

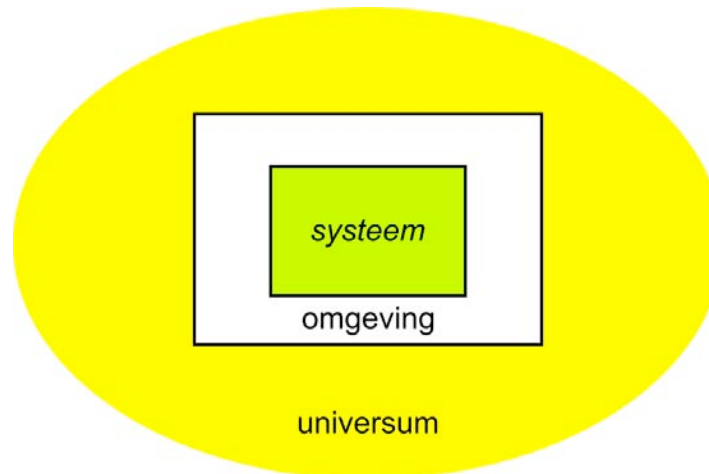
Chemie

1ste Ba Fysica en Sterrenkunde

Thermodynamica

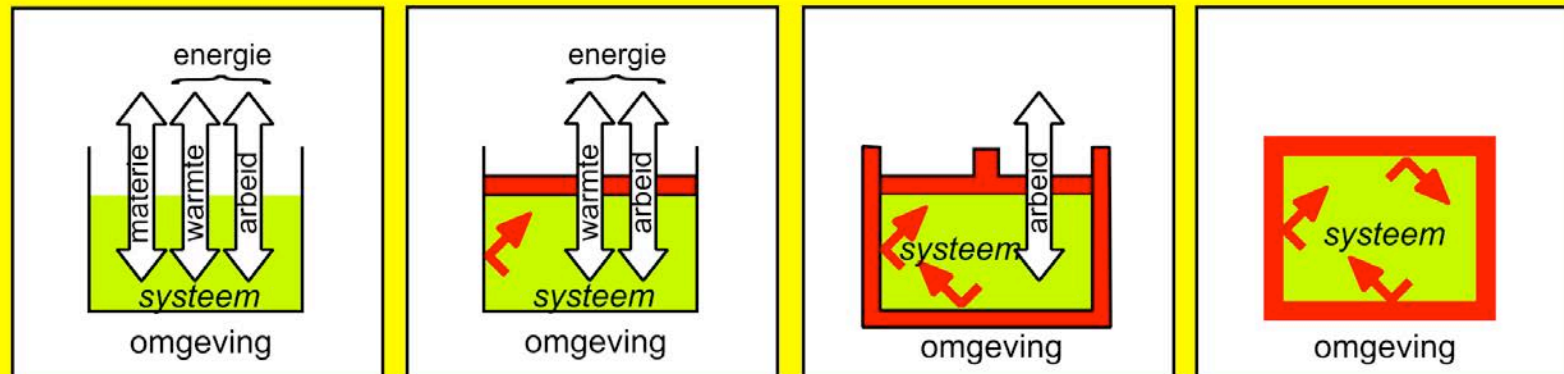
Terminologie

- Chemische thermodynamica: studie van **E-veranderingen** bij chemische processen
 - Waarom gaat een reactie (niet-)spontaan op?
 - Waarom is een reactie endo/exotherm?
 - Waarom is een reactie aflopend/evenwicht?
- **Universum/omgeving/systeem**



Terminologie

- Systemen naargelang mogelijkheid van **uitwisseling** van **materie** en/of **arbeid** en/of **warmte** tussen systeem en omgeving:



universum

open systeem

gesloten systeem

adiabatisch systeem
(thermisch geïsoleerd)

geïsoleerd systeem
(volledig geïsoleerd)

Terminologie

- Systemen naargelang mogelijkheid van **uitwisseling** van **materie** en/of **arbeid** en/of **warmte** tussen systeem en omgeving:

Systeem	Massa	Warmte	Arbeid
open	ja	ja	ja
gesloten	nee	ja	ja
thermisch geïsoleerd	nee	nee	ja
geïsoleerd	nee	nee	nee

Terminologie

- **Thermodynamisch toestand** systeem:
 - *Chemische identiteit* componenten
 - *Fysische toestand* componenten
 - *Hoeveelheid* elke component
 - T en P
- **Toestandsfuncties:** beschrijven toestand systeem en zijn onafhankelijk van verleden/toekomst systeem
 - **Intensieve functies:** onafhankelijk hoeveelheid fase
 - **Extensieve functies:** afhankelijk hoeveelheid fase

Terminologie

- Intensieve functies:

druk P , temperatuur T , elektrische potentiaal E

- Extensieve functies:

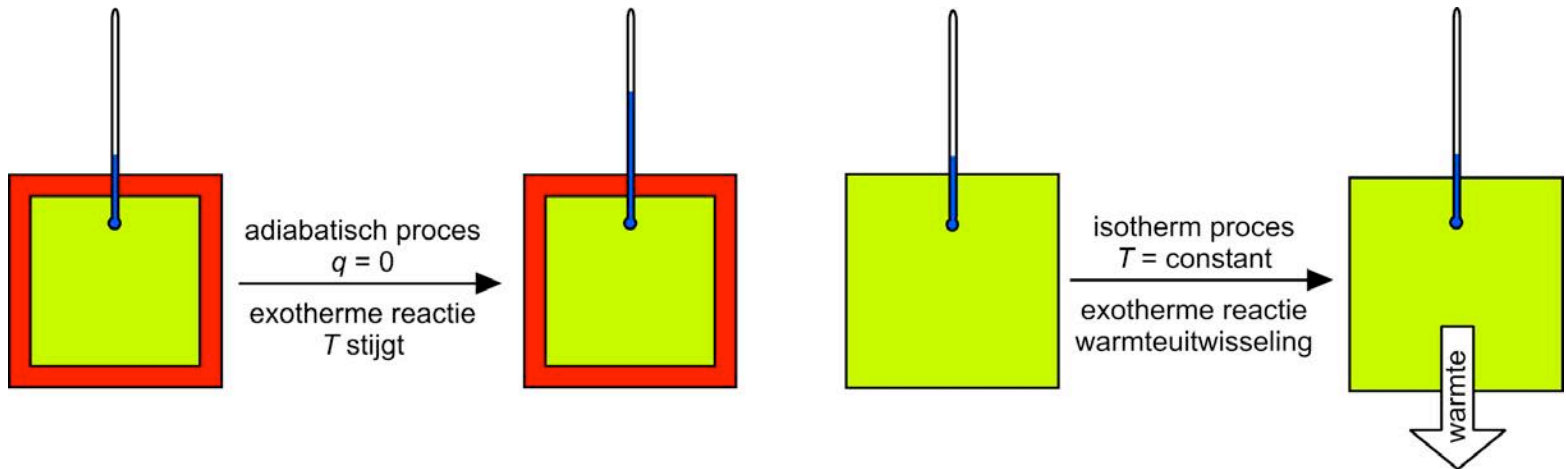
inwendige energie U , enthalpie H , entropie S , volume V , ...

- **Toestandsvergelijking:** geeft relatie tussen toestandsfuncties; voorbeeld:

$$P.V = n.R.T \text{ of } H = U + PV$$

Terminologie

- **Proces:** verandering toestand systeem (vb. expansie, compressie, opwarming, verandering aggregatietoestand,...)



- **Weg:** manier waarop systeem van begin \rightarrow eindtoestand; adiabatisch ($q = 0$), isotherm ($T = \text{cst}$), isobaar ($P = \text{cst}$), isochoor ($V = \text{cst}$), (ir)reversibel,...

Inwendige energie (U)

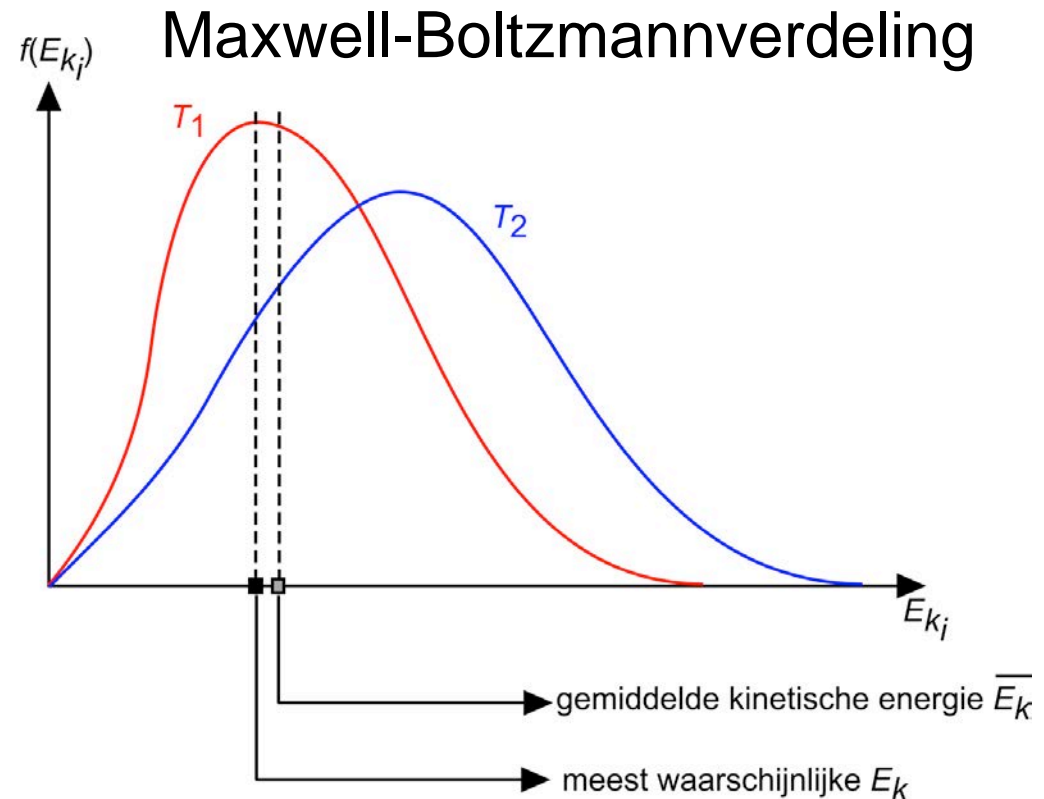
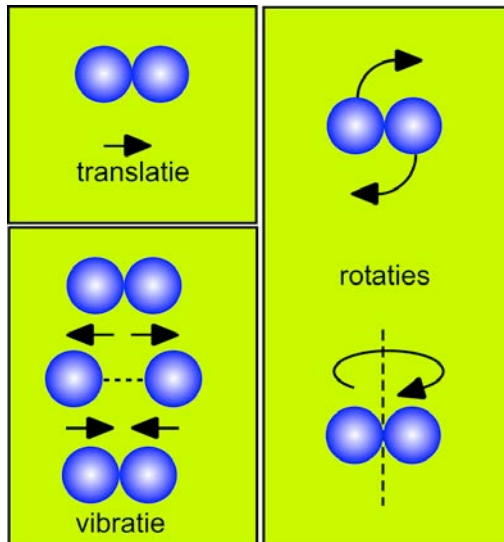
- **Inwendige energie (U of E):** som van alle vormen van E binnen het systeem, zowel E_{kin} als E_{pot}

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

Deeltjes	Krachten	U_{pot}
Protonen, neutronen	kernkrachten	kernenergie
Atomen	kern/elektron-attractie elektron/elektron-repulsie	ionisatie-energie
Ionen	elektrostatische attractie	roosterenergie
Atomen in moleculen	covalente binding	bindingsenergie
Moleculen	onderlinge attractiekrachten	$\Delta_{\text{verd}}H^{\circ}, \Delta_{\text{smelt}}H^{\circ}, \dots$

Inwendige energie (U)

- E_{kin} : bepaald door beweging deeltjes:
 - translatie
 - rotatie
 - vibratie



Inwendige energie (U)

- **Temperatuur:** maat voor gemiddelde E/U_{kin} systeem = thermische E/U
- Resterende E bij $T = 0$ K: **nulpuntsenergie** U_0

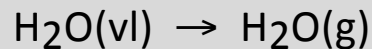
$$U = U_0 + U_{\text{therm}}$$

- Absolute waarden U ?
- Enkel ΔU te berekenen bij verandering van toestand A \rightarrow toestand B
- U_A en U_B zijn toestandsfuncties of ΔU onafhankelijk van gevolgde weg!

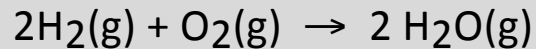
$$\Delta U = U_B - U_A$$

Inwendige energie (U)

- Voorbeelden:



$$\Delta U = U(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - U(\text{H}_2\text{O}, \text{vl})$$



$$\Delta U = U(2\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - U(2\text{H}_2, \text{g}) - U(\text{O}_2, \text{g})$$

- Subscript 'sys' wordt weggelaten
- Subscript 'omg' wordt expliciet vermeld

1ste hoofdwet thermodynamica

- = Wet van behoud van energie

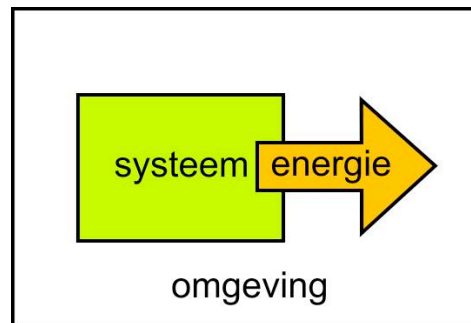
De totale energie van het universum is constant.

- Impliceert dat energieverandering in systeem = omgekeerde energieverandering omgeving

$$U_{\text{univ}} = U + U_{\text{omg}} = \text{cte}$$

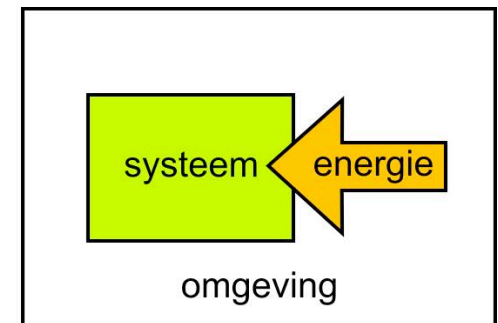
of

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



$$\Delta U < 0$$

exotherm proces



$$\Delta U > 0$$

endotherm proces

1ste hoofdwet thermodynamica

- Verandering in U van systeem = **energietransfer** tussen systeem en omgeving en gebeurt onder vorm van **warmte** (q) en/of leveren van **arbeid** (w)

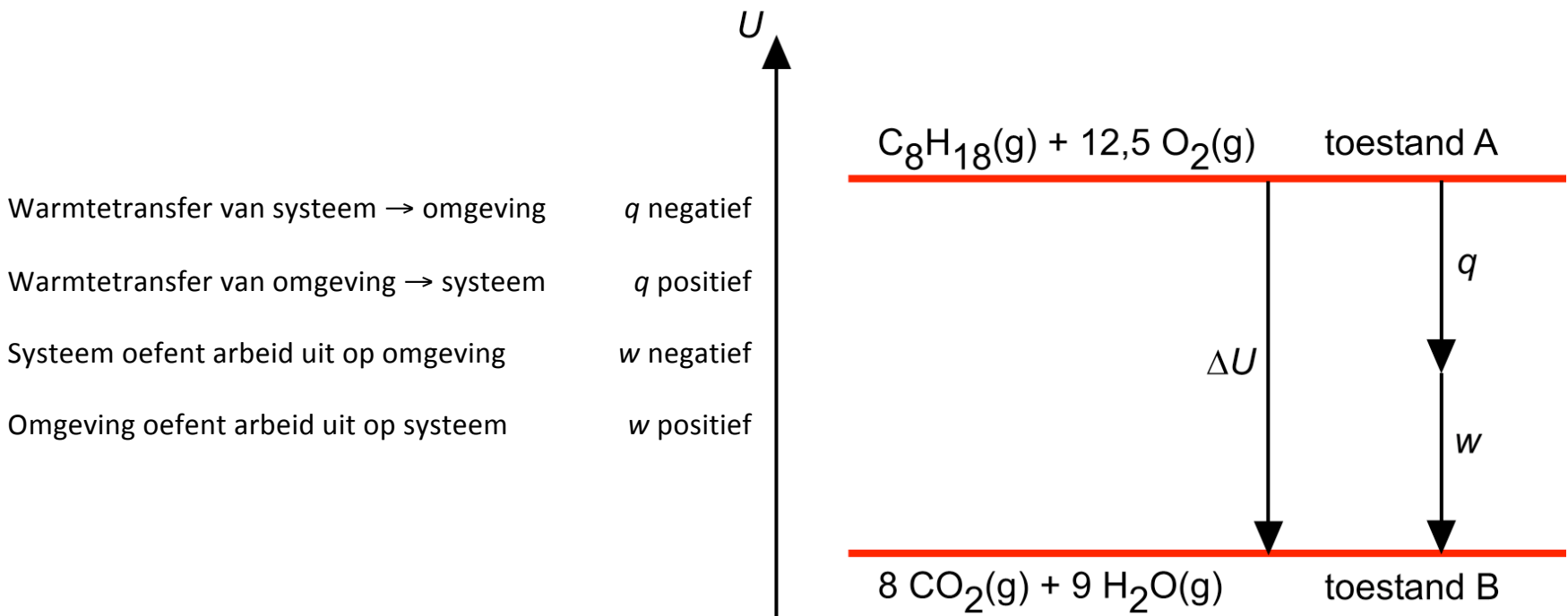
$$\Delta U = q + w$$

(13.8)

- **Warmte:** uitgewisseld tussen systeem en omgeving als gevolg verschil in T
- **Arbeid:** alle andere vormen van energietransfer onder vorm van arbeid (mechanisch, elektrisch, chemisch,...) waarbij verplaatsing oiv kracht

1ste hoofdwet thermodynamica

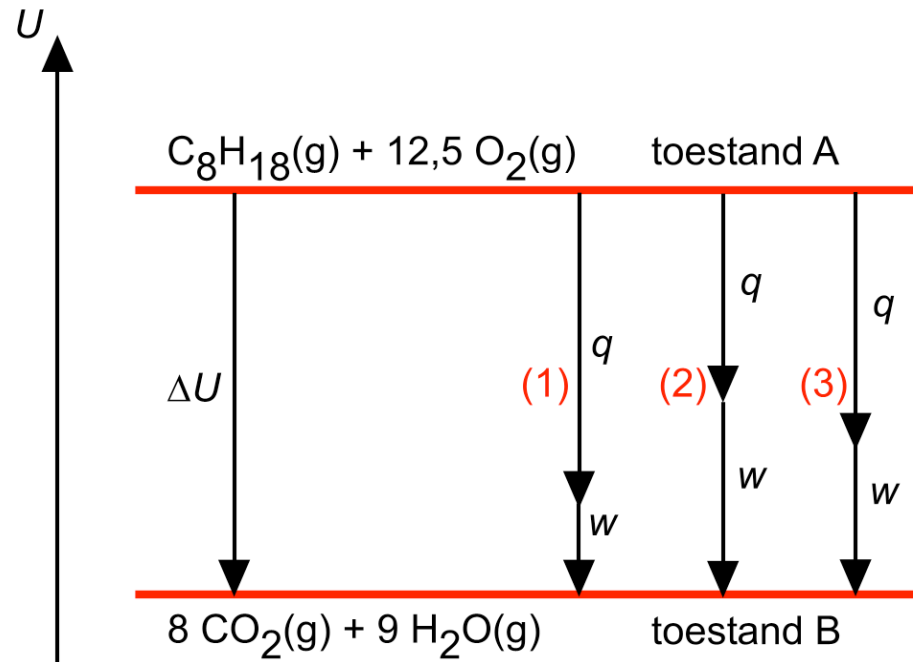
- Voorbeeld: verbrandingsmotor
- (teken q en w : bepaald vanuit standpunt 'sys')



1ste hoofdwet thermodynamica

- q en w zijn GEEN toestandsfuncties (WEL afhankelijk van gevolgde weg)

- (1) open vat
- (2) auto
- (3) grasmaaier



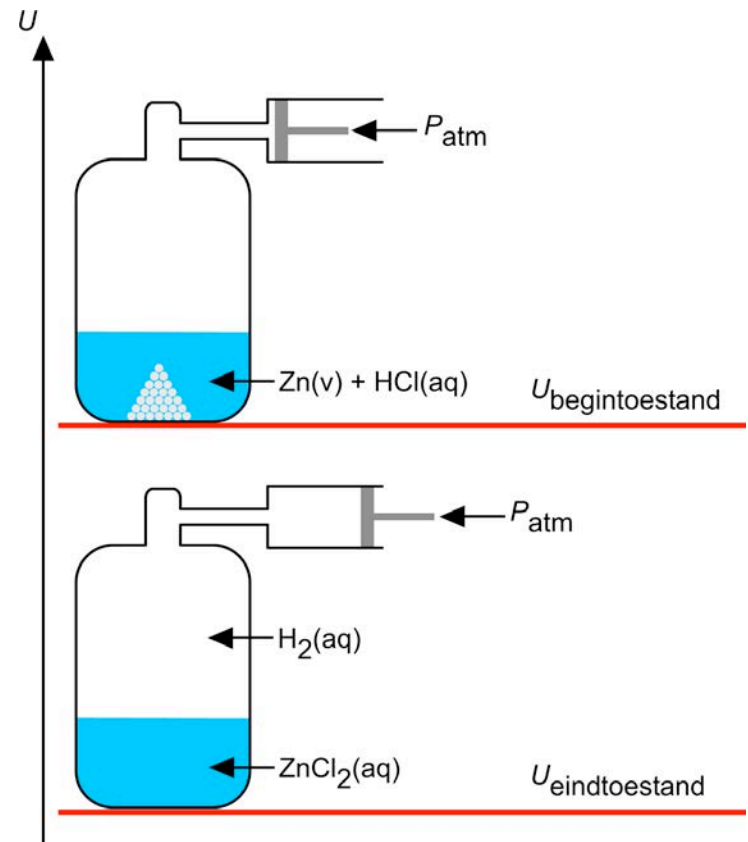
PV-arbeid

- w wordt verder opgesplitst in *nuttige* arbeid en *druk-volume* arbeid

$$W = W_{PV} + W_{\text{nuttig}}$$

- W_{PV} : volumeverandering in systeem onder externe P

- W_{PV} : niet nuttige w of *expansie*-arbeid



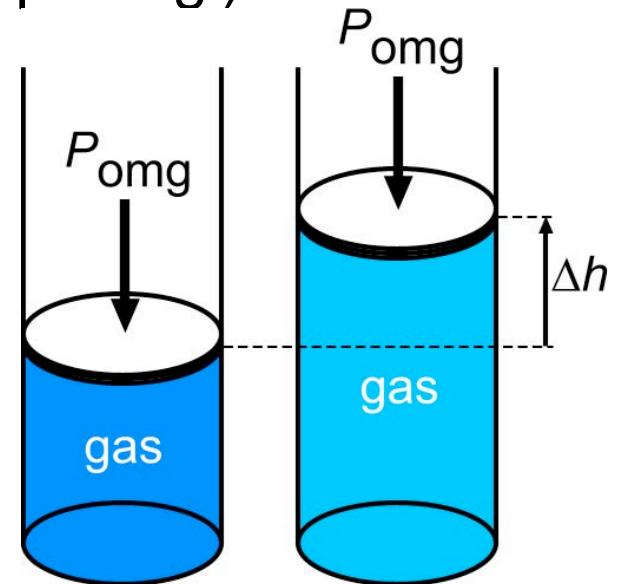
PV-arbeid

- Volume-expansie:
- $w_{PV} < 0$ ('sys' oefent arbeid uit op 'omg')

$$\Delta h > 0, \Delta V = -\Delta V_{\text{omg}} > 0 \text{ en } P_{\text{omg}} \text{ (Pa)} = \frac{F \text{ (N)}}{A \text{ (m}^2\text{)}}$$

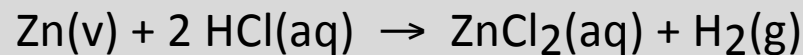
$$w_{PV} = -F \cdot \Delta h = -P_{\text{omg}} \cdot A \cdot \Delta h = -P_{\text{omg}} \cdot \Delta V < 0$$

$$\Delta U = q - P_{\text{omg}} \cdot \Delta V + w_{\text{nuttig}} = q - \Delta n_{\text{gas}} \cdot RT + w_{\text{nuttig}}$$

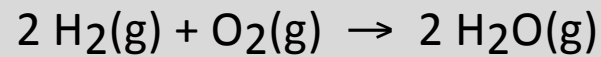


PV-arbeid

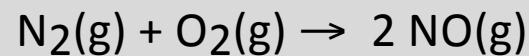
- Bij chemisch proces is $P_{\text{omg}} \Delta V \neq 0$ indien aantal mol gas (Δn) verandert in systeem (P_{omg} en $T = \text{cst}$)



$$\Delta n_{\text{gas}} = 1 - 0 = 1$$



$$\Delta n_{\text{gas}} = 2 - 3 = -1$$



$$\Delta n_{\text{gas}} = 2 - 2 = 0$$

PV-arbeid

- Systeem van toestand A \rightarrow toestand B

Gesloten systeem			Geïsoleerd systeem
Isotherm proces	T cte	$\Delta U = q + w$	$\Delta U = 0$
Isobaar proces	P cte	$\Delta U = q_p + w$	
Isochoor proces	V cte	$\Delta U = q_v + w_{\text{nuttig}}$	
Adiabatisch proces	$q = 0$	$\Delta U = w$	

Reversibele en irreversibele processen

- Proces 1) en 2): **irrevesibel**
- Proces 3): **reversibel**
- **Reversibel proces**: wanneer proces kan omgekeerd worden op elk ogenblik door infinitesimale verandering van onafhankelijke, variabele parameter (vb. P_{omg} , T_{omg})
- Snelheid reversibel proces: quasi = 0!
- Maar 1 reversibele manier voor proces $\leftrightarrow \infty$ aantal manieren voor irreversibele weg

Maximale arbeid

- **Arbeid** geleverd door systeem \rightarrow omgeving: **maximaal** wanneer proces **reversibel**
- Isotherme expansie ideaal gas (298 K)

Begintoestand: $P_1 = 10 \text{ bar}$, $V_1 = 1 \text{ L}$

Eindtoestand: $P_2 = 1 \text{ bar}$, $V_2 = 10 \text{ L}$.

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

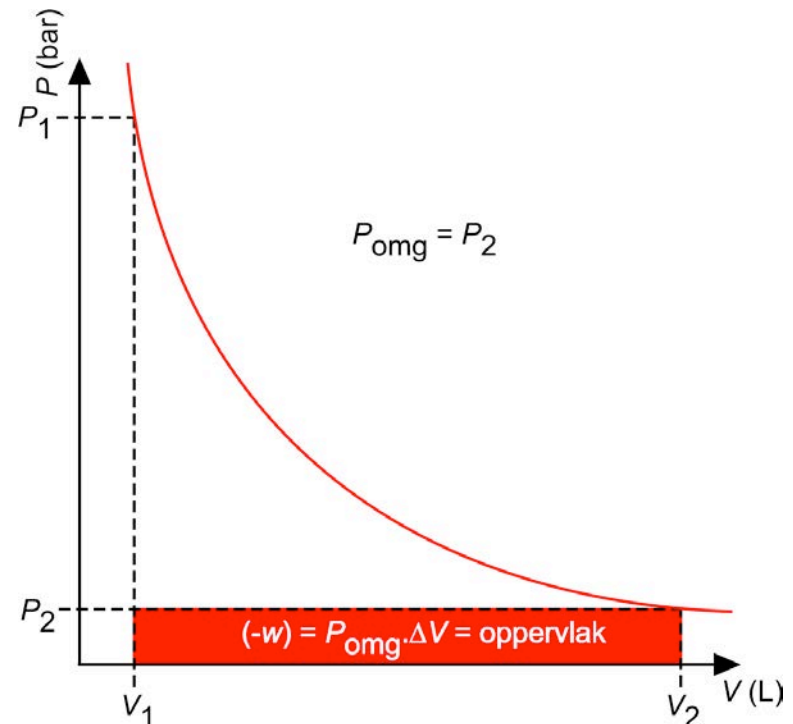
- **Weg 1**: expansie onder vacuüm; $P_{\text{omg}} = \text{cst} = 0$

$$w = -P_{\text{omg}} \cdot (V_2 - V_1) = -(0 \text{ bar}) \cdot (9,0 \text{ L}) = \mathbf{0,0 \text{ J}}$$

Maximale arbeid

- **Weg 2:** expansie onder $P_{\text{omg}} = \text{cst} = 1 \text{ bar}$

$$w = -P_{\text{omg}} \cdot (V_2 - V_1) = -(1 \text{ bar}) \cdot (9,0 \text{ L}) = -900 \text{ J}$$



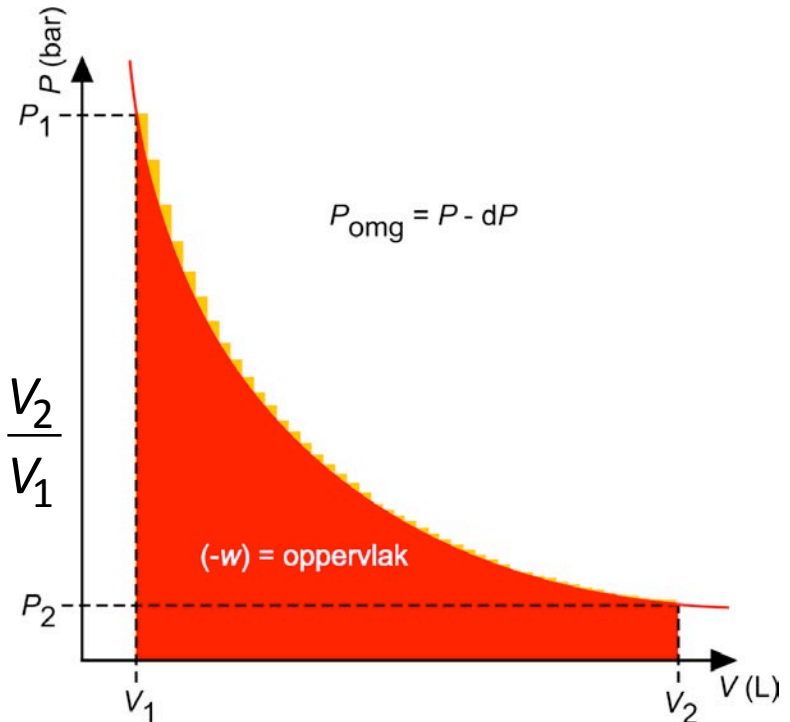
Maximale arbeid

- **Weg 3:** expansie onder $P_{\text{omg}} = P - dP$ (10 bar \rightarrow 1 bar)

$$-P_{\text{omg}} \cdot dV = -P \cdot dV$$

$$w = -\int_1^2 P_{\text{omg}} \cdot dV = -\int_1^2 P \cdot dV$$

$$w = -\int_1^2 \frac{nRT}{V} \cdot dV = -nRT \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} = -PV \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$$



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

Enthalpie

- Toestandsverandering in gesloten systeem:

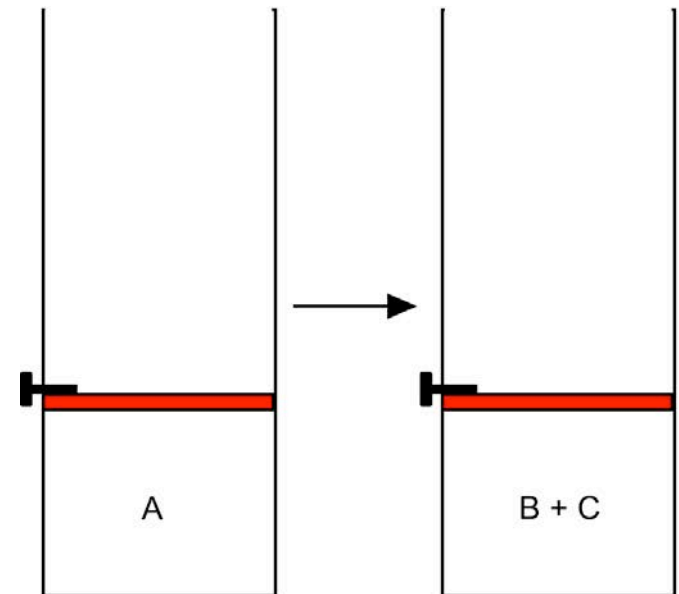
$$\Delta U = q - P_{omg} \cdot \Delta V + w_{nuttig}$$

- Stel alleen PV-arbeid

($w_{nuttig} = 0$) $\Delta U = q - P_{omg} \cdot \Delta V$

- Bij **cst V** ($\Delta V = 0$)

$$\Delta U = q_V$$



$V = \text{constant}$

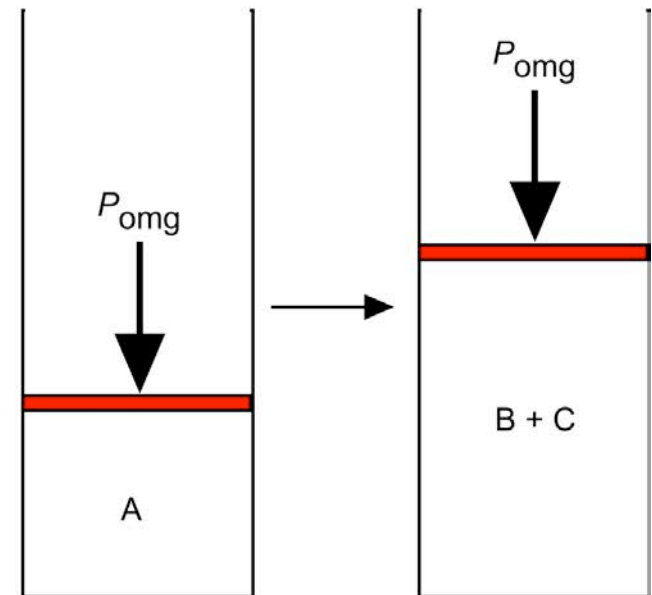
Enthalpie

- Toestandsverandering in gesloten systeem:
- Bij **cst P** ; open vat
($P_{\text{omg}} = P_{\text{atm}}$)

$$\Delta U = q_p - P_{\text{omg}} \cdot \Delta V$$

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

$$q_p = \Delta U + P \cdot \Delta V$$



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

Enthalpie

$$q_p = \Delta U + P \cdot \Delta V$$

- U , P en V : toestandsfuncties
- Definiëer **$H = U + P \cdot V$** ($H =$ toestandsfunctie)

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

$$\Delta H = \Delta U + P \Delta V \text{ (aangezien } P = \text{cte)}$$

$$q_p = \Delta H$$

$$(P = \text{cte, } w_{\text{nuttig}} = 0)$$

ΔH -berekeningen ($w_{\text{nuttig}} = 0$)

1. Zelfde fysische toestand

- a) **$P = \text{cst}$**

Transfer q_p naar systeem (n mol) $\rightarrow \Delta V, \Delta T$

$$q_p = \Delta H \text{ en } \frac{\Delta H}{n \cdot \Delta T} = C_p$$

met $C_p =$ molaire warmtecapaciteit (bij $P = \text{cst}$)

- b) **$V = \text{cst}$**

Transfer q_v naar systeem (n mol) $\rightarrow \Delta T$ ($P \neq \text{cst}$)

$$q_v = \Delta U \quad \frac{\Delta U}{n \cdot \Delta T} = C_v$$

met $C_v =$ molaire warmtecapaciteit (bij $V = \text{cst}$)

ΔH -berekeningen ($P = \text{cst}$; $w_{\text{nuttig}} = 0$)

- Voor **vaste stoffen** en **vloeistoffen**: ΔV zeer klein zodat $C_p = C_v$

- Voor **gassen**:

$$\Delta V = \frac{n.R.\Delta T}{P} \text{ zodat } C_p - C_v = \frac{\Delta H - \Delta U}{n.\Delta T} = \frac{P.\Delta V}{n.\Delta T} = \frac{P.n.R.\Delta T}{n.\Delta T.P} = R = 8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol.K}}$$

- C_p en C_v nemen toe wanneer moleculen groter en complexer zijn; toegevoegde warmte wordt beter opgevangen door rotatie en vibratie.

ΔH -berekeningen ($P = \text{cst}$; $w_{\text{nuttig}} = 0$)

2. Verandering in fysische toestand

Voor elke omzetting $v \leftrightarrow vl \leftrightarrow g$ bij $P = \text{cst}$, geldt:

$$q_p = \Delta H$$

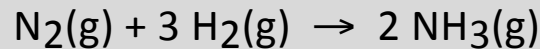
$$q_p = \Delta_{\text{smelt}}H \quad \text{bij smelten}$$

$$q_p = \Delta_{\text{verd}}H \quad \text{bij verdamping}$$

3. Chemische omzettingen bij $P = \text{cst}$

$$\text{Reactiewarmte } q_p = \Delta_r H = \sum H_{\text{reactieproducten}} - \sum H_{\text{uitgangsstoffen}}$$

ΔH -berekeningen ($P = \text{cst}$; $w_{\text{nuttig}} = 0$)



$$T = 550\text{K}; P = P_{\text{omg}} = 1 \text{ bar}; q_p = -1352 \text{ kJ}$$

Dan geldt:

$$\Delta H = q_p = -1352 \text{ kJ}$$

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

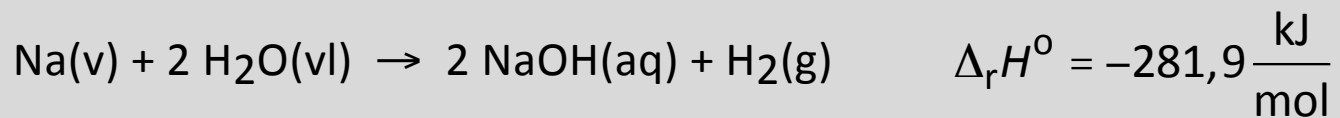
$$P\Delta V = \Delta n \cdot RT = P_{\text{omg}} \cdot \Delta V = -w_{pV} = (-2 \text{ mol})(8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})(550 \text{ K}) = -9,1 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = (-1352 \text{ kJ}) - (-9,1 \text{ kJ}) = -1343 \text{ kJ}$$

Thermodynamische standaardtoestand

- $\Delta U, \Delta H, \dots$: afhankelijk van aantal *mol*, P , T, \dots
- Gestandaardiseerde veranderingen $\Delta U^0, \Delta H^0$
- Alle bestanddelen aanwezig in **standaardtoestand**
- **Energieveranderingen** verschillende processen **vergelijken**

Na(v), Hg(vl), NaCl(v), H₂O(vl), O₂(g) bij 1 bar



met $P = 1 \text{ bar}$, $T = 298,15 \text{ K}$ en $c_{\text{NaOH}} = 1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$

Thermodynamische standaardtoestand

Standaarddruk: 1 bar (in de fysica: $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 0,987 \text{ atm}$)

Standaardtemperatuur: 298,15 K (25 °C)

Standaardhoeveelheid: 1 mol

Standaardconcentratie: $1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ (aq) met eigenschappen van oneindige verdunning (ideale oplossing)

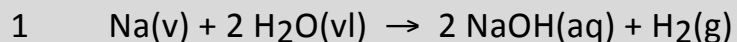
Standaardtoestand v/e element: meest stabiele vorm van dit element bij 1 bar en een gegeven temperatuur, gewoonlijk 298,15 K

Standaardtoestand v/e verbinding (v of vl): de meest stabiele vorm van de verbinding bij 1 bar en een gegeven temperatuur, gewoonlijk 298,15 K

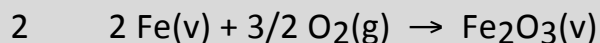
Standaardtoestand v/e gas: toestand bij 1 bar

Spontane processen en entropie

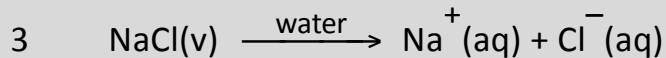
- **Spontaan proces:** gaat vanzelf door in welbepaalde richting (zonder invloed vanuit omgeving)
- Voorbeeld:
 - Water stroomt van hoger → lager gelegen plaats
 - Chemische reactie (spontaan) → evenwicht
 - Warmtetransfer van warm → koud
- Elk spontaan proces: **arbeid leveren**
- **Spontane processen zijn irreversibel**
- **Snel of traag**
- **Exo- of endotherm**



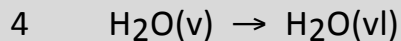
spontaan, snel, $\Delta_r H^\circ = -282 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$



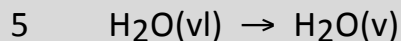
spontaan, traag, $\Delta_r H^\circ = -826 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$



spontaan, snel, $\Delta_{\text{opl}} H^\circ = 3,9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$



spontaan bij 20°C, $\Delta_{\text{smelt}} H^\circ = 6,02 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$



spontaan bij -15°C, $\Delta_{\text{stol}} H^\circ = -6,02 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

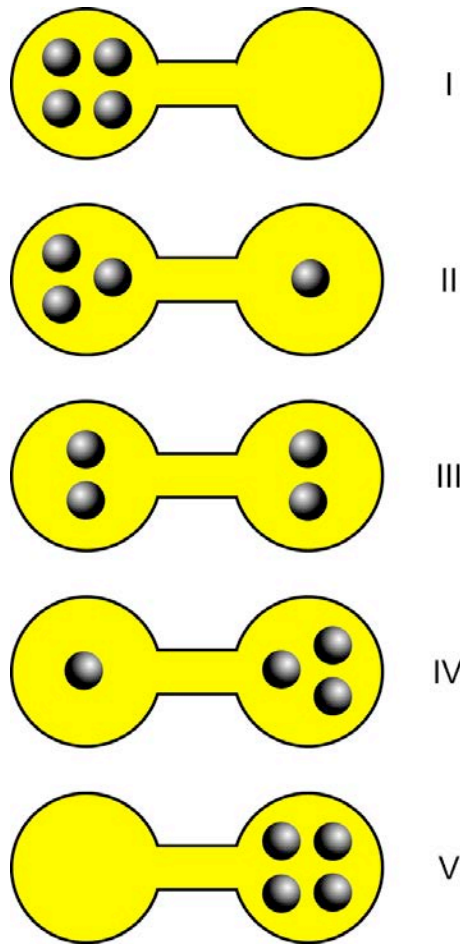
1) Wanorde ↑

2) Wanorde ↓

3) Wanorde ↑

4) Wanorde ↑

5) Wanorde ↓



macroschikkingen

Macroschikking	Microtoestanden	W
I		1
II		4
III		6

microschikkingen (W)

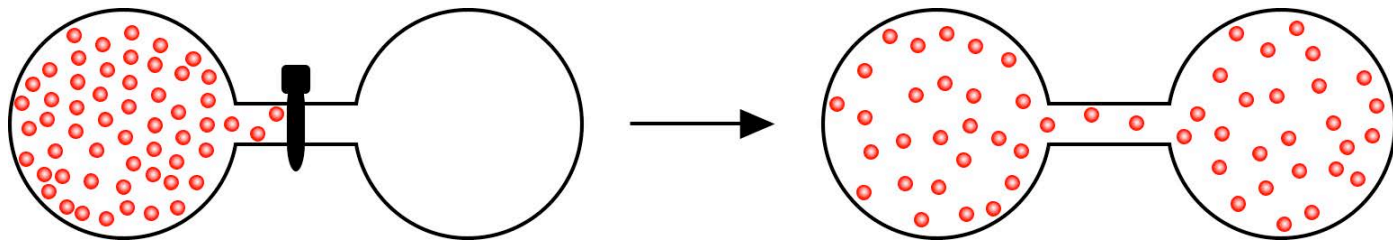
Spontane processen en entropie

- **Meest waarschijnlijke macroschikking = diegene met grootste aantal microschikkingen**
→ vertoont meest uniforme verdeling
- **Statistiek:** macroschikking met **meest uniforme verdeling** neem sterk toe (ten opzichte van andere macroschikkingen) naarmate aantal moleculen toeneemt
- # microschikkingen W van n elementen (met $n/2$ elementen in elk deel vat):

$$W = \frac{n!}{\left(\frac{n}{2}\right)! \left(\frac{n}{2}\right)!}$$

Spontane processen en entropie

- Waarschijnlijkheidsprincipe verklaart homogene verdeling gas in gegeven ruimte of spontane expansie gas naar geëvacueerde ruimte



- **Entropie (S)**: maat voor wanorde in systeem (of omgeving)
= toestandsfunctie

$$\Delta S = S_B - S_A$$

Spontane processen en entropie

- Ludwig Boltzmann
- Entropie (S) staat in relatie tot # microschielingen (W) voor bepaalde macroschieling van een systeem

$$S = k_B \cdot \ln W$$

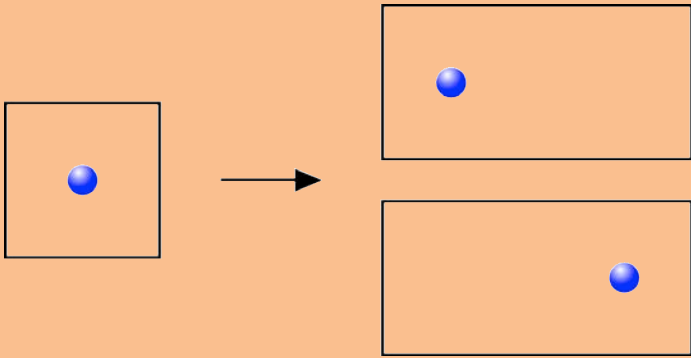
$$k_B = \text{de Boltzmann-constante} = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}} = \frac{R}{N_A}$$



Toepassing 13.2

Isotherme expansie van een ideaal gas tussen V_1 en $V_2 = 2 V_1$.

Voor 1 molecule verdubbelt hierdoor het aantal inneembare posities zodat $W_2 = 2 W_1$.



$$\Delta S = k_B \cdot \ln \frac{W_2}{W_1} = k_B \cdot \ln 2$$

Voor N_A moleculen (1 mol gas)

$$\Delta S = N_A \cdot k_B \cdot \ln 2 = R \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$k_B = R/N_A$$

(13.20)

Anderzijds is voor deze expansie $\Delta U = \Delta U_{\text{kin}} + \Delta U_{\text{pot}} = q + w = 0$ aangezien $\Delta U_{\text{kin}} = 0$ ($T = \text{cte}$) en $\Delta U_{\text{pot}} = 0$ (ideaal gas, geen onderlinge aantrekkingskrachten): dus $q = -w$

Gebeurt de expansie reversibel, dan geldt voor 1 mol gas (zie § 13.4):

$$q_{\text{rev}} = -w_{\text{rev}} = RT \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (13.21)$$

Combinatie van vergelijkingen 13.20 en 13.21 levert:

$$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T} \quad (13.22)$$

- Legt verband tussen verandering in ΔS en warmte (meetbaar)
- ΔS kan berekend worden uit **warmtetransfer** q_{rev} wanneer proces **reversibel** verloopt

2de hoofdwet thermodynamica

Bij elk irreversibel proces is er een toename van de entropie van het universum.

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

- $\Delta S_{\text{univ}} > 0$: **irreversibel** proces; proces spontaan in bepaalde richting
- $\Delta S_{\text{univ}} < 0$: proces niet spontaan in bepaalde richting; proces **WEL SPONTAAN** in **OMGEKEERDE** richting
- $\Delta S_{\text{univ}} = 0$: **dynamisch evenwicht**; infinitesimale verandering variabele stuurt proces in bepaalde richting (via reversibel proces)

ΔS en fysische veranderingen systeem

1. ΔS bij temperatuursverandering:

- $T_1 \rightarrow T_2$
- Voor elke infinitesimale dT-stap:

$$dS = \frac{dq_{\text{rev}}}{T} \quad \Delta S_{T_1 \rightarrow T_2} = \int_{T_1}^{T_2} dS = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dq_{\text{rev}}}{T}$$

- Voor elke infinitesimale warmte-opname dq_{rev} ($P = \text{cst}$):

$$dq_{\text{rev}} = n \cdot C_p \cdot dT \text{ voor } n \text{ mol stof}$$

$$\Delta S_{T_1 \rightarrow T_2} = \int_{T_1}^{T_2} n \cdot C_p \cdot \frac{dT}{T} = n \cdot C_p \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} \quad \Delta S_{T_1 \rightarrow T_2} = \int_{T_1}^{T_2} n \cdot C_v \cdot \frac{dT}{T} = n \cdot C_v \cdot \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$P = \text{cst}$

$V = \text{cst}$

ΔS en fysische veranderingen systeem

2. ΔS bij verandering aggregatietoestand:

- Voorbeeld: water_(vl) 100 °C \rightarrow water_(g) 100 °C
($P_{\text{omg}} = 1 \text{ bar}$; $T_{\text{omg}} = 100 \text{ °C}$)

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

$q_{\text{rev}} = \Delta H$ aangezien $P = P_{\text{omg}} = \text{constant}$ en $w_{\text{nuttig}} = 0$.

Bij verdamping:
$$\Delta_{\text{verd}} S = \frac{q_{\text{verd}}}{T_{\text{kp}}} = \frac{\Delta_{\text{verd}} H}{T_{\text{kp}}}$$

Bij smelten:
$$\Delta_{\text{smelt}} S = \frac{q_{\text{smelt}}}{T_{\text{smp}}} = \frac{\Delta_{\text{smelt}} H}{T_{\text{smp}}}$$

ΔS en fysische veranderingen systeem

1 mol H_2O bij $P = 1$ bar; $\Delta_{\text{smelt}}H = 6,02 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ en $\Delta_{\text{verd}}H = 40,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$.

$$\Delta_{\text{smelt}}S = \frac{\Delta_{\text{smelt}}H}{273 \text{ K}} = 22,1 \frac{\text{J}}{\text{mol.K}}$$

$$\Delta_{\text{verd}}S = \frac{\Delta_{\text{verd}}H}{373 \text{ K}} = 109,1 \frac{\text{J}}{\text{mol.K}}$$

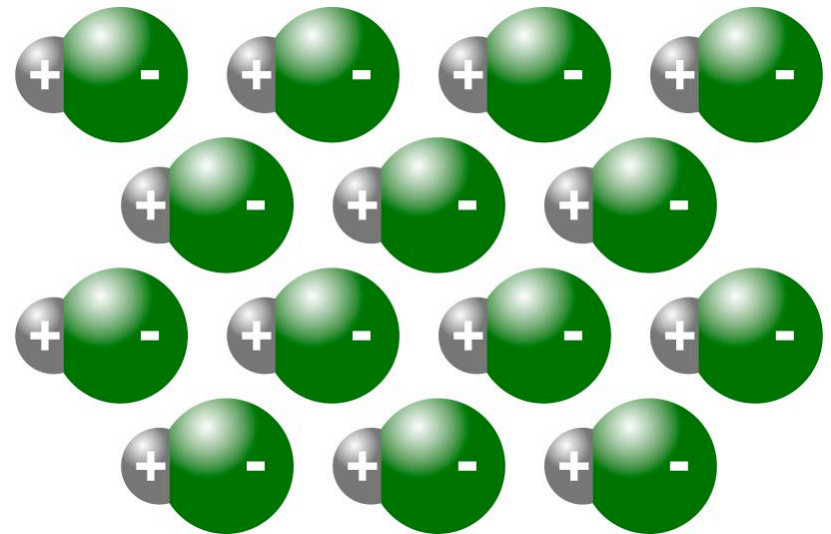
- $\Delta_{\text{verd}}S > \Delta_{\text{smelt}}S$
- Meeste vloeistoffen (zonder sterke H-bruggen:
 $\Delta_{\text{verd}}S$ gemiddeld = $88 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (regel van Trouton)

3de hoofdwet thermodynamica

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

- **Perfect kristal:** 1 macrosituatie
- 1 mogelijke microschiikking (perfecte ordening)

$$S = k_B \cdot \ln W = k_B \cdot \ln 1 = 0$$



- Absolute S van stof berekenen!

3de hoofdwet thermodynamica

Berekening van S° voor een stof die een vloeistof is bij 25°C en 1 bar en smelt bij T_{smp} .

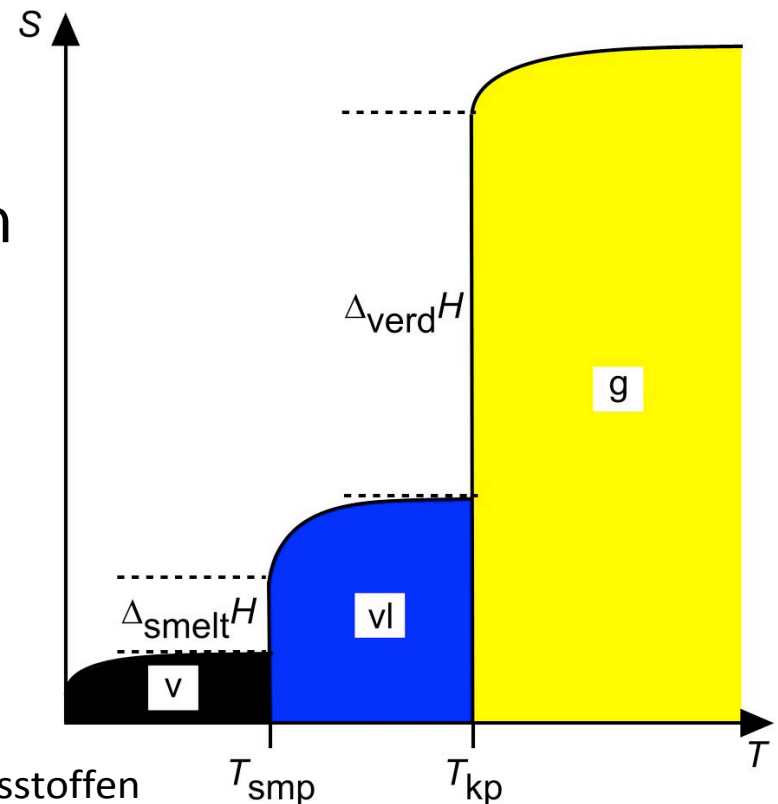
$$S^\circ = 0 + \int_{0\text{K}}^{T_{\text{smp}}} C_{p_v} \cdot \frac{dT}{T} + \frac{\Delta_{\text{smelt}}H}{T_{\text{smp}}} + \int_{T_{\text{smp}}}^{298\text{K}} C_{p_{vl}} \cdot \frac{dT}{T}$$

3de hoofdwet thermodynamica

- **S = toestandsfunctie**
- **ΔS**: enkel afhankelijk van begin en eindtoestand

S: extensieve grootheid!
(v_i = aantal mol)

$$\Delta_r S^0 = \left(\sum_i v_i S^0 \right)_{\text{reactieproducten}} - \left(\sum_i v_i S^0 \right)_{\text{uitgangsstoffen}}$$



Interpretatie S^0 en ΔS^0

- S^0 neemt toe met **massa** en **complexiteit** verbinding (binnen zelfde aggregatietoestand)

	F ₂ (g)	Cl ₂ (g)	Br ₂ (g)	I ₂ (g)
$S^0 \left(\frac{\text{J}}{\text{mol.K}} \right)$	203	223	245	260

	CH ₄ (g)	C ₂ H ₆ (g)	C ₃ H ₈ (g)	C ₄ H ₁₀ (g)
$S^0 \left(\frac{\text{J}}{\text{mol.K}} \right)$	186	230	270	310

Interpretatie S^0 en ΔS^0

- Allotrope vormen; laagste S^0 -waarde voor vorm met sterkst gelokaliseerde bindingen

	C(diamant)	C(graafiet)
$S^0 \left(\frac{\text{J}}{\text{mol.K}} \right)$	186	230

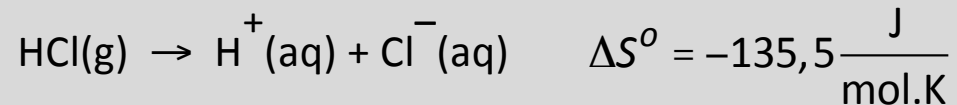
- (vl) \rightarrow (g): $\Delta S^0 > 0$

$$\Delta S^0 \approx 100 \text{ J/mol K}^{-1}$$

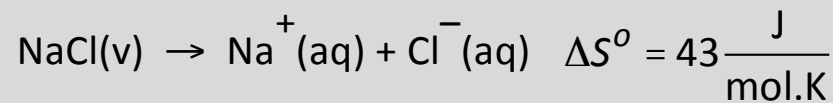
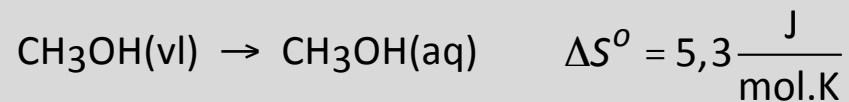
	Na(v)	Br ₂ (vl)	I ₂ (v)	H ₂ O(vl)
$S^0_{\text{v of vl}} \left(\frac{\text{J}}{\text{mol.K}} \right)$	51,0	152,5	117,0	69,9
$S^0_{\text{g}} \left(\frac{\text{J}}{\text{mol.K}} \right)$	153,6	245,4	260,6	188,7

Interpretatie S^0 en ΔS^0

- $\Delta S^0 < 0$ voor oplossen gas in solvent

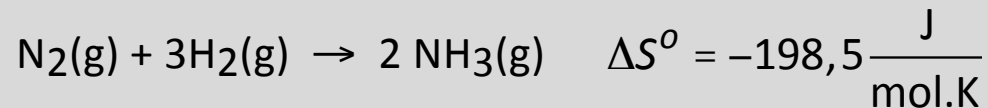


- $\Delta S^0 > 0$ voor oplossen vaste stof/vloeistof in solvent



Interpretatie S^0 en ΔS^0

- $\Delta S^0 > 0$ (of < 0) bij toename (of afname) # mol gas



Entropieveranderingen in de omgeving

- Exotherm proces:

$$q < 0 \qquad q_{\text{omg}} > 0 \qquad \Delta S_{\text{omg}} > 0$$

- \rightarrow # microsituaties deeltjes omgeving neemt toe

- Endotherm proces:

$$q > 0 \qquad q_{\text{omg}} < 0 \qquad \Delta S_{\text{omg}} < 0$$

- \rightarrow # microsituaties deeltjes omgeving neemt af

- **Transfer warmte naar omgeving heeft relatief minder effect naarmate T_{omg} hoger is:**

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

Gibbs vrije energie G

- Via ΔS en ΔS_{omg} : spontaneïteit proces voorspellen
- Eén criterium om spontaneïteit reactie te voorspellen:
- **Gibbs vrije energie G**

$$G = H - T.S$$

- Proces bij $T = \text{cst}$:

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

(13.26)

ΔG en spontaneïteit



- $q_{p,\text{irr}}$ van 'syst' \rightarrow 'omg' ($P = \text{cst}$; $T = \text{cst}$; $w_{\text{nuttig}} = 0$)
- Warmtecapaciteit 'omg' veel groter dan 'syst', waardoor warmteopname door 'omg' in infinitesimale stappen gebeurt (reversibel)

$$q_{p,\text{omg,rev}} = -q_{p,\text{irr}} = -\Delta H$$

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

$$= \Delta S + \frac{q_{p,\text{omg,rev}}}{T_{\text{omg}}}$$

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

$$T_{\text{omg}} = T$$

ΔG en spontaneïteit

- Beide leden vergelijking vermenigvuldigen met T

$$T \cdot \Delta S_{\text{univ}} = T \cdot \Delta S - \Delta H$$

$$T \cdot \Delta S_{\text{univ}} = -\Delta G \text{ of } \Delta G = -T \cdot \Delta S_{\text{univ}}$$

- 2de hoofdwet: $T \cdot \Delta S_{\text{univ}} > 0$ voor spontaan proces
- **Spontaan proces: $\Delta G < 0$**
- **Niet-spontaan proces: $\Delta G > 0$ (of spontaan in omgekeerde richting)**
- **Dynamisch evenwicht: $\Delta G = 0$**

Factoren spontaneïteit

- Spontaneïteit proces bepaald door ΔG
- Rekening houden met T , ΔH , ΔS
- Om grootte en teken ΔH , ΔS te bepalen/
interpreteren moet er rekening gehouden worden
met **volgende factoren**:
 1. de aard van de reactiecomponenten (elementen, verbindingen, hun complexiteit)
 2. hun aggregatietoestand en eventuele verandering tijdens het proces
 3. de verandering van het aantal mol gas.

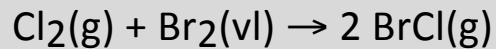
Factoren spontaneïteit

- Voorbeelden (standaardcondities):

	Reactie	$\Delta_r H^o \left(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right)$	$\Delta_r S^o \left(\frac{\text{kJ}}{\text{mol.K}} \right)$	$\Delta_r G^o \left(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right)$
a	$\text{H}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{vl}) \rightarrow 2 \text{HBr}(\text{g})$	- 72	0,11	- 105
b	$\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{vl}) \rightarrow 2 \text{BrCl}(\text{g})$	29	0,10	- 0,8
c	$2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{vl})$	- 572	- 0,33	- 474
d	$2 \text{HgO}(\text{v}) \rightarrow 2 \text{Hg}(\text{vl}) + \text{O}_2(\text{g})$	91	0,11	58

Factoren spontaneïteit

- Waarde van T kan ΔG beïnvloeden:



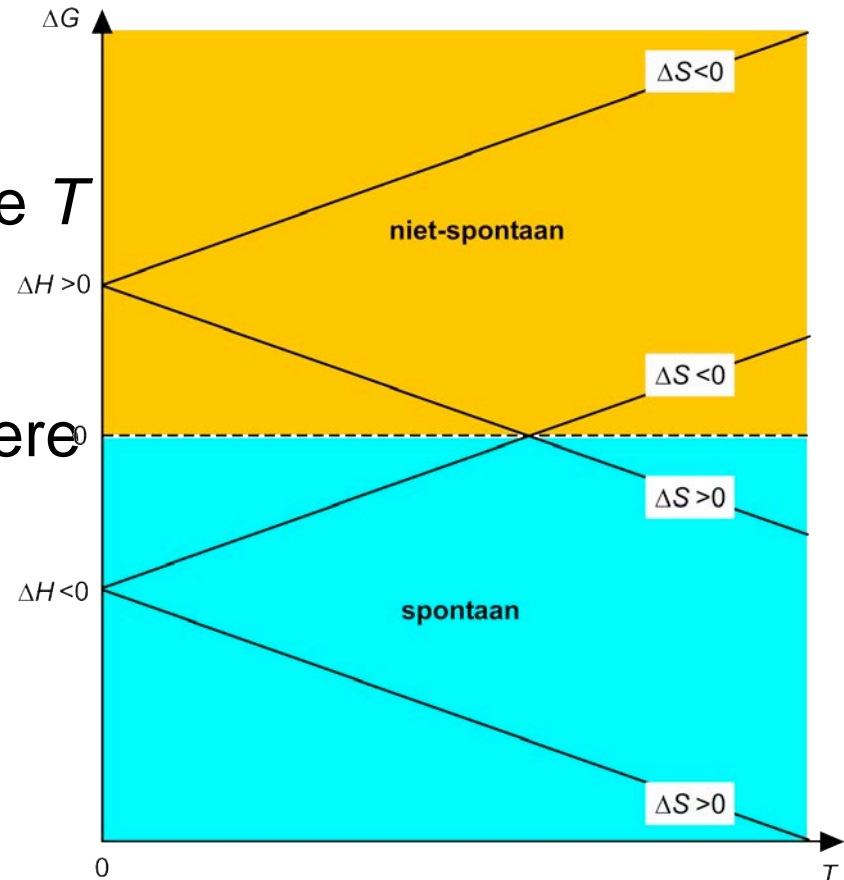
$$T = 298 \text{ K} \quad \Delta_r G^0 = 29 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 298 \text{ K} \times 0,10 \frac{\text{kJ}}{\text{mol.K}} = -0,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} : \text{spontaan}$$

$$T = 263 \text{ K} \quad \Delta_r G_{263\text{K}}^0 = 29 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 263 \text{ K} \times 0,10 \frac{\text{kJ}}{\text{mol.K}} = +2,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} : \text{niet-spontaan}$$

- Notatie: $\Delta_r G_T^0$: standaardcondities, maar met $T \neq 298 \text{ K}$

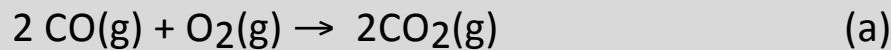
Factoren spontaneïteit

- **Spontaan** bij elke T
 $\Delta H < 0$; $\Delta S > 0$
- **Niet-spontaan** bij elke T
 $\Delta H > 0$; $\Delta S < 0$
- **T bepalend** voor andere gevallen
- $\Delta G_T = 0$ (bij T_{ev})

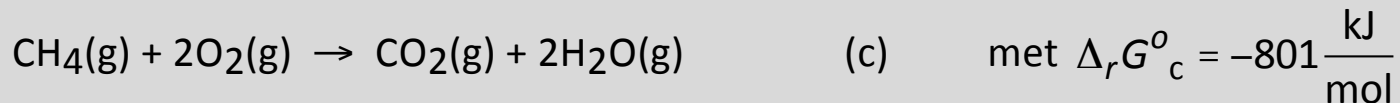
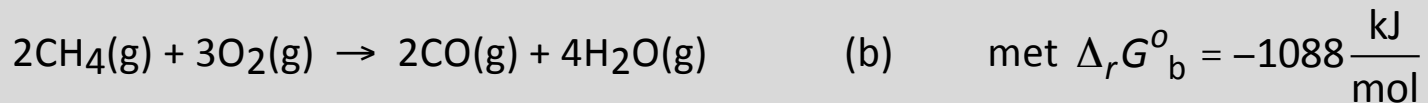


Combinatie reacties: $\Delta_r G^0$ en $\Delta_f G^0$

- Reacties = combinatie van deelreacties:
 $\Delta_r G^0$ berekenen indien $\Delta_r G^0$ deelreacties gekend



Bereken $\Delta_r G^0_a$ indien gegeven is:

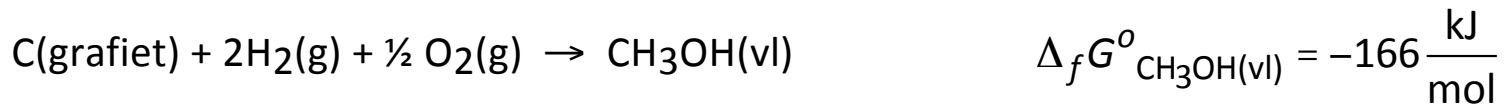
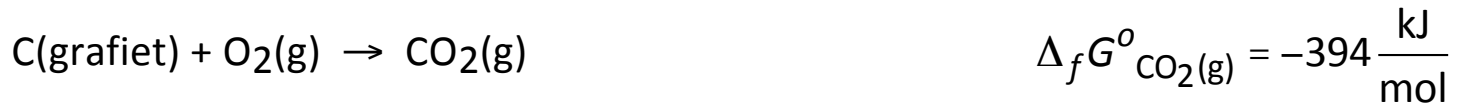


Reactie (a) = 2 x reactie (c) - reactie (b) zodat

$$\Delta_r G^0_a = 2\Delta_r G^0_c - \Delta_r G^0_b = 2\left(-801 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) - \left(-1088 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) = -514 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Combinatie reacties: $\Delta_r G^0$ en $\Delta_f G^0$

- $\Delta_f G^0 = \Delta_r G^0$ voor vorming 1 mol verbinding uitgaande van elementaire verbindingen onder standaardcondities

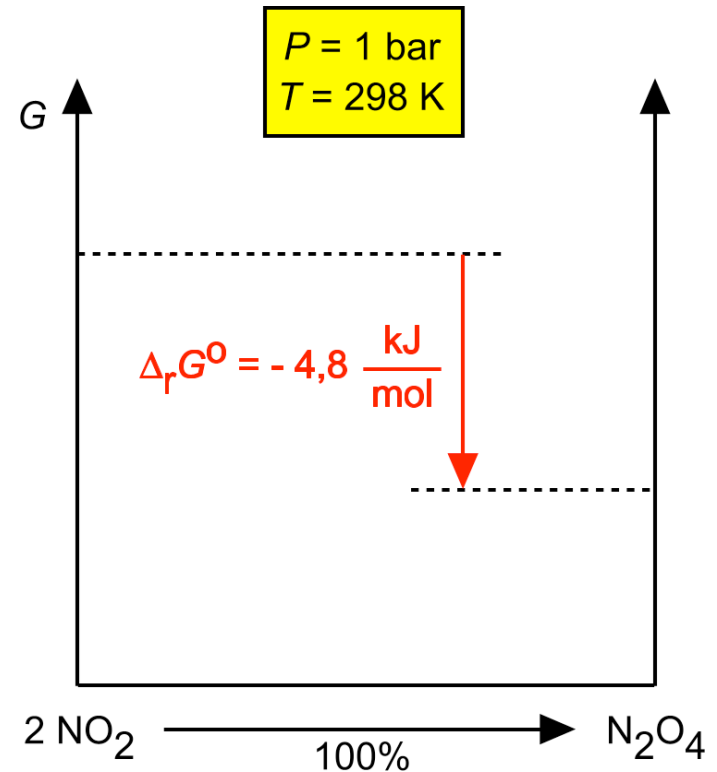


- $\Delta_f G^0$ element = 0

$$\Delta_r G^0 = \left(\sum_i \nu_i \Delta_f G^0 \right)_{\text{reactieproducten}} - \left(\sum_i \nu_i \Delta_f G^0 \right)_{\text{uitgangsstoffen}}$$

ΔG in functie van P en concentratie

- Voorbeeld:
 $2 \text{NO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$
- Reactie: **dynamisch ev.!**
- Totale $P = \text{cst}$



ΔG in functie van P en concentratie

- Verandering G verklaren vanuit drukafhankelijkheid van G
- Isotherme expansie 1 mol ideaal gas ($V_1 \rightarrow V_2$):

$$\Delta S = R \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$$

- V gas omgekeerd evenredig met P ($T = \text{cst}$):

$$\Delta S = R \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} = -R \cdot \ln \frac{P_2}{P_1}$$

- Stel $P_1 = P^0$; $P_2 = P$; $S_1 = S^0$; $S_2 = S$

$$\Delta S = S - S^0 = -R \cdot \ln \frac{P}{P^0} = -R \cdot \ln \frac{P}{1 \text{ bar}}$$

ΔG in functie van P en concentratie

- Uitdrukking entropie **1 mol ideaal gas** in functie van P :

$$S = S^0 - R \cdot \ln \frac{P}{1 \text{ bar}}$$

- Analooq voor **1 mol component in ideale oplossing**:

$$S = S^0 - R \cdot \ln \frac{c}{1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}$$

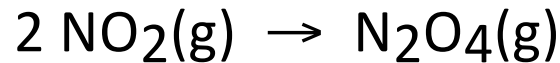
- Algemeen:

$$S = S^0 - R \cdot \ln a$$

met α = **activiteit** component

ΔG in functie van P en concentratie

- Voorbeeld:



$$\Delta S = S_{\text{N}_2\text{O}_4} - 2S_{\text{NO}_2}$$

$$S_{\text{N}_2\text{O}_4} = S_{\text{N}_2\text{O}_4}^{\circ} - R \ln P_{\text{N}_2\text{O}_4} \text{ en } S_{\text{NO}_2} = S_{\text{NO}_2}^{\circ} - R \ln P_{\text{NO}_2}$$

$$\Delta S = S_{\text{N}_2\text{O}_4}^{\circ} - R \ln P_{\text{N}_2\text{O}_4} - 2S_{\text{NO}_2}^{\circ} + 2R \ln P_{\text{NO}_2}$$

$$\Delta S^{\circ} = S_{\text{N}_2\text{O}_4}^{\circ} - 2S_{\text{NO}_2}^{\circ}$$

$$\Delta S = \Delta S^{\circ} - R \ln P_{\text{N}_2\text{O}_4} + 2R \ln P_{\text{NO}_2} \text{ of } \Delta S = \Delta S^{\circ} - R \ln \left(\frac{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}{P_{\text{NO}_2}^2} \right)_{\lambda}$$

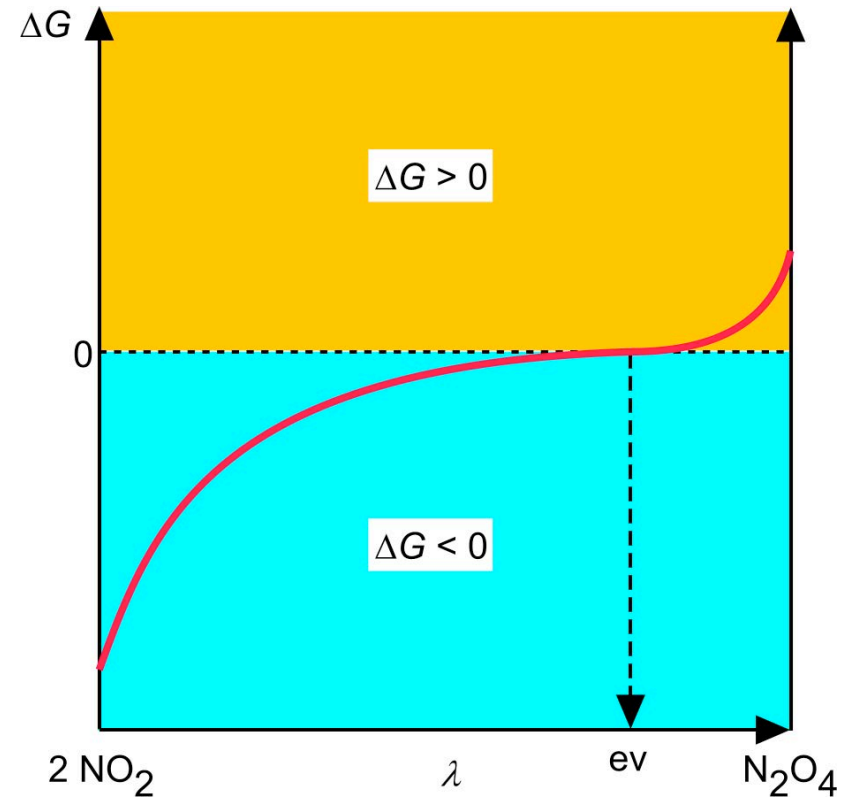
G en evenwicht

$$\Delta G = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} + RT \ln \left(\frac{P_{N_2O_4}}{P_{NO_2}^2} \right)_{\lambda}$$

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \left(\frac{P_{N_2O_4}}{P_{NO_2}^2} \right)_{\lambda}$$

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln Q_{\lambda}$$

met Q = reactiequotiënt



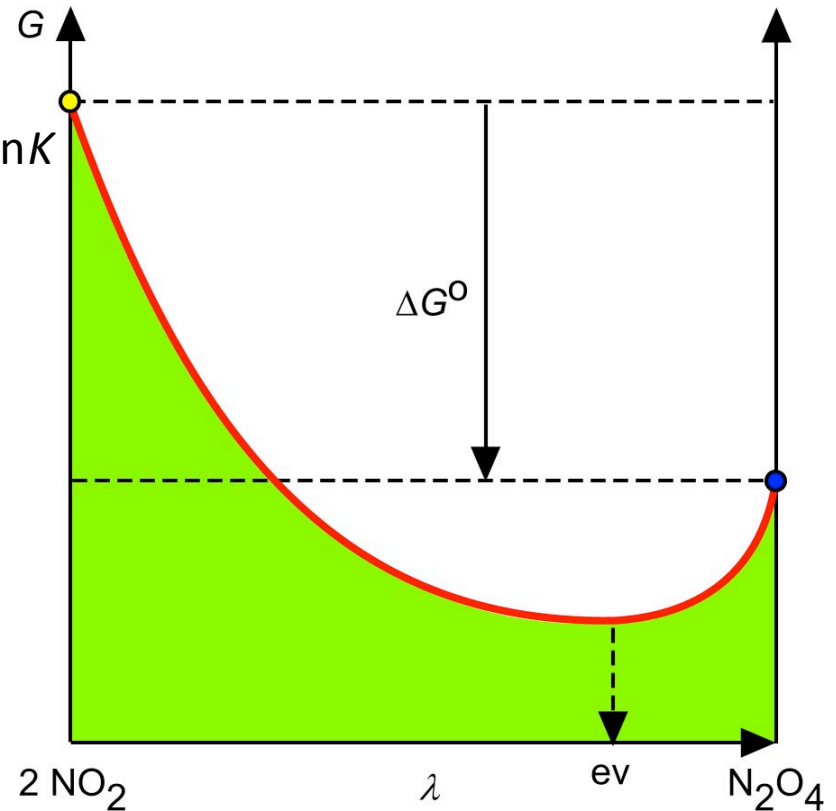
G en evenwicht

Als $\Delta G = 0$ dan is $Q_x = Q_{\text{evenwicht}} = K$

$$0 = \Delta G^0 + RT \ln Q_{\text{evenwicht}} = \Delta G^0 + RT \ln K$$

$$-\Delta G^0 = RT \ln K$$

Uit $\Delta G^0 \rightarrow K$ berekenen:



G en evenwicht

Algemeen: $aA + bB \rightarrow cC + dD$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \left(\frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \right)_\lambda$$

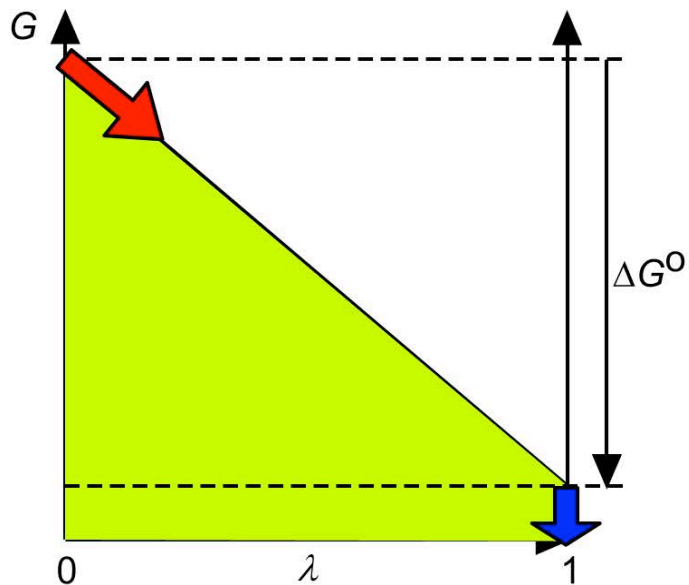
$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q_\lambda \quad \text{met} \quad Q_\lambda = \left(\frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \right)_\lambda$$

$\Delta_r G$ = de **affiniteit** van de reactie om de evenwichtstoestand te bereiken

$\Delta_r G^\circ$ = de **standaardaffiniteit** van de reactie om voor 100% door te gaan van links naar rechts

$RT \ln Q_\lambda$ = de **restaffiniteit** bij de omstandigheden afwijkend van de standaardcondities

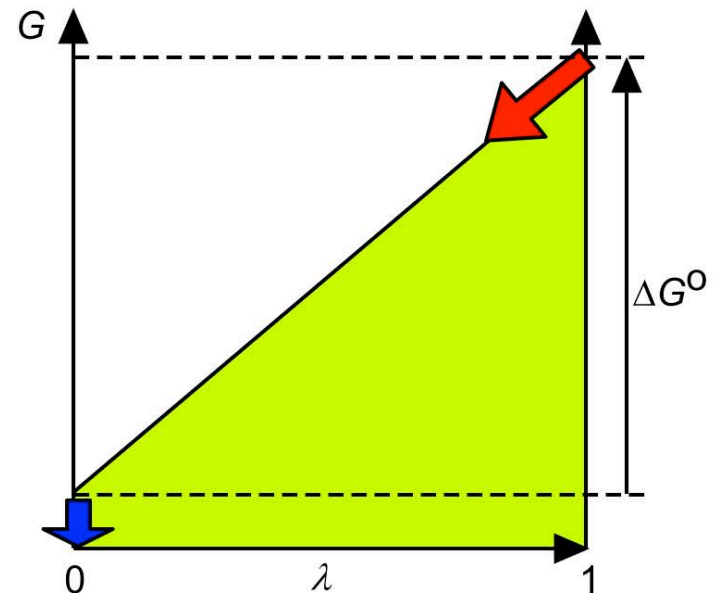
G en evenwicht



$$\Delta G^0 \ll 0$$

$$K \gg 1$$

aflopend naar rechts

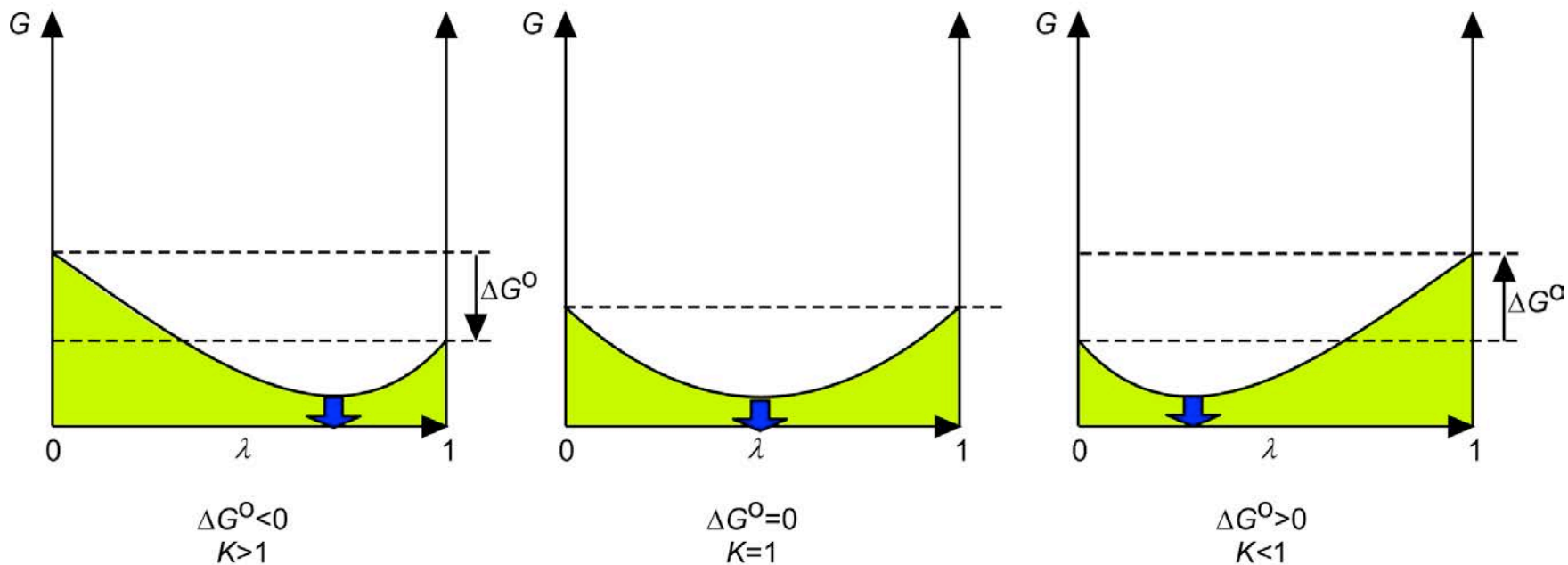


$$\Delta G^0 \gg 0$$

$$K \ll 1$$

aflopend naar links

G en evenwicht



leidend tot merkbaar evenwicht

Temperatuursafhankelijkheid K

- Le Châtelier: kwalitatief
- Combinatie $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ en $-\Delta G^0 = RT \ln K$: kwantitatief verband tussen G en K

$$-RT \ln K = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0$$

$$\ln K = - \frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad y = ax + b$$

- Van 't Hoff vergelijking:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = - \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Nuttige arbeid chemisch proces

- Nuttige arbeid = niet-PV arbeid
 - Elektrische arbeid
 - Mechanische arbeid
 - Chemische arbeid

$$\text{Arbeid } w = w_{\text{nuttig}} + w_{PV}$$

$$\Delta U = q + w$$

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

$$\Delta U = q_p + w_{\text{nuttig}} - P\Delta V \quad \text{als } P = \text{constant}$$

Nuttige arbeid chemisch proces

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

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

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

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

$$\Delta G = q_p + w_{\text{nuttig}} - T\Delta S$$

Nuttige arbeid chemisch proces

Voor een reversibel proces geldt: $w_{\text{nuttig}}^{\text{rev}} = w_{\text{nuttig}}^{\text{max}}$ en $q_p = q_p^{\text{rev}}$ zodat

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

Aangezien $\Delta S = \frac{q_p^{\text{rev}}}{T}$ wordt dit

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

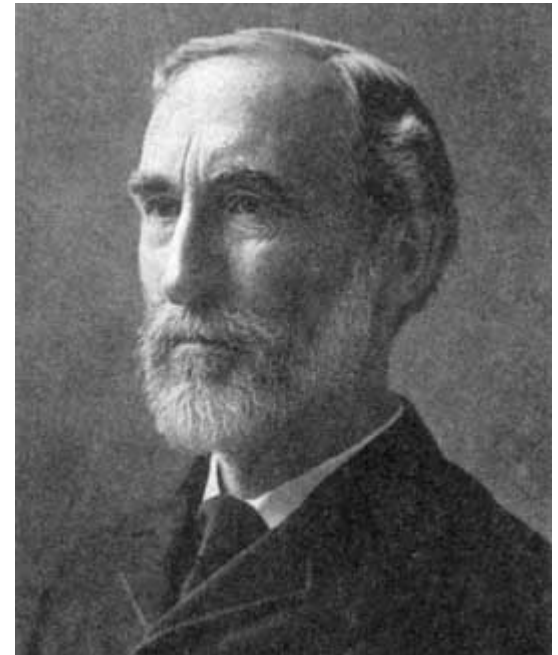
$$\Delta G = w_{\text{nuttig}}^{\text{max}}$$

Gibbs vrije E: E die systeem vrij kan omzetten in nuttige arbeid (wanneer mogelijke realisatie arbeid)

De betrekking van Gibbs-Helmholtz

$$\Delta G_{(sys)} = \Delta H_{(sys)} - T\Delta S_{(sys)}$$

Een proces is spontaan
indien $\Delta G < 0$



Josiah Willard Gibbs (1839-1903)
Prof. wiskundige fysica (Yale)

Oefening

Bij welke T is de verdamping van vloeibaar broom spontaan bij 1 atm? (normaal kpt?)



$$\Delta H^\circ = 31,0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\circ = 93,0 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

(We nemen steeds aan dat ΔS en ΔH onafhankelijk zijn van de temperatuur en we dus ΔS° en ΔH° mogen gebruiken)

Oplossing

Antwoord: alle temperaturen waarbij ΔG° negatief is.

Vanaf T hoger dan deze waarbij:

$$\Delta G^\circ = 0 = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

of

$$T = 333 \text{ K}$$

a. $T > 333\text{K}$: verdamping spontaan

- verdampingsreactie wordt gedreven door de winst aan positionele entropie.

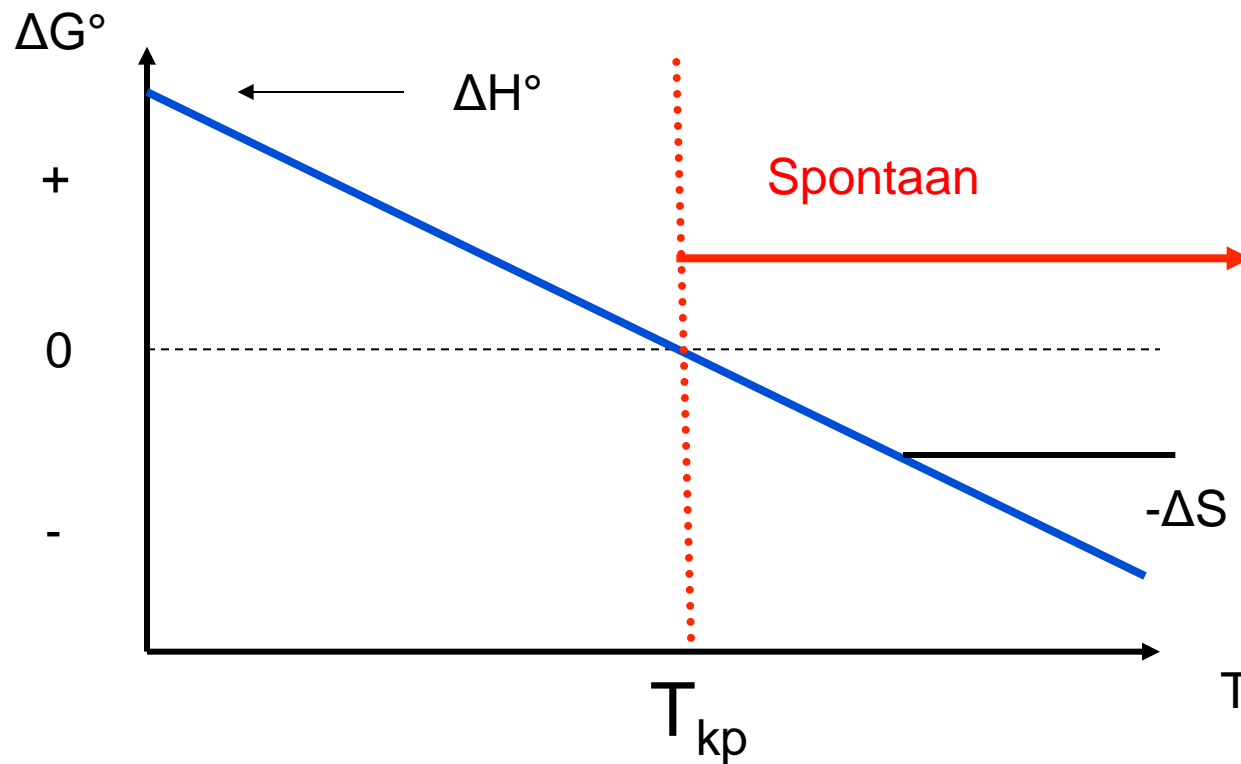
b. $T < 333\text{K}$: condensatie spontaan

- gedreven door de exothermiciteit ($\Delta H_{\text{condens}} = - \Delta H_{\text{verdamp}}$) van de reactie.

c. normaal kookpunt van $\text{Br}_2(\text{vl})$ is 333K

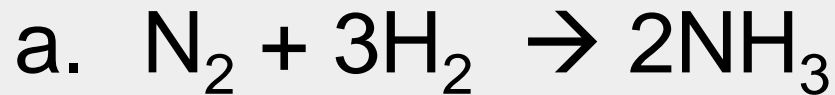
$$T_{\text{kpt}} = 333 - 273 = 60^\circ\text{C}.$$

Grafische voorstelling



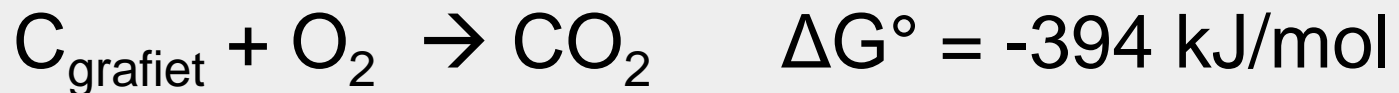
Voorspellen van het teken van ΔS

Is ΔS voor volgende reacties + of - ?



Oefening

Gegeven:



Bereken:



Oplossing



Dit is dus een SPONTAAN proces, dat echter oneindig traag doorgaat!
(gelukkig maar).

Diamant is THERMODYNAMISCH ONSTABIEL, maar KINETISCH
stabiel (in kinetica gebruikt men bij voorkeur de term: « INERT »)