

Chemie

Thermodynamica

Observaties

Fysische en chemische omzettingen



- Geven warmte af / nemen warmte op
- Leveren arbeid / vereisen arbeid

Thermodynamica
vertaalt warmte-/arbeid-effecten in inzicht in evolutie en evenwicht

Observaties

Arbeid en warmte



- Arbeid $\sim dW = \mathbf{F} \cdot d\mathbf{x}$ (zie mechanica, elektromagnetisme, ..)
- Warmte \sim energieuitwisseling dQ onder invloed van temperatuursverschil

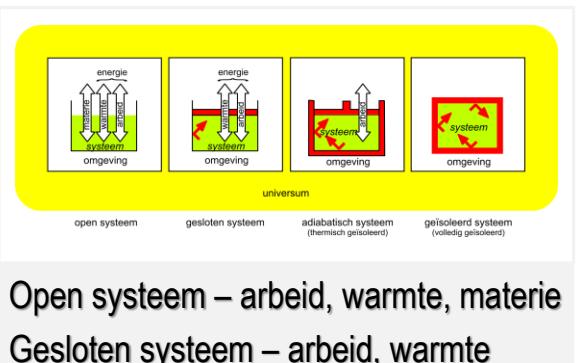
Warmtecapaciteit $C \sim$ verband warmte & temperatuursverandering

$$dQ = CdT$$

Werkwijze van de thermodynamica

Stap 1 – systeem en omgeving

- Uitwisselingen (warmte, arbeid, materie) tussen *systeem* en *omgeving*
- Omgeving geïsoleerd van universum
- Systeem = dat deel van universum waarin we interesse hebben voor evolutie/evenwicht



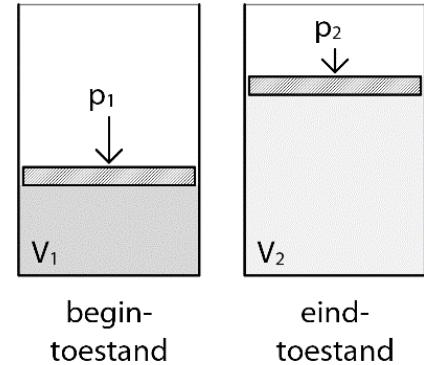
Open systeem – arbeid, warmte, materie
 Gesloten systeem – arbeid, warmte
 Geïsoleerd systeem – geen uitwisseling

Werkwijze van de thermodynamica

Stap 2 – toestandsveranderingen

- Analyseer omzettingen vanuit verschil *eindtoestand* en *begintoestand*
- Ga voorbij aan specifieke details van manier om toestandverandering te realizeren (=process of pad)

Bij expansie – (1) begin- en (2) eindtoestand telt, niet manier waarop proces van 1 naar 2 verloopt

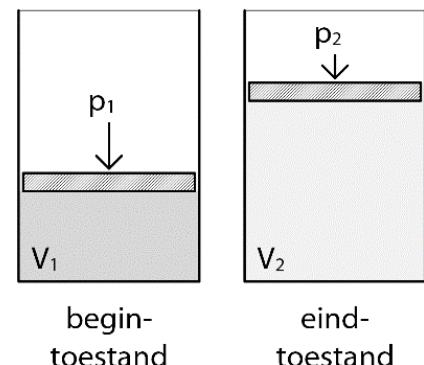


Werkwijze van de thermodynamica

Stap 3 – toestandfuncties

- Vergelijk toestanden aan de hand van *toestandfuncties*
- Grootheid die enkel afhangt van toestand, niet van process
- Bijvoorbeeld druk en volume

Hoofdwetten van de thermodynamica voeren centrale toestandfuncties in



De eerste hoofdwet

Formulering – de inwendige energie

Elk systeem wordt gekenmerkt door een toestandsfunctie *inwendige energie U*, waarvan de verandering gelijk is aan de som van uitgewisselde warmte en arbeid:

$$dU = \delta q + \delta w$$

- 1e HW postuleert differentiaal van *U*
 - Geeft enkel basis voor bepalen van energieveranderingen
- Warmte en arbeid zijn GEEN toestandsfuncties
- Tekenconventie – positieve warmte/arbeid verhoogt energie van het systeem

De eerste hoofdwet

Inwendige energie – moleculaire betekenis

- Energieveranderingen van fysicochemische systemen
 - Verandering van kinetische energie van beweging (translatie, rotatie, vibratie)
 - Verandering van bindingsenergie (intermoleculaire interacties, chemische bindingen)

Warmte toevoegen aan systeem	Warmte afvoeren van systeem
Verhogen van kinetische energie	Verlagen van kinetische energie
Verbreken van bindingen	Vorming van bindingen
Endotherme omzettingen	Exotherme omzettingen

De eerste hoofdwet

Druk/volume (pV) arbeid

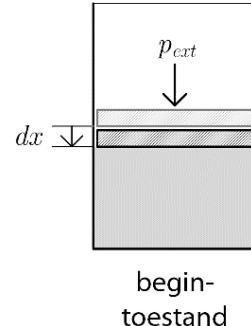
- Arbeid gerelateerd aan expansie/compressie

$$\delta w = Fdx = p_{ext}Adx$$



$$\delta w = -p_{ext}dV$$

Algemene uitdrukking voor druk/volume arbeid



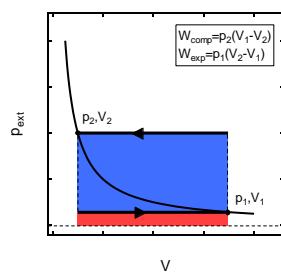
De eerste hoofdwet

Reversibele compressie/expansie

Reversibel process ~ omkeerbaar door infinitesimale wijziging van drijvende kracht

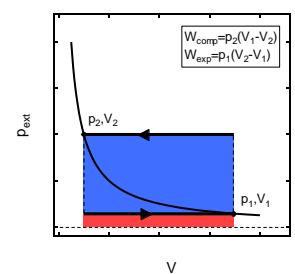
Irreversibele compressie-expansie cyclus

- Compressie door vaste druk p_2
- Expansie tegen vaste druk p_1



Reversibele compressie-expansie cyclus

- p_{ext} gelijk aan p_{gas}
- $W_{comp,rev} = W_{exp,rev}$
- $W_{comp,rev} < W_{comp,irr}$
- $W_{exp,rev} > W_{exp,irr}$



De eerste hoofdwet

Enthalpie

Omzettingen bij constant volume

$$dU = \delta q + \delta w_{net}$$

Enkel pV arbeid

$$(dU)_V = \delta q = C_V dT$$

Warmtecapaciteit bij constant volume

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

Omzettingen bij constante druk p

$$\delta q = dU + pdV$$

Warmte niet direct gekoppeld met toestandsfunctie

Definieer nieuwe toestandsfunctie **enthalpie**

$$H = U + pV$$

$$(dH)_p = dU + pdV = \delta q = C_p dT$$

Warmtecapaciteit bij constante druk

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

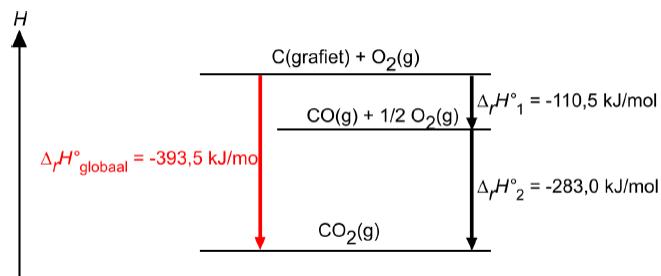
De eerste hoofdwet

De wet van Hess

De enthalpieverandering voor een gegeven reactie is constant, ongeacht het verloop in 1 of meerdere stappen.

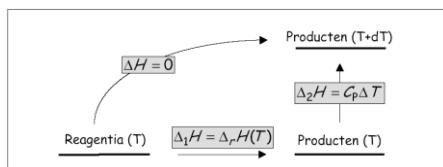
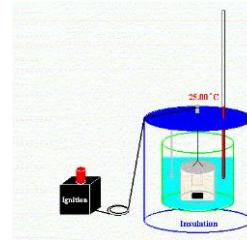
Waarom?

- Enthalpie is toestandsfunctie
- Verandering enkel functie van begin- en eindtoestand
- Wet van Hess geldt voor elke toestandsfunctie



De eerste hoofdwet

Calorimetrie



$$\Delta_r H(T) = -(C_{cal} + C_p)\Delta T$$

$$\Delta_r U \approx \Delta_r H - \Delta v' RT$$

$\Delta v'$ = verandering #mol gas

Thermodynamische tabellen

Oplijsten van thermodynamische grootheden

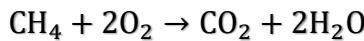
- Handig voor berekenen warmte-effecten van omzettingen
- Essentieel voor bepalen van evenwichten

- Efficiënt oplijsten vereist duidelijke standaarden
 - Invoeren van standaardtoestand ~ druk van 1 bar (aangeduid als p°)
 - Invoeren van standaard omzetting
- Oplijsten enkel mogelijk op basis van referentiwaarden / referentietoestanden
 - Begrip vormingsreactie

Thermodynamische tabellen

Standaard omzettingsenthalpie

- Verbranding van methaan



- Standaard reactie-enthalpie (verbrandingswarmte) $\Delta_r H^\circ$

$$\Delta_r H^\circ = H_{m,\text{CO}_2}^\circ + 2H_{m,\text{H}_2\text{O}}^\circ - H_{m,\text{CH}_4}^\circ - 2H_{m,\text{O}_2}^\circ$$

Algemeen

$$\sum_R \nu_R R \rightarrow \sum_P \nu_P P \sim \Delta_r H^\circ = \sum_P \nu_P H_{m,P}^\circ - \sum_R \nu_R H_{m,R}^\circ$$

Standaard omzettingsenthalpie vergelijkt ontmengde producten en reagentia, elk afzonderlijk bij hun standaardtoestand

Thermodynamische tabellen

Vormingsreactie

$$\Delta_r H^\circ = \sum_P \nu_P H_{m,P}^\circ - \sum_R \nu_R H_{m,R}^\circ$$

Deze uitdrukking heeft geen betekenis

Eerste hoofdwet doet enkel uitspraak over energieverandering

Absolute energie/enthalpie bestaat niet

De vormingsreactie

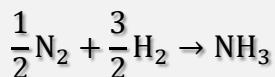
Reactie-enthalpie voor de vorming van 1 mol van een stofsoort uit de enkelvoudige stoffen waaruit zij is opgebouwd

Referentie voor enkelvoudige stoffen (doorgaans) de meest stabiele vorm van de enkelvoudige stof bij 1 bar en 298 K

Thermodynamische tabellen

Vormingsreactie

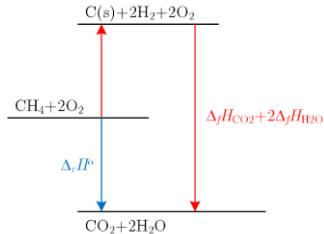
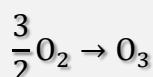
Vormingsreactie voor NH₃



Vormingsreactie voor O₂



Vormingsreactie voor O₃



$$\Delta_rH^\circ = \sum_P v_P \Delta_f H_P^\circ - \sum_R v_R \Delta_f H_R^\circ$$

Bruikbaar als (schijnbaar) absolute enthalpie

Specifieke reactive-enthalpieën

Dissociatie en atomisatie-enthalpie

Dissociatie-enthalpie

Reactie-enthalpie bij breken van 1 mol diatomaire moleculen (of bindingen) voor componenten in de gasfase

	kJ/mol		kJ/mol
F ₂	155	H ₃ CCH ₃	368
O ₂	498	H ₂ CCH ₂	720
N ₂	945	HCCH	962

Atomisatie-enthalpie

Reactie-enthalpie integraal opbreken van reagens in 1 mol gasatomen

Verbrandingsenthalpie

Reactie-enthalpie bij omzetten van brandstof door reactie met O₂ in CO₂ en water

Specifieke reactive-enthalpieën

Verbrandingsenthalpie

Verbrandingsenthalpie

Reactie-enthalpie bij omzetten van brandstof door reactie met O₂ in CO₂ en water

Specifiek energie-inhoud van brandstoffen (per kg, per m³) is opvallend groot

	$\Delta_{\text{com}}H$ kJ/mol	$\Delta_{\text{com}}H$ kJ/100 g	mol CO ₂ per MJ
CH ₄	-890	-5560	1.12
C ₈ H ₁₈	-5471	-4800	1.46
C(s)	-394	-3280	2.53
C ₂ H ₅ OH	-1368	-2970	1.46
C ₆ H ₁₂ O ₆	-2808	-1560	2.14
H ₂	-285	-14250	0

Specifieke reactive-enthalpieën

Verbrandingsenthalpie

Voedingsstoffen

Reactie-enthalpie bij omzetten van voedingsstof door reactie met O₂ in CO₂ en water

Hoeveel verdieping loop je omhoog op de energie van 1 pindanoot?

	$\Delta_{\text{com}}H$ kJ/100 g
Koolhydraten	-1600
Vetten	-3300
Eiwitten	-1600