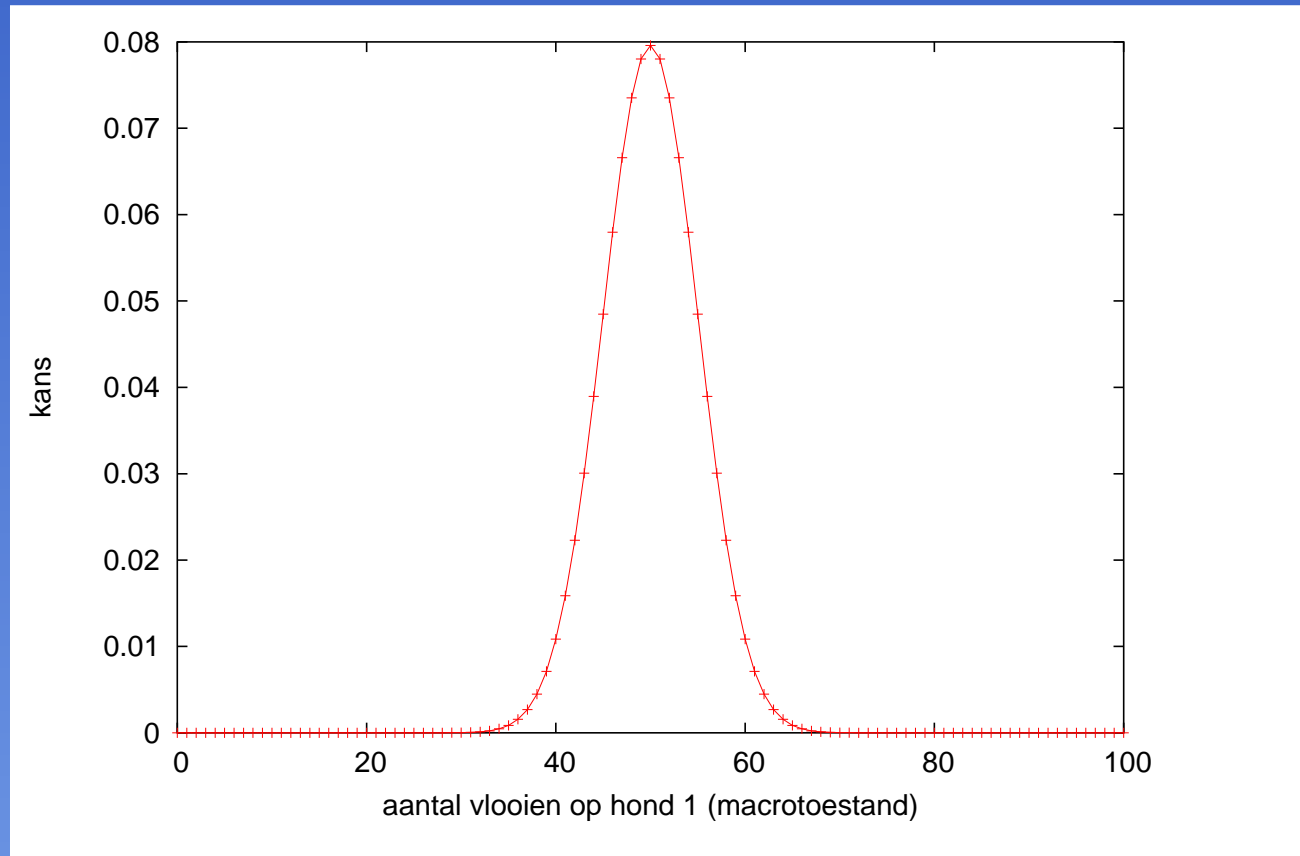


Entropie  $S$  is alleen gedefiniëerd voor een macrotoestand. Voor zo'n toestand is de entropie (volgens Boltzmann) gelijk aan

$$S = k_B \ln W$$

Hierin is  $k_B = 1.38066 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$  de *constante van Boltzmann* en  $W$  het aantal microtoestanden.

## De evenwichtsverdeling



Deze verdeling geeft de kans om een macrotoestand aan te treffen. Volgens Gibbs is de entropie ook gerelateerd aan de breedte van deze verdeling. In de limiet  $N \rightarrow \infty$  zijn de Boltzmann en Gibbs entropie dezelfde.

Opdracht Geef twee manieren waarop we aan deze evenwichtsverdeling kunnen komen.

## Spontane processen. Entropie (6)

### Vraag

Voor water bij 298 K geldt bij verdamping dat er een entropieverandering  $\Delta_{\text{vap}}S^\circ$  is van  $118.92 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ . Voor Hg bij 298 K geldt een entropieverandering bij verdamping van  $\Delta_{\text{vap}}S^\circ = 98.94 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ . Kan je deze entropieveranderingen verklaren?

### Antwoord

Slechts gedeeltelijk: voor bijvoorbeeld de reactie



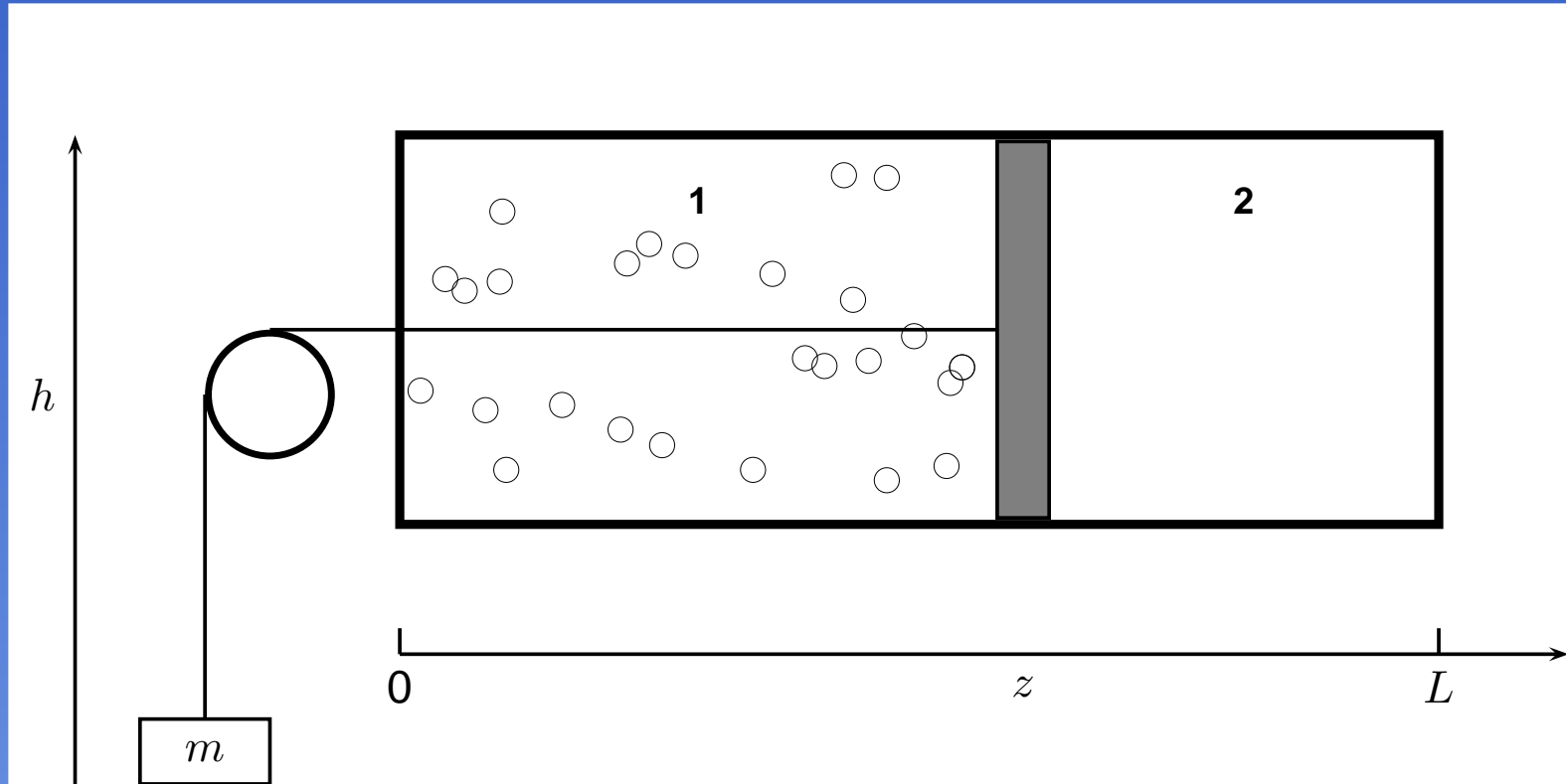
geldt een volume verandering per mol van  $18 \text{ cm}^3$  naar  $24.7 \text{ L} = 24700 \text{ cm}^3$ . Als we aannemen dat het mogelijk aantal microtoestanden evenredig is met het volume, zou een entropieverandering van

$$\Delta_{\text{vap}}S^\circ = R \ln \frac{V_f}{V_i} \approx 60 \text{ JK}^{-1}$$

moeten gelden.

Voor Hg geldt een dergelijke waarde ( $\rho = 13.546 \text{ gcm}^{-3}$ ,  $M = 200.59$ ,  $\Delta_{\text{vap}}S^\circ \approx 63 \text{ JK}^{-1}$ ). Kennelijk moeten we de conclusie trekken dat in de vloeistof de moleculen niet volkomen ongecorrleerd kunnen bewegen. Voor water is dat zeker het geval, denk aan de waterstofbrug netwerken.

## Het ideale gas. Isotherme expansie en compressie (1)



Compartiment 1 is gevuld met (ideaal) gas, compartiment 2 is vacuum. Het gehele systeem wordt op temperatuur  $T$  gehouden. Het oppervlak van de zuiger is  $A$ . De kracht op de zuiger is  $mg$ , dus de druk in compartiment 1 is  $p = mg/A$ . Het volume is  $V = Az$ . Als het gas uitzet gaat het gewicht  $m$  omhoog, en verricht het gas dus arbeid. Andersom: als we de massa vergroten oefenen we arbeid uit op het gas.



## Het ideale gas. Isotherme expansie en compressie (2)

Voor het ideale gas geldt:

$$\Delta E = C_V \Delta T = q + w$$

dwz,  $E$  hangt alleen van de temperatuur af. Voor *isotherme* processen verandert  $E$  dus niet, en is

$$q = -w$$

de hoeveelheid arbeid die wordt verricht door of op het gas, wordt dus precies gecompenseerd door de hoeveelheid warmte die het gas in- of uitstroomt.

### Expansie tegen vacuum

Als we het gas tegen vacuum laten expanderen (dus als we de massa  $m$  verwijderen) is de arbeid  $w = -p_{ex} \Delta V = 0$  omdat de externe druk nul is.

### Expansie tegen constante druk

Als we de massa door drie delen, wordt de druk ook drie keer zo klein, en bij constante temperatuur het volume drie keer zo groot. In dat geval is de verrichte arbeid:

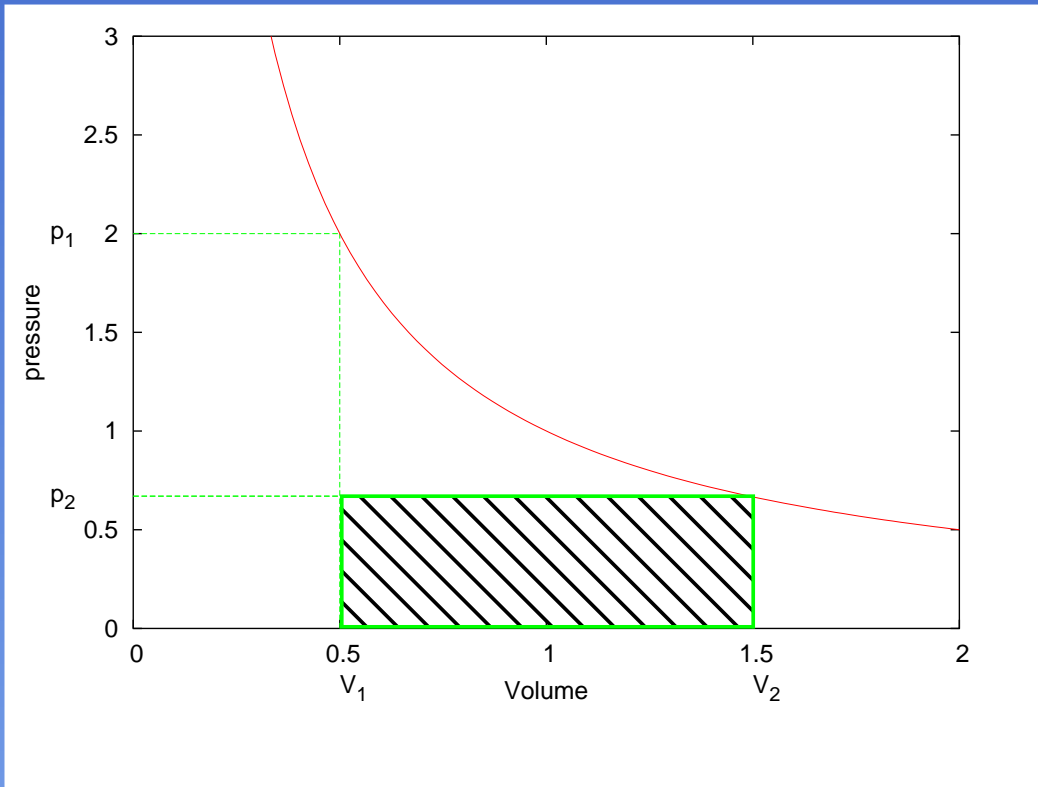
$$w = -p_{ex} \Delta V = -\frac{1}{3} p_1 (V_2 - V_1) = -\frac{1}{3} p_1 (3V_1 - V_1) = -\frac{2}{3} p_1 V_1$$

## Het ideale gas. Isotherme expansie en compressie (3)

### Vraag:

Wat is de maximale hoeveelheid arbeid die we het gas kunnen laten verrichten bij een expansie tot drie maal het volume?

### Antwoord:



Het oppervlak van het gearceerde gebied is gelijk aan de verrichtte arbeid. We zien dat we de druk niet in één sprong hadden hoeven te verlagen tot  $p_2 = p_1/3$ , maar dat we het ook in stappen hadden kunnen doen. Als we de rode lijn (de isotherm) volgen, kan het gearceerde gebied veel groter worden gemaakt. We moeten de buitendruk dus steeds een klein beetje (infinitesimaal) kleiner houden dan de binnendruk.

Een proces waarbij het systeem steeds in evenwicht blijft heet een *reversibel* proces.

## Het ideale gas. Isotherme expansie en compressie (4)

### Arbeid bij reversibele isotherme expansie

Omdat de druk gedurende het hele proces steeds verandert moeten we *integreren*

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

waarbij we gebruiken dat voor een ideaal gas in evenwicht de ideale gaswet geldt:

$$p = \frac{nRT}{V}$$

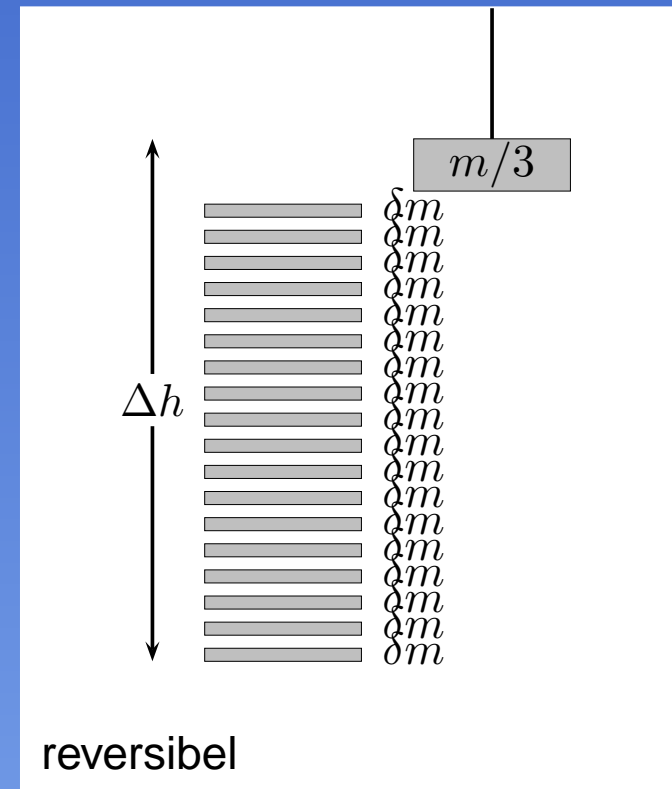
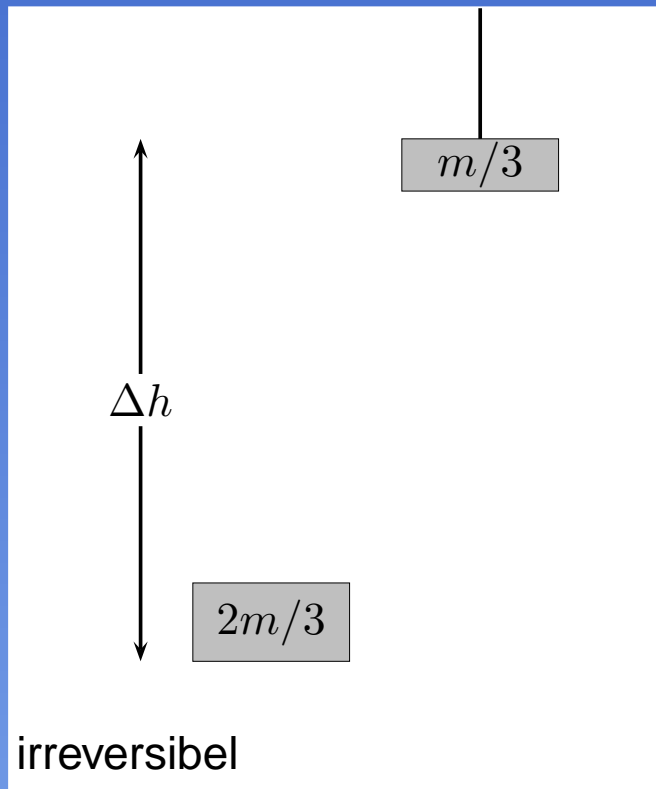
**NB:**  $V_2 > V_1$  dus  $w < 0$ : het systeem verricht arbeid, en de inwendige energie zou dus af moeten nemen.

irreversibele isotherme expansie tegen constante druk:	$w = -\frac{2}{3}nRT \approx -0.67nRT$
reversibele isotherme expansie:	$w_{\text{rev}} = -nRT \ln 3 \approx -1.10nRT$

Omdat de inwendige energie  $E$  in beide gevallen niet verandert, moet er dus warmte het gas instromen.

## Het ideale gas. Isotherme expansie en compressie (5)

De arbeid die het gas geleverd heeft is gebruikt om een gewicht op te heffen. In het geval van de expansie tegen constante druk wordt de massa  $m/3$  over een hoogte  $\Delta h = \frac{\Delta V}{A}$  verplaatst. In het geval van de reversibele expansie is het ingewikkelder: de massa  $m/3$  komt ook op dezelfde hoogte uit, maar onderweg hebben we steeds massa's  $\delta m$  op verschillende hoogtes achtergelaten.



Natuurlijk moet de som van alle  $\delta m$  gelijk zijn aan  $2m/3$ . Voor het reversibele proces kunnen we alle gewichtjes  $\delta m$  weer terugschuiven, en dan eindigt ook de buitenwereld weer in dezelfde toestand. Voor het irreversibele proces moeten we  $2m/3$  optillen tot de gewenste hoogte, en dat kost ook arbeid. Het universum komt dus niet in dezelfde toestand terecht.

## Het ideale gas. Isotherme expansie en compressie (6)

Isotherme (reversibele of irreversibele) compressie is juist het omgekeerde proces van isotherme (reversibele of irreversibele) expansie.

- Bij isotherme expansie wordt warmte aan de omgeving onttrokken, en omgezet in arbeid (het optillen van de massa).
- Bij isotherme compressie wordt arbeid verricht op het gas, en staat het gas warmte af aan de omgeving (de massa gaat weer omlaag).
- Steeds geldt de eerste hoofdwet:  $\Delta E = q + w = 0$  voor isotherme processen met ideale gassen.

### Opdracht

Geef in het  $pV$  diagram weer wat de arbeid is die op het gas wordt uitgeoefend in het geval van:

- (1) Verhoging van de massa tot  $m$  op hoogte  $\Delta h$  (dwz we verhogen de druk tot  $p_1$ ).
- (2) Reversibele verhoging van de druk tot  $p_1$

Wat is in beide gevallen de hoeveelheid aan het gas onttrokken warmte?

## Het ideale gas. Isotherme expansie en compressie (7)

Voor reversibele kringprocessen komen zowel systeem, als omgeving weer in dezelfde toestand. Voor irreversibele processen zijn er onomkeerbare veranderingen opgetreden.

### Opdrachten

- Hoe hangt bij isotherme expansie de hoeveelheid geleverde arbeid van de temperatuur af?
- Bereken de hoeveelheid arbeid die 1 mol gas bij 298 K maximaal kan leveren als we het isotherm laten expanderen van een druk van 1 bar tot een druk van 0.1 bar. Hoe hoog kunnen we een massa van 1 kg daarmee optillen? Kan je een apparaat ontwerpen waarmee dat ook daadwerkelijk kan?
- Bereken de hoeveelheid arbeid die geleverd kan worden door 1 mol éénaatomig ideaal gas als we een kringproces maken waarbij we eerst een expansie uitvoeren bij 298 K van 1 bar tot 0.5 bar, vervolgens het gas bij constant volume de druk verder verlagen tot 0.1 bar, daarna bij de lagere temperatuur het gas weer comprimeren tot het oorspronkelijke volume, en tenslotte de druk weer verhogen bij constant volume tot de oorspronkelijke waarde van 1 bar. Teken eerst het proces in het  $pV$  diagram.
- Geef je mening over de uitspraak: “alle spontane processen zijn irreversibel”.

# Adiabatische expansie en compressie (1)

We kunnen hetzelfde experiment ook *adiabatisch* doen, dat wil zeggen zonder warmte toevoer of warmte afvoer.

Eerste Hoofdwet:

$$\Delta E = q + w = w \quad \text{want } q = 0$$

Volume arbeid:

$$w = -p\Delta V$$

Ideaal Gas:

$$\Delta E = nC_V\Delta T$$

Infinitiesimale veranderingen:

$$-pdV = nC_VdT$$

Ideale gaswet:

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

Rearrangeren ( $R = C_p - C_V$ ):

$$\frac{R}{C_V} \frac{dV}{V} = \frac{C_p - C_V}{C_V} \frac{dV}{V} \equiv (\gamma - 1) \frac{dV}{V} = -\frac{dT}{T} \quad \text{met } \gamma = \frac{C_p}{C_V}$$

## Adiabatische expansie en compressie (2)

Integreren ( $C_V$  hangt niet van  $T$  af):

$$(\gamma - 1) \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = - \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T}$$

Eindige veranderingen:

$$(\gamma - 1) \ln \frac{V_f}{V_i} = \ln \left( \frac{V_f}{V_i} \right)^{\gamma-1} = - \ln \frac{T_f}{T_i} = \ln \frac{T_i}{T_f}$$

Exponentiëren:

$$\left( \frac{V_f}{V_i} \right)^{\gamma-1} = \frac{T_i}{T_f} \quad \text{ofwel} \quad V_f^{\gamma-1} T_f = V_i^{\gamma-1} T_i$$

Ideale gaswet:

$$V_f^\gamma p_f = V_i^\gamma p_i$$

Voor adiabatische processen met het ideale gas is  $pV^\gamma$  constant. Voor isotherme processen is  $pV$  constant. Omdat  $\gamma > 1$  lopen adiabaten steiler dan isothermen.



## Adiabatische expansie en compressie (3)

### Vraag

Hoeveel arbeid verricht 1 mol één-atomig ideaal gas maximaal bij adiabatische expansie van 1 bar naar 0.1 bar, bij een begintemperatuur van 298 K.

### Antwoord

Het eenvoudigst is het de begin en eindtemperatuur te gebruiken om de verandering in inwendige energie te bepalen. Omdat  $\Delta E = w$ , weten we dan ook de arbeid.

#### Beginvolume

$$V_i = \frac{nRT_i}{p_i} = \frac{1 \text{ mol} \times 8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 298 \text{ K}}{10^5 \text{ Pa}} = 24.8 \text{ L}$$

#### Eindvolume

Omdat  $C_p = \frac{5}{2}R$  en  $C_V = \frac{3}{2}R$ , geldt  $\gamma = \frac{5}{3}$ .

$$V_f = V_i \left( \frac{p_i}{p_f} \right)^{\frac{1}{\gamma}} = 24.8 \text{ L} \times \left( \frac{1 \text{ bar}}{0.1 \text{ bar}} \right)^{\frac{3}{5}} = 98.7 \text{ L}$$

## Adiabatische expansie en compressie (4)

### Eindtemperatuur

De eindtemperatuur kunnen we weer uit de ideale gaswet halen:

$$T_f = \frac{p_f V_f}{R} = \frac{10^4 \text{ Pa} \times 98.7 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} = 118.7 \text{ K}$$

### Inwendige energie verandering

Deze volgt uit  $\Delta E = nC_V \Delta T = \frac{3}{2}nR\Delta T$ :

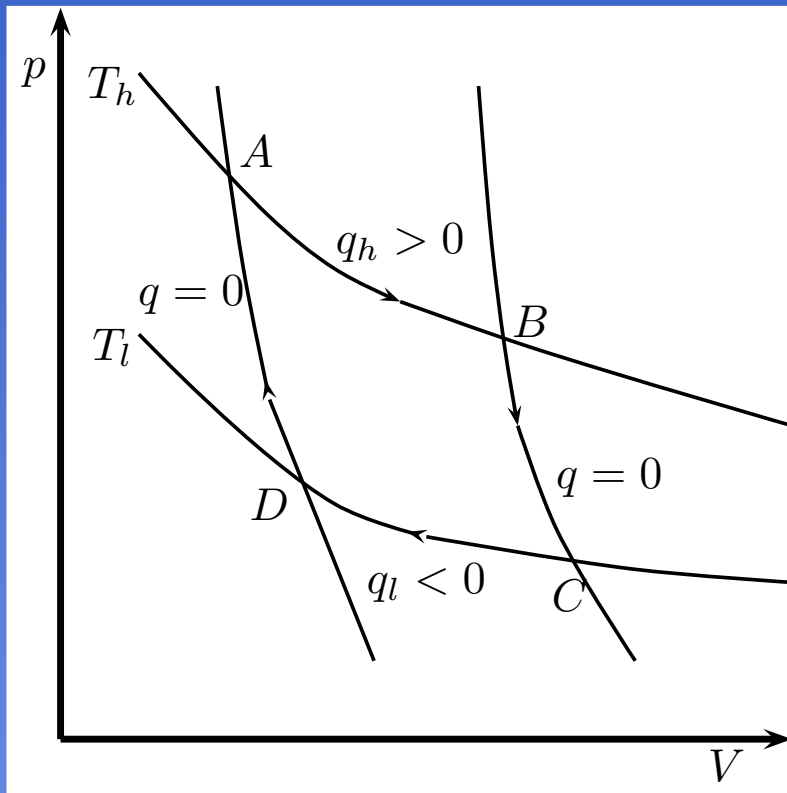
$$\Delta E = \frac{3}{2} \times 1 \text{ mol} \times 8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times (118.7 - 298) \text{ K} = -2236 \text{ J}$$

De hoeveelheid arbeid die het gas heeft verricht is dus 2236 J.

### Opdrachten

- Leg uit hoe het komt dat we bij reversibele adiabatische expansie van 1 bar tot 0.1 bar minder arbeid uit het systeem krijgen dan bij isotherme expansie tussen dezelfde drukken.
- Geef in een  $pV$  diagram aan wat de arbeid is bij reversibele adiabatische expansie.

## Adiabatische expansie en compressie (5). De Carnot cyclus



Stap 1: van A naar B

Isotherme expansie bij hoge temperatuur  $T_h$ .

Stap 2: van B naar C

Adiabatische expansie.

Stap 3: van C naar D

Isotherme compressie bij lage temperatuur  $T_l$ .

Stap 4: van D naar A

Adiabatische compressie.

Voor de reversibele Carnot cyclus geldt:

$$\frac{q_h}{T_h} + \frac{q_l}{T_l} = 0$$

Opdracht Bewijs dit.

## Entropie (1)



Sadi Carnot en 1814

Voor een specifiek kringproces (het Carnot proces) is er dus een grootte (ruwweg  $\frac{q}{T}$ ) die niet verandert.

Omdat ieder reversibel kringproces opgebouwd kan worden uit infinitesimale reversibele Carnot processen kunnen we voor ieder reversibel kringproces laten zien dat

$$\oint \frac{dq_{\text{rev}}}{T} = 0$$

Er is dus nog een *toestandsgrootte*, die we entropie  $S$  noemen, en waarin we veranderingen kunnen berekenen met behulp van de volgende integraal:

$$\Delta S = \int \frac{dq_{\text{rev}}}{T}$$

**Opdracht** Bereken  $\oint \frac{dq}{T}$  voor het kringproces van blz 23, en voor het proces beschreven in de opdrachten op blz 54, door de bijdragen langs ieder pad bij elkaar op te tellen.

## Entropie (2)

Er zijn dus twee definities van entropie: die uit de *Statistische Mechanica*, uit de vergelijking van Boltzmann  $S = k_B \ln \Omega$ , en die uit de *thermodynamica*, uit de overwegingen van Carnot, gegeven door  $\Delta S = \int \frac{dq}{T}$ .

### Voorbeeld: Expansie van het ideale gas

#### Statistische Mechanica:

Als we het volume verdubbelen krijgt ieder molecule twee maal zoveel ruimte, en dus ook tweemaal zoveel mogelijke microtoestanden ter beschikking. Dus geldt per molecule:

$$\Delta s = s_2 - s_1 = k_B \ln \frac{2\Omega_1}{\Omega_1} = k_B \ln 2$$

Voor 1 mol moleculen geldt dan:

$$\Delta S = N_A \Delta s = N_A k_B \ln 2 = R \ln 2$$

In het algemeen kunnen we dus schrijven dat bij volume verandering van  $V_i$  naar  $V_f$  voor  $n$  mol:

$$\Delta S_{V_i \rightarrow V_f} = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

## Entropie (3)

### Thermodynamica

Bij reversibele isotherme expansie van  $n$  mol ideaal gas, van een volume  $V_i$  naar  $V_f$  bij temperatuur  $T$  hadden we berekend dat

$$q_{\text{rev}} = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

zodat via de thermodynamische definitie van entropie verandering berekenen dat:

$$\Delta S_{V_i \rightarrow V_f} = \frac{q_{\text{rev}}}{T} = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

---

### Nogmaals: Isotherme reversibele expansie van het ideale gas

- Entropie toename van het gas (systeem):  $\Delta S_{\text{sys}} = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$
- Hoeveelheid warmte onttrokken aan de omgeving:  $q_{\text{rev}} = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$
- Entropie verandering van de omgeving:  $\Delta S_{\text{surr}} = -nR \ln \frac{V_f}{V_i}$
- Totale entropieverandering:  $\Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{surr}} = 0$

### Tweede Hoofdwet

Voor reversibele veranderingen is de totale entropie verandering (van systeem + omgeving) gelijk aan nul. Voor irreversibele, spontane processen is de totale entropieverandering *altijd* groter dan nul.

### Entropie verandering bij temperatuur verandering

#### ■ *Volume constant*

Bij constant volume is de hoeveelheid warmte gelijk aan het energie verschil:

$$q_V = \Delta E = nC_V\Delta T$$

De entropieverandering is dus:

$$\Delta S_{T_i \rightarrow T_f} = \int_{T_i}^{T_f} \frac{nC_V}{T} dT = nC_V \ln \frac{T_f}{T_i}$$

## Entropie (5)

### ■ *Druk constant*

Bij constant volume is de hoeveelheid warmte gelijk aan het enthalpie verschil:

$$q_p = \Delta H = nC_P\Delta T$$

De entropieverandering is dus:

$$\Delta S_{T_i \rightarrow T_f} = \int_{T_i}^{T_f} \frac{nC_p}{T} dT = nC_p \ln \frac{T_f}{T_i}$$

**NB:** Omdat  $S$  een toestandsgrrootheid is gelden bovenstaande formules altijd, ook als het proces wat de temperatuurverandering teweeg brengt niet reversibel is.

### Opdracht

Bereken de entropie verandering als we 1 mol Ar verwarmen van 298 K tot 398 K.

(a) Bij constant volume.

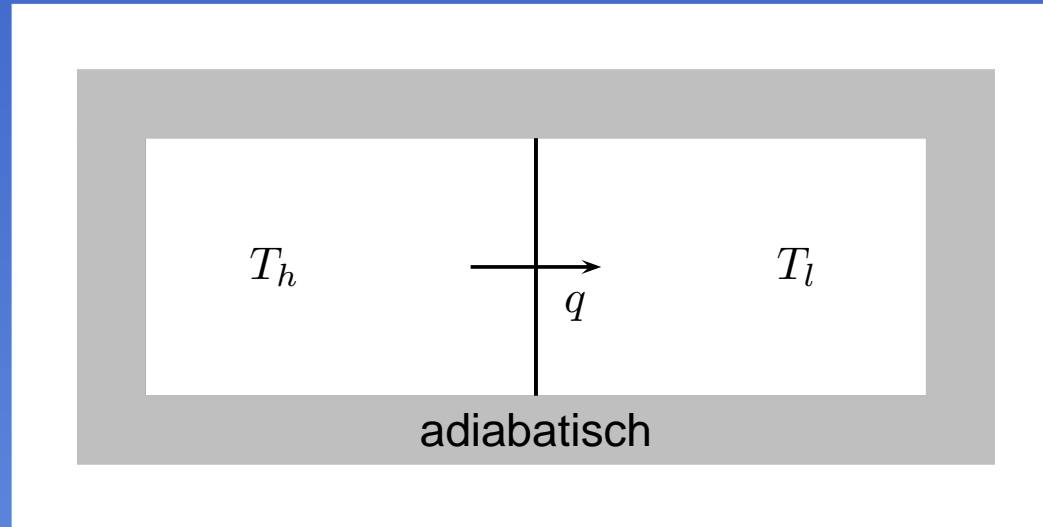
(b) Bij constante druk.

Leg uit waarom de entropie verandering in het tweede geval groter is.



## Entropie (6)

### Warmte stroomt spontaan van warm naar koud



Wat gebeurt er als er een beetje warmte  $dq$  van hoge temperatuur  $T_h$  naar lage temperatuur  $T_l$  stroomt?

- Entropieverandering warme reservoir:  $\Delta S_1 = -\frac{dq}{T_h}$
- Entropieverandering koude reservoir:  $\Delta S_2 = \frac{dq}{T_l}$
- Totale entropieverandering:  $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = dq \left( \frac{1}{T_l} - \frac{1}{T_h} \right) > 0$

Het systeem is verder geïsoleerd van de rest van de wereld. De entropieverandering is positief, dus het proces is spontaan in de aangegeven richting, en irreversibel.

## Entropie (7)

### Vraag

Een blok koper (molaire soortelijke warmte  $C_p = 24.44 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) van 1 kg wordt verhit tot  $900^\circ \text{C}$ , en daarna in een groot vat water van  $20^\circ \text{C}$  gegooid. Bereken de entropie veranderingen van (1) het blok koper, (2) het water, en (3) het universum.

### Antwoord

(1) Het koper heeft een warmtecapaciteit  $C$  van

$$C = 1 \text{ kg} \times \frac{1}{63.55 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}} \times 24.44 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 384.6 \text{ J K}^{-1}$$

en de entropieverandering van het koper is dus (temperaturen moeten in K zijn!):

$$\Delta S_{\text{Cu}} = C \ln \frac{T_f}{T_i} = 384.6 \text{ J K}^{-1} \times \ln \frac{20 + 273}{900 + 273} = -534 \text{ J K}^{-1}$$

De entropie van het koper neemt dus af (want het koperblok koelt af)

## Entropie (8)

(2) We mogen aannemen dat het water niet van temperatuur verandert, het gedraagt zich als een *warmtebad*: een reservoir waaraan we warmte kunnen toevoeren en afvoeren zonder dat de temperatuur verandert. De hoeveelheid warmte die uit het koper kwam is

$$q = C\Delta T = 384.6 \text{ J K}^{-1} \times (900 - 20) \text{ K} = 338.5 \text{ kJ}$$

De entropieverandering van het water is dan

$$\Delta S_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{q}{T_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{338500 \text{ J}}{293 \text{ K}} = 1155 \text{ J K}^{-1}$$

De entropie van het water neemt dus toe (zonder dat de temperatuur van het water verandert).

(3) De totale entropieverandering is

$$\Delta S = \Delta S_{\text{Cu}} + \Delta S_{\text{H}_2\text{O}} = 621 \text{ J K}^{-1}$$

De entropieverandering van het universum is positief, het proces is spontaan.

### Opdracht

Bedenk zelf een spontaan proces, en laat zien hoe in dat proces de entropie toeneemt.

## Tweede Hoofdwet (volgens Kelvin)

Er zijn geen cyclische processen mogelijk waar het enige effect de volledige omzetting van warmte in arbeid is.

Je kan dus geen warmte uit een reservoir halen, en volledig omzetten in arbeid, zonder een deel van die warmte weer aan een lagere temperatuur reservoir toe te voegen. In het Carnot kringproces kan je nooit  $q_l$  gelijk aan nul maken.

- Wat is de precieze relatie tussen de thermodynamische en statistisch mechanische entropie? Entropie wordt ook in de informatie technologie gebruikt (Shannon)
- Hoe komt het dat in het heelal de entropie zo laag is, en nog veel lager was in het verleden?
- Kan de entropie inderdaad alleen maar toenemen, of is dat alleen nu toevallig zo? In het hond-vlo model komt er uiteindelijk een moment dat de entropie weer af gaat nemen.
- Alle mechanische (klassieke, en quantum mechanische) wetten hebben geen richting in de tijd. Waar komt entropie dan vandaan? Boltzmann was een van de eersten die een (foute) afleiding gaf. Er is nog steeds geen goede.
- Wat heeft entropie met tijd te maken?

### Entropie verandering

$$\Delta S_{\text{totaal}} = \Delta S_{\text{systeem}} + \Delta S_{\text{omgeving}}$$

Hoe verandert de omgevings entropie?

(1) Systeem produceert warmte (exotherm)

$$q = \Delta H_{\text{systeem}} < 0$$

Omgevings entropie neemt toe:

$$\Delta S_{\text{omgeving}} = \frac{-q}{T}$$

(2) Systeem neemt warmte op (endotherm)

$$q = \Delta H_{\text{systeem}} > 0$$

Omgevings entropie neemt af:

$$\Delta S_{\text{omgeving}} = \frac{-q}{T}$$

### Voorbeeld:



Het verdampen van water bij 298 K en 1 bar is een endotherm proces. Warmte wordt aan de omgeving onttrokken, dus per mol verdampt water:

$$\Delta S_{\text{omgeving}} = -\frac{\Delta_{\text{vap}}H^\circ(298 \text{ K})}{298 \text{ K}} = -\frac{44.01 \text{ kJ mol}^{-1}}{298 \text{ K}} = -147.6 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

De entropie van waterdamp is veel groter dan die van vloeibaar water (waarom?)



De totale entropie verandering:

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{totaal}} &= \Delta S_{\text{systeem}} + \Delta S_{\text{omgeving}} \\ &= -147.6 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1} + 118.92 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1} = -28.68 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}\end{aligned}$$

is negatief, en verdampen van water bij 298 K en 1 bar is dus geen spontaan proces.

**Opdracht** Leg uit wat er gebeurt als de temperatuur omhoog gaat.  
Waarom zit er bij 298 K toch waterdamp in de lucht?

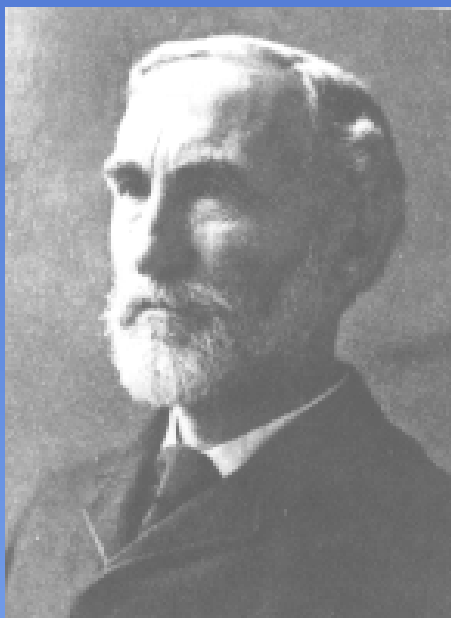
## Vrije Energie (3)

Voor spontane processen *moet* gelden

$$\Delta S_{\text{totaal}} > 0$$

We kunnen dit dus schrijven als:

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{totaal}} &= \Delta S_{\text{systeem}} + \Delta S_{\text{omgeving}} \\ &= \Delta S_{\text{systeem}} - \frac{\Delta H_{\text{systeem}}}{T} \\ &= -\frac{1}{T} [\Delta H_{\text{systeem}} - T \Delta S_{\text{systeem}}] > 0\end{aligned}$$



De grootheid

$$G \equiv H - TS$$

wordt *Gibbs vrije energie* genoemd, of gewoon *vrije energie*.

Voor spontane processen bij constante temperatuur en druk moet dus ook gelden:

$$\Delta G < 0$$

**Opdracht** Leid een uitdrukking af voor de vrije energie als we processen bij constante temperatuur en constant *volume* uitvoeren.

## Vrije Energie (4)

### Voorbeeld

De vrije energie verandering bij het verdampen van water bij 298 K is

$$\Delta_{\text{vap}}G^{\circ}(298\text{ K}) = \Delta_{\text{vap}}H^{\circ}(298\text{ K}) - T\Delta_{\text{vap}}S^{\circ}(298\text{ K}) = 8.57\text{ kJ mol}^{-1}$$

Verdampen van water is dus niet spontaan bij deze temperatuur en druk, omdat de entropie winst bij deze temperatuur niet voldoende is om het warmte verlies te compenseren. We kunnen (in benadering) het kookpunt van water uitrekenen, dat is het punt waar  $\Delta_{\text{vap}}G^{\circ} = 0$ .

$$T = \frac{\Delta_{\text{vap}}H^{\circ}(298\text{ K})}{\Delta_{\text{vap}}S^{\circ}(298\text{ K})} = 370\text{ K}$$

De (kleine) afwijking (van 373 K) is omdat de waarden van verdampings enthalpie en entropie ook van de temperatuur afhangen.

Opdracht Jodium vormt bij normale druk en 298 K geen vloeistof, maar gaat direct over in damp. Voor de reactie



gelden de volgende waarden voor sublimatie enthalpie en entropie:

$$\Delta_{\text{sub}}H^{\circ}(298\text{ K}) = 62.44\text{ kJ mol}^{-1} \quad \Delta_{\text{sub}}S^{\circ}(298\text{ K}) = 144.6\text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

Bereken het sublimatie punt van jodium. Wordt dit punt ook bereikt?



## De derde hoofdwet

De entropie van een perfect kristal bij 0 K is nul. Dus: de entropie van zuivere stoffen in hun kristalijne toestand bij 0 K is nul.

We kunnen dus de molaire entropie van iedere stof meten. Dat moet dan wel vanaf  $T = 0$  gebeuren, en alle fase overgangen (ook die naar andere kristal structuren) moeten worden meegenomen.

In een fase:

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_p}{T} dT \approx C_p \ln \frac{T_f}{T_i}$$

( $C_p$  kan van de temperatuur afhangen).

Bij een fase overgang:

$$\Delta S = \frac{\Delta_{\text{tr}} H}{T_{\text{tr}}}$$

Veel molaire standaard entropiën (bij 1 bar, en 298 K) zijn getabelleerd. Met behulp hiervan kunnen we reactie entropiën uitrekenen.

Omdat  $S$  een toestands grootte is, geldt hetzelfde als voor enthalpiën: we kunnen reactievergelijkingen combineren tot nieuwe reacties (zie wet van Hess);

## Derde hoofdwet entropie

### Een voorbeeld.

De standaard molaire entropie van  $\text{N}_2$  is berekend met de volgende data:

proces	$S_m^\circ$ ( $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ )
Debye extrapolatie*	1.92
Integreren van 10 K tot 35.61 K	25.25
Kristal fase overgang bij 35.61 K	6.34
Integreren van 35.61 K tot 63.14 K	23.38
Vloeistof overgang bij 63.14 K	11.42
Integreren van 63.14 K tot 77.32 K	11.41
Verdampen bij 77.32 K	72.13
Integreren van 77.23 K tot 298.15 K	40.12
Totaal	192.06

\* Bij hele lage temperaturen ( $< 10 \text{ K}$ ) zijn warmte effecten moeilijk meetbaar, daarom wordt een quantum mechanisch model van Debye voor vaste stoffen gebruikt om de entropie te berekenen.

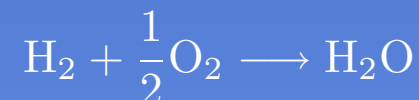
# Entropie verandering bij reacties

## Vraag

Gegeven zijn de volgende waarden (bij 1 bar en 298 K):

Stof	$S_m^\circ$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
H <sub>2</sub> (g)	130.7
O <sub>2</sub> (g)	205.1
H <sub>2</sub> O (l)	69.9

Bereken de reactie entropie voor de reactie



## Antwoord

De reactie entropie wordt gegeven door:

$$\begin{aligned}\Delta_r S^\circ &= S_m^\circ(\text{H}_2\text{O}) - S_m^\circ(\text{H}_2) - \frac{1}{2}S_m^\circ(\text{O}_2) \\ &= (69.9 - 130.7 - \frac{1}{2} \times 205.1) \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1} \\ &= -163.4 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}\end{aligned}$$

**NB:** De reactie entropie is sterk negatief omdat gassen verdwijnen en vloeistof ontstaat.

# Standaard vormings vrije energie van stoffen

Voor de standaard vormings vrije energie geldt hetzelfde als voor de standaard vormings enthalpie:

De standaard vormings vrije energie van een stof is de vrije energie verandering die gepaard gaat met de vorming van de stof uit de elementen. Alle stoffen (gevormde stof, en elementen) worden in hun standaard toestand genomen. De vormings vrije energie van de elementen in hun standaard toestand is nul.

## Definities van Standaard Toestanden

- Voor een gas is de standaard toestand een druk van 1 bar.
- Voor een stof in oplossing is de standaard toestand een concentratie van 1 M, bij een druk van 1 bar.
- In de gecondenseerde fase (vloeistof of vaste stof) is de standaard toestand die van de zuivere stof.
- Voor een element is de standaard toestand die van de meest stabiele vorm bij 1 bar, en de gegeven temperatuur (meestal 25 °C).
- (Biochemische standaard toestand) In oplossingen is de standaard toestand die bij pH=7.
- Standaard toestanden worden weergegeven met een °.

Standaard vormings vrije energien van veel verbindingen zijn getabelleerd, en omdat ook  $G$  een toestandsfunctie is, kunnen we die van andere verbindingen daaruit berekenen.

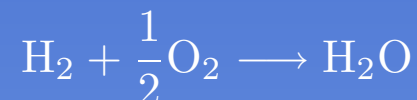
## Vrije energie verandering bij reacties

### Vraag

Gegeven zijn de volgende waarden (bij 1 bar en 298 K):

Stof	$\Delta G_f^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
H <sub>2</sub> (g)	0
O <sub>2</sub> (g)	0
H <sub>2</sub> O (l)	-237.13

Bereken de reactie vrije voor de reactie



### Antwoord

De standaard reactie Gibbs vrije energie wordt gegeven door:

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ &= \Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f G^\circ(\text{H}_2) - \frac{1}{2}\Delta_f G^\circ(\text{O}_2) \\ &= (-237.13 - 0.0 - \frac{1}{2} \times 0.0) \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -237.13 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

**NB:** De reactie vrije energie is sterk negatief en de reactie is dus spontaan in de aangegeven richting (ondanks de sterk negatieve reactie entropie).

## Opmerkingen

- De toestand van de laagste vrije energie is de meest stabiele toestand, maar dat wil niet zeggen dat die ook snel bereikt wordt, de thermodynamica zegt niets over the *kinetiek*. Dat wordt bepaald door de hoogte van de barrière tussen reactanten en producten.
- De entropie van een systeem mag best afnemen (zoals het water voorbeeld laat zien), zolang de totale entropie maar toeneemt, en de vrije energie dus afneemt. Complexe systemen kunnen dus spontaan worden gevormd.
- De naam vrije energie komt uit het feit dat deze gelijk is aan de maximum hoeveelheid arbeid die uit een systeem verkregen kan worden.
- Met calorimetrie kunnen we  $\Delta G$  alleen indirect bepalen, door enthalpiën en warmtecapaciteiten te meten. Meer directe methodes zijn drukmetingen, bepaling van evenwichtsconstanten, en electrochemische metingen.
- Standaard vormings enthalpiën en vrije energien van de elementen zijn nul in hun standaard toestand, de molaire entropie van elementen is niet nul. Voor de waarden in de tabel (appendix 4 van Zumdahl) geldt dus

$$\Delta_f G^\circ \neq \Delta_f H^\circ - TS_m^\circ$$

Voor reacties geldt echter wel:

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

omdat het hier steeds om *verschillen* gaat.

## De drukafhankelijkheid van $G$ (1)

We beschouwen infinitesimale veranderingen. Voor de entropie hadden we afgeleid dat:

$$dS = \frac{dq}{T}$$

Combinatie met de Eerste hoofdwet geeft de

Fundamentele vergelijking van the thermodymica

$$dE = dw + dq = -pdV + TdS$$

De enthalpie  $H$  is gedefiniëerd als  $H = E + pV$ , en de Gibbs vrije energie als  $G = H - TS$ . Voor infinitesimale veranderingen kunnen we de productregel gebruiken:

$$\begin{aligned} dG &= d(H - TS) = d(E + pV - TS) \\ &= dE + pdV + Vdp - SdT - TdS = -pdV + TdS + pdV + Vdp - SdT - TdS \\ &= Vdp - SdT \end{aligned}$$

Bij constante temperatuur ( $dT = 0$ ) geldt dus

$$dG = Vdp$$

## De drukafhankelijkheid van $G$ (2)

zodat voor eindige veranderingen:

$$\Delta G = \int_{p_i}^{p_f} V dp$$

per mol ideaal gas wordt dit

$$\Delta G = \int_{p_i}^{p_f} V dp = RT \int_{p_i}^{p_f} \frac{dp}{p} = RT \ln \frac{p_f}{p_i}$$

### Afspraak:

Gibbs vrije energiën voor gassen worden altijd gegeven ten opzichte van de standaard druk  $p^\circ = 1 \text{ bar}$ :

$$G(p) = G(p^\circ) + RT \ln \frac{p}{p^\circ} = G^\circ + RT \ln \frac{p}{p^\circ}$$

### Opmerkingen:

- De molaire Gibbs vrije energie wordt ook vaak *chemische potentiaal* genoemd.
- Er wordt vaak geschreven  $RT \ln p$ , maar deze grootte heeft de dimensie “J ln(bar)” en dat is natuurlijk onzin. Je moet drukken dus steeds door  $p^\circ$  delen.



## De wet van Dalton (1)



De druk uitgeoefend door een mengsel van gassen is de som van de partiële drukken van de gassen.

De *partiële druk*  $p_i$  van een component  $i$  is gelijk aan de *molfractie*  $x_i$  maal de totale druk:  $p_i = x_i p$ .

De molfractie  $x_i$  is het aantal mol  $i$  gedeeld door het totaal aantal mol aanwezig gas.

**Voorbeeld** Lucht bestaat voor 23.2 massa % uit zuurstof, voor 75.5 massa % uit stikstof, en voor 1.3 massa % uit argon. Wat zijn de molfracties, en de partiële drukken van zuurstof, stikstof, en argon?

De hoeveelheid mol van ieder type molecule in 100 g lucht zijn:

$$n(\text{N}_2) = 0.755 \times \frac{100 \text{ g}}{28.02 \text{ g mol}^{-1}} = 2.69 \text{ mol}$$

$$n(\text{O}_2) = 0.232 \times \frac{100 \text{ g}}{32.0 \text{ g mol}^{-1}} = 0.725 \text{ mol}$$

$$n(\text{Ar}) = 0.013 \times \frac{100 \text{ g}}{39.95 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0325 \text{ mol}$$

## De wet van Dalton (2)

Het totaal aantal mol in 100 g lucht is dus 3.45 mol. De molfracties en partiële drukken zijn dus bij een totale druk van 1 atm:

	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	Ar
Molfractie	$\frac{2.69}{3.45} = 0.78$	$\frac{0.725}{3.45} = 0.21$	$\frac{0.0325}{3.45} = 0.01$
Partiële druk (atm)	0.78	0.21	0.01

### Opdracht:

In een vat van 1 L bevindt zich 1 mol H<sub>2</sub> en 0.5 mol O<sub>2</sub> bij een temperatuur van 298 K. Wat zijn de partiële drukken van deze gassen?

## Chemisch evenwicht (1)

Beschouw de reactie (bij 298 K en 1 bar):



met de volgende gegevens

Stof	$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta_f G^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$S_m^\circ$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
NO <sub>2</sub> (g)	33.18	51.31	240.06
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (g)	9.16	97.89	304.29

Reactie Gibbs vrije energie:

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_f G^\circ(\text{N}_2\text{O}_4) - 2\Delta_f G^\circ(\text{NO}_2) = (97.89 - 2 \times 51.31) \text{ kJ mol}^{-1} = -4.73 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Dus de reactie verloopt spontaan naar N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

**Vraag** Is de situatie waarin we alleen N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> hebben ook degene met de *laagste* vrije energie?

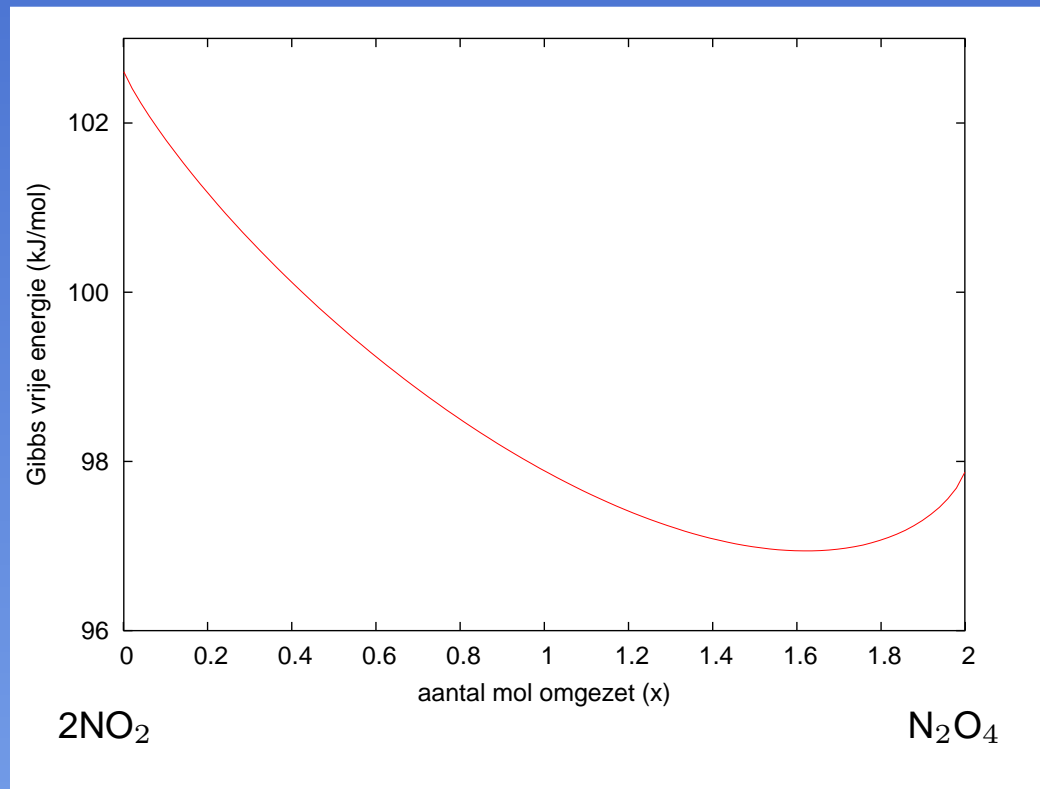
**Antwoord** Nee, er zijn toestanden met lagere vrije energie.

Stel we beginnen met 2 mol NO<sub>2</sub>, wat is dan de Gibbs vrije energie als  $x$  mol is omgezet?

## Chemisch evenwicht (2)

Bij  $x$  mol omgezet vinden we de volgende waarden voor molfractie en partiële drukken:

	NO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
aantal mol	$2 - x$	$0.5x$
molfractie	$\frac{2-x}{2-0.5x}$	$\frac{0.5x}{2-0.5x}$
partiële druk	$\frac{2-x}{2-0.5x} p^\circ$	$\frac{0.5x}{2-0.5x} p^\circ$



$$G = (2 - x) \left[ G^\circ(\text{NO}_2) + RT \ln \frac{2 - x}{2 - 0.5x} \right] + 0.5x \left[ G^\circ(\text{N}_2\text{O}_4) + RT \ln \frac{0.5x}{2 - 0.5x} \right]$$

## Chemisch evenwicht (3)

Het minimum van de vrije energie ligt is dus niet bij de volledige omzetting naar  $\text{N}_2\text{O}_4$ , maar bij een bepaalde verhouding  $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ .

Hoe vinden we het minimum: neem de afgeleide naar  $x$  en stel deze gelijk aan nul:

$$\frac{dG}{dx} = \frac{1}{2}G^\circ(\text{N}_2\text{O}_4) - G^\circ(\text{NO}_2) + \frac{1}{2}RT \ln \frac{0.5x}{2 - 0.5x} - RT \ln \frac{2 - x}{2 - 0.5x} = 0$$

Opdracht: Leid dit af.

Hieruit kunnen we direct de volgende (kwadratische) vergelijking voor  $x$  afleiden:

$$\frac{x(4 - x)}{4(2 - x)^2} = e^{-\Delta_r G^\circ / RT} = 6.75$$

Opdracht: Leid dit af.

met als oplossing

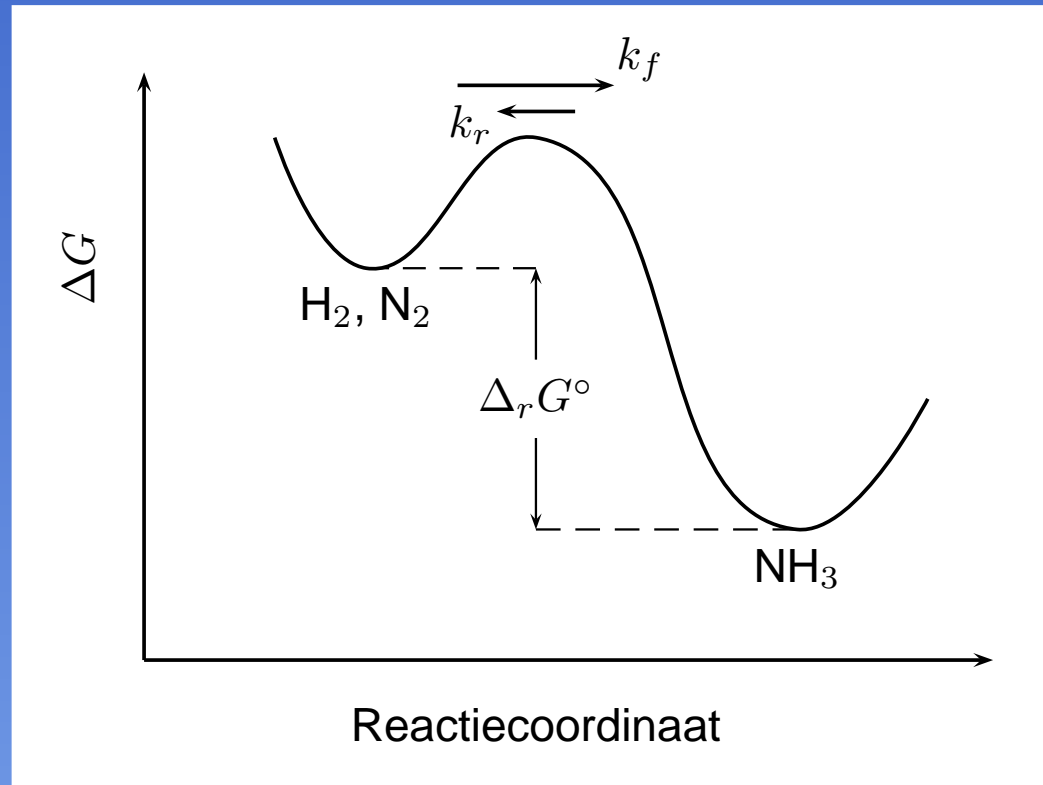
$$x = 1.62$$

Het minimum in de vrije energie ( $96.94 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) wordt dus bereikt als van de 2 mol  $\text{NO}_2$  er 1.62 mol is omgezet in 0.81 mol  $\text{N}_2\text{O}_4$ .

Opdracht Waarom mogen we voor  $G^\circ$  de vormings enthalpie  $\Delta_f G^\circ$  gebruiken?

## Chemisch evenwicht (4)

Beschouw de reactie



Hierin zijn  $k_f$  en  $k_r$  *snelheidsconstanten* voor de reactie.

## Chemisch evenwicht (5)

Het aantal (bv)  $\text{N}_2$  moleculen verandert omdat

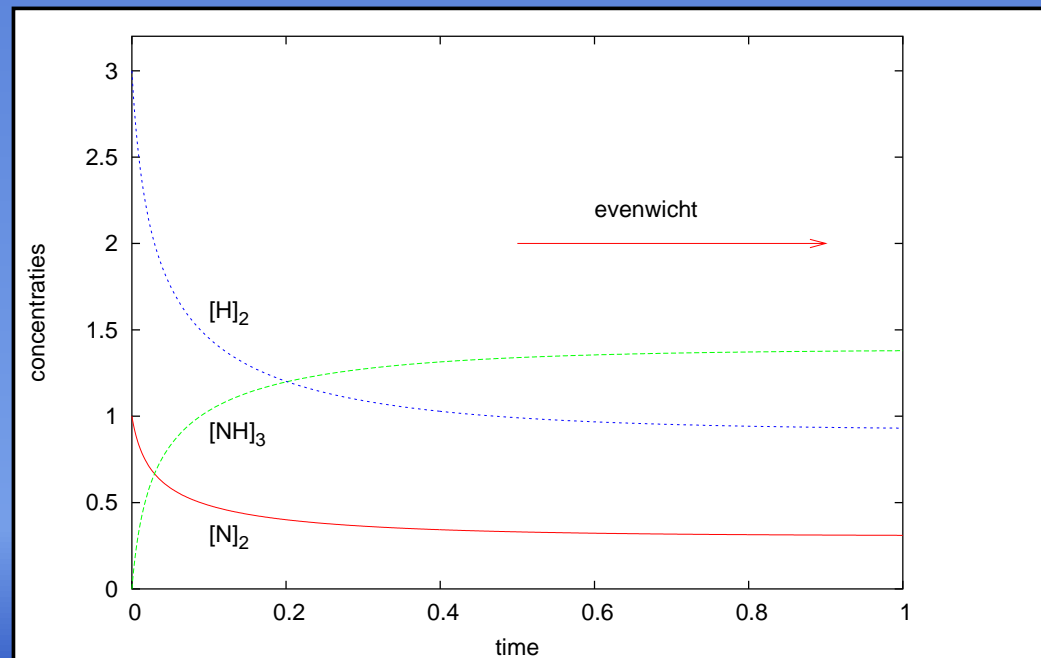
- $\text{N}_2$  moleculen worden weggenomen in de vorming van  $\text{NH}_3$ .
- $\text{N}_2$  moleculen worden gevormd bij de dissociatie van  $\text{NH}_3$  (de omgekeerde reactie)

Kinetische vergelijking:

$$\frac{d[\text{N}_2]}{dt} = -k_f [\text{N}_2][\text{H}_2]^3 + k_r [\text{NH}_3]^2$$

Het aantal N-atomen en het aantal H-atomen is constant in de reactie zodat:

$$2[\text{N}_2] + [\text{NH}_3] = 2[\text{N}_2]_0 \quad \text{en} \quad 2[\text{H}_2] + 3[\text{NH}_3] = 2[\text{H}_2]_0$$



## Chemisch evenwicht (6)

In evenwicht is het verdwijnen en vormen van  $N_2$  in balans en verandert er niets (macroscopisch) meer in de tijd:

$$\frac{d[N_2]}{dt} = 0 = -k_f [N_2][H_2]^3 + k_r [NH_3]^2$$

Dus evenwichtsconstante  $K$ :

$$K \equiv \frac{k_f}{k_r} = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$$

**Vraag** De volgende evenwichtsconcentraties werden gemeten voor het bovenstaande (Haber) proces:

gas	concentratie (mol/L)
$[NH_3]$	$3.1 \times 10^{-2}$
$[N_2]$	$8.5 \times 10^{-1}$
$[H_2]$	$3.1 \times 10^{-3}$

Bereken de evenwichtsconstante voor deze reactie

**Oplossing**

$$K = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} = \frac{(3.1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1})^2}{(8.5 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1})(3.1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1})^3} = 3.8 \times 10^4 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2}$$



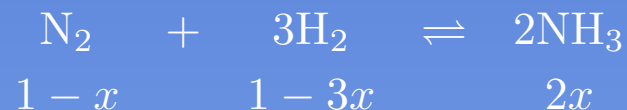
## Chemisch evenwicht (7)

Een paar eigenschappen van  $K$ :

- Als de reactie omgekeerd wordt geschreven, dan is de daarbij behorende evenwichtsconstante  $K^{-1}$
- Als we de reactievergelijking met  $n$  vermenigvuldigen wordt de evenwichtsconstante  $K^n$ .
- De (schijnbare) eenheden van  $K$  worden bepaald door de manier waarop de reactievergelijking wordt opgeschreven.
- De waarde van  $K$  hangt niet af van de beginsituatie van de reactie.

**Vraag** Wat zijn de eindconcentraties als we beginnen met 1.0 M  $\text{N}_2$  en 1.0 M  $\text{H}_2$ .

**Oplossing** Stel dat  $x$  mol is omgezet, dan geldt voor de hoeveelheden aanwezige stof:



## Chemisch evenwicht (8)

De evenwichtsconstante is dan:

$$K = \frac{(2x)^2}{(1-x)(1-3x)^3} = 3.8 \times 10^4 \text{ M}^{-2}$$

Hieruit  $x$  oplossen (numeriek) geeft  $x = 0.325$ , zodat de eindconcentraties zijn:

gas	concentratie (M)
N <sub>2</sub>	0.68
H <sub>2</sub>	0.02
NH <sub>3</sub>	0.65

Voor een ander voorbeeld, zie blz 197 van Zumdahl.

De evenwichtsconstante hangt dus niet af van de begincondities, maar de uiteindelijke concentraties natuurlijk wel.

Opdracht Bereken de eindconcentraties als we beginnen met 1.0 M NH<sub>3</sub>.

## Evenwichtsconstante en $\Delta_r G^\circ$ (1)

Nogmaals de reactie



waarvoor geldt:

$$\Delta_r G = G(\text{producten}) - G(\text{reactanten})$$

**NB** Producten en reactanten in een reactie mengsel zijn *niet* in zuivere toestand en *niet* onder standaard omstandigheden!

$$G(\text{producten}) = G(\text{NH}_3) = 2\Delta_f G^\circ(\text{NH}_3) + 2RT \ln \frac{p_{\text{NH}_3}}{p^\circ}$$

$$G(\text{reactanten}) = G(\text{N}_2) + G(\text{H}_2) = \Delta_f G^\circ(\text{N}_2) + RT \ln \frac{p_{\text{N}_2}}{p^\circ} + 3\Delta_f G^\circ(\text{H}_2) + 3RT \ln \frac{p_{\text{H}_2}}{p^\circ}$$

zodat

$$\begin{aligned}\Delta_r G &= 2\Delta_f G^\circ(\text{NH}_3) - \Delta_f G^\circ(\text{N}_2) - 3\Delta_f G^\circ(\text{H}_2) + RT \ln \frac{(p_{\text{NH}_3}/p^\circ)^2}{(p_{\text{N}_2}/p^\circ)(p_{\text{H}_2}/p^\circ)^3} \\ &= \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{(p_{\text{NH}_3}/p^\circ)^2}{(p_{\text{N}_2}/p^\circ)(p_{\text{H}_2}/p^\circ)^3}\end{aligned}$$

## Evenwichtsconstante en $\Delta_r G^\circ$ (2)

In evenwicht moet gelden:  $\Delta_r G = 0$ .

Dus geldt ook:

$$\ln \frac{(p_{\text{NH}_3}/p^\circ)^2}{(p_{\text{N}_2}/p^\circ)(p_{\text{H}_2}/p^\circ)^3} = -\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}$$

■ Van partiële drukken naar concentraties.

Volgens de wetten van Dalton geldt:

$$p_{\text{N}_2} = x_{\text{N}_2} p \quad \text{met} \quad x_{\text{N}_2} = \frac{n_{\text{N}_2}}{n_{\text{N}_2} + n_{\text{H}_2} + n_{\text{NH}_3}} = \frac{n_{\text{N}_2}}{n_{\text{tot}}}$$

Gebruik de ideale gaswet:

$$\frac{p_{\text{N}_2}}{p^\circ} = \frac{n_{\text{N}_2} p}{n_{\text{tot}} p^\circ} = \frac{n_{\text{N}_2}}{V} \frac{RT}{p^\circ} \equiv \frac{n_{\text{N}_2}}{V} \frac{1}{M^\circ} = \frac{[\text{N}_2]}{M^\circ}$$

Met  $M^\circ$  een *standaard concentratie* (één mol in het STP volume, of 1 molair voor oplossingen).

Dus:

$$-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT} = \ln \frac{[\text{NH}_3]^2 (M^\circ)^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = \ln K$$

## De drukafhankelijkheid van $K$

$$\begin{aligned} K = e^{-\Delta_r G^\circ / RT} &= \frac{(p_{\text{NH}_3}/p^\circ)^2}{(p_{\text{N}_2}/p^\circ)(p_{\text{H}_2}/p^\circ)^3} \\ &= \frac{x_{\text{NH}_3}^2}{x_{\text{N}_2} x_{\text{H}_2}^3} \left( \frac{p^\circ}{p} \right)^2 \end{aligned}$$

$\Delta_r G^\circ$  hangt niet van de druk af (want waarden zijn bij de standaarddruk bepaald), dus ook  $K$  hangt niet van de druk af.

Als de druk toeneemt ( $p \uparrow$ ) moet de molfractie  $x_{\text{NH}_3}$  dus ook toenemen.

Als de druk toeneemt verschuift het evenwicht naar de kant met de minste gasmoleculen: het systeem probeert de opgelegde verandering zoveel mogelijk teniet te doen. (*Principe van Le Chatelier*).

De vorming van  $\text{NH}_3$  wordt dus bevorderd door de druk te verhogen. Verhoging van de druk met een factor 10 geeft een factor 100 verhoging van de evenwichtsconstante.

## De temperatuurafhankelijkheid van $K$

Algemeen geldt:

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

Aanname:  $\Delta H$  en  $\Delta S$  onafhankelijk van  $T$ . Beschouw  $\Delta G(T + \Delta T) - \Delta G(T)$ :

$$\Delta G(T + \Delta T) - \Delta G(T) = \Delta H - (T + \Delta T)\Delta S - (\Delta H - T\Delta S) = -(\Delta T)(\Delta S)$$

Met  $\Delta S = (\Delta H - \Delta G(T))/T$  (uit de eerste vergelijking) leiden we af dat:

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

**Opdracht** Leid dit af.

Delen door  $\Delta T$  en vervolgens de limiet  $\Delta T \rightarrow 0$  nemen geeft:

$$\lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta T} \left[ \frac{\Delta G(T + \Delta T)}{T + \Delta T} - \frac{\Delta G(T)}{T} \right] = \frac{d}{dT} \frac{\Delta G(T)}{T} = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

$$\frac{d}{dT} \frac{\Delta G(T)}{T} = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

Gibbs–Helmholtz relatie

# De temperatuurafhankelijkheid van $K$

Gibbs–Helmholtz relatie voor  $\Delta_r G^\circ$ :

$$\frac{d}{dT} \frac{\Delta_r G^\circ(T)}{T} = - \frac{\Delta_r H^\circ}{T^2}$$

Evenwichtsconstante:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

- Exotherme processen:  $\Delta_r H^\circ < 0$ .

Dus:

$$\frac{d \ln K}{dT} < 0$$

$K$  neemt *af* als de temperatuur omhoog gaat, evenwicht verschuift naar links.

- Endotherme processen:  $\Delta_r H^\circ > 0$ .

Dus:

$$\frac{d \ln K}{dT} > 0$$

$K$  neemt *toe* als de temperatuur omhoog gaat, evenwicht verschuift naar rechts.

Alleen als de reactie endotherm is heeft het zin om de temperatuur te verhogen om meer product te krijgen.

## Voorbeelden (1)

**Vraag**  $\text{N}_2\text{O}_4$  is voor 18.46% gedissocieerd bij 25 °C en 1 bar. Bereken (a)  $K$  bij 25 °C, (b)  $\Delta_r G^\circ$ , en (c)  $K$  bij 100 °C, gegeven dat  $\Delta_r H^\circ = 57.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

**Antwoord** (a) De reactie waar we naar kijken is



18.46 % van het  $\text{N}_2\text{O}_4$  is gedissocieerd, dus als we beginnen met 1 mol is er nog 0.8154 mol  $\text{N}_2\text{O}_4$  over en is er 0.3692 mol  $\text{NO}_2$  gevormd.

De molfracties van deze componenten zijn dus:

$$x_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{0.8154}{0.8154 + 0.3692} = 0.6883 \quad \text{en} \quad x_{\text{NO}_2} = 1 - x_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0.3117$$

De evenwichtsconstante  $K$  wordt in dit geval gegeven door:

$$K = \frac{(p_{\text{NO}_2}/p^\circ)^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}/p^\circ} = \frac{x_{\text{NO}_2}^2}{x_{\text{N}_2\text{O}_4}} \frac{p}{p^\circ} = 0.1411 \frac{p}{p^\circ}$$

Bij  $p = 1 \text{ bar}$  is dus  $K = 0.1411$



## Voorbeelden (2)

(b) De standaard Gibbs vrije energie verandering voor de reactie wordt gegeven door:

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -8.31447 \times 298.15 \times \ln 0.1411 = 4.854 \text{ kJ}$$

(c) Als  $\Delta_r H^\circ$  constant wordt verondersteld dan geldt:

$$\ln K(T_1) = \ln K(T_0) + \int_{T_0}^{T_1} \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} = \ln K(T_0) - \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left[ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_0} \right]$$

Invullen geeft:

$$\ln K(373.15 \text{ K}) = \ln 0.1411 - \frac{57200}{8.31447} \left[ \frac{1}{373.15} - \frac{1}{298.15} \right] = 2.679$$

zodat

$$K(373.15 \text{ K}) = 14.57$$

De reactie is endotherm en het evenwicht ligt bij hogere temperatuur ook inderdaad meer naar rechts: er wordt meer product gevormd.

## Voorbeelden (3)

**Vraag** De standaard Gibbs reactie vrije energie voor de isomerizatie van borneol ( $C_{10}H_{17}OH$ ) tot isoborneol in de gasfase bij 503 K is 9.4 kJ/mol. Bereken de Gibbs vrije energy verandering voor de reactie voor een mengsel van 0.15 mol borneol en 0.30 mol isoborneol als de totale druk 600 torr is.

**Antwoord** De reactie Gibbs vrije energie wordt gegeven door:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{p_{\text{isoborneol}}/p^\circ}{p_{\text{borneol}}/p^\circ} = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{x_{\text{isoborneol}}}{x_{\text{borneol}}}$$

Voor de gegeven hoeveelheden borneol en isoborneol zijn de molfracties:

$$x_{\text{isoborneol}} = \frac{0.30}{0.30 + 0.15} = 0.667 \quad \text{en} \quad x_{\text{borneol}} = 1 - 0.667 = 0.333$$

Invullen in bovenstaande formule levert:

$$\Delta_r G = 9400 + 8.31447 \times 503 \times \ln \frac{0.667}{0.333} = 12300 \text{ J} = 12.3 \text{ kJ}$$

Omdat er links en rechts in de reactie evenveel gassen aanwezig zijn is de druk hier niet van belang.