

Hoofdstuk 2: Thermochemie	2
1. Inleidende begrippen	2
2. Inwendige energie	2
3. Enthalpie, reactie-energie	4
4. Toestandsgrootheden	6
5. Standaardvormingsenthalpie	6
6. Reactie-enthalpie	7
7. Entropie – Gips vrije energie	8

2014008	LEERPLANDOELSTELLINGEN De leerlingen kunnen	LEERINHOUDEN
W6	17 de energieomzettingen bij een chemische reactie in verband brengen met de wet van behoud van energie.	Inwendige energie en enthalpie, enthalpieverandering, De wet van behoud van energie Exo- en endo-energetisch
W6	18 het begrip reactie-enthalpie omschrijven en verschillende soorten reactie-enthalpie onderscheiden.	Reactie-enthalpie, neutralisatie enthalpie, verbrandingsenthalpie
W1-W5	19 experimenteel een reactie-enthalpie bepalen.	Leerlingenpracticum

## Hoofdstuk 2: Thermochemie

Thermochemie is de studie van chemische energie en de wetten waaraan ze onderworpen is.

### 1. Inleidende begrippen

Elk chemisch proces speelt zich af op een bepaalde plaats, dit is 'het systeem', een begrensd gedeelte van het heelal. Alles wat niet tot het systeem behoort, vormt de omgeving. We onderscheiden volgende systemen:

een open systeem: een systeem dat materie en energie kan uitwisselen met de omgeving;

een gesloten systeem: een systeem dat enkel energie kan uitwisselen met de omgeving;

een geïsoleerd systeem: een systeem dat noch energie, noch materie kan uitwisselen met de omgeving.

Een systeem bevindt zich altijd in een welbepaalde toestand: het bevat een welbepaald aantal mol van stoffen, bij een welbepaalde temperatuur, druk en aggregatietoestanden). Deze toestand kan veranderen onder invloed van chemische (het aantal mol) en fysische processen (temperatuur, druk).

### 2. Inwendige energie

Volgens de eerste hoofdwet van de thermodynamica kan energie noch geschapen noch vernietigd worden (wet van behoud van energie). Energie kan wel worden omgezet van een vorm in een andere. Rekening houdend met het feit dat massa in energie kan worden omgezet, blijft de som van massa en energie in een geïsoleerd systeem constant ( $E=mc^2$ ).

Bij elke chemische reactie wordt energie uitgewisseld. Deze energie moet dus al op voorhand in de materie aanwezig zijn, dit is de inwendige energie ( $U$ ). De eenheid is Joule

De inwendige energie is de totale energie aanwezig in een stof, en is aanwezig op verschillende niveaus:

atomair

- kinetische en potentiële energie van elektronen
- sterke binding tussen protonen en neutronen

moleculair

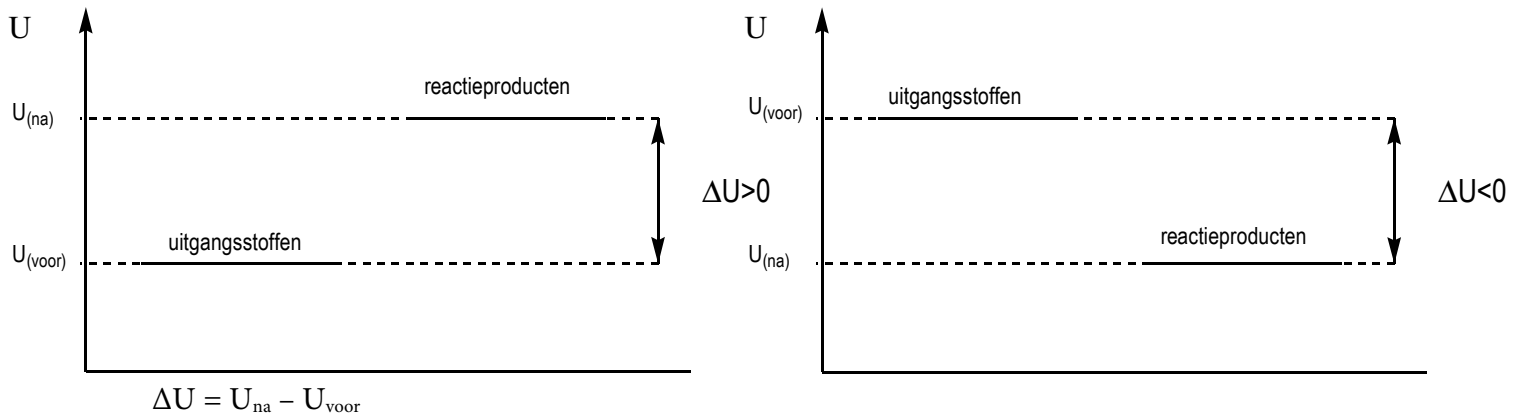
- de bindingsenergie (energie nodig om één mol van een chemische binding te verbreken), hangt af van de aard van de binding (enkelvoudige binding is bijvoorbeeld minder sterk dan een meervoudige)
- energie van beweging van moleculen: beweging van moleculen verschilt naargelang de aggregatietoestand, we kunnen translatie-(vrije beweging), rotatie- en vibratie-energie als vormen van kinetische energie onderscheiden

intermoleculair

- krachten tussen moleculen: gravitatie-, coulombkrachten, waterstofbruggen, etc...

De som van al deze energieën vormt de energie-inhoud of inwendige energie.

Zowel uitgangsstoffen als reactieproducten hebben een inwendige energie  $U$ . De absolute waarde van de inwendige energie is niet gekend. Bij chemische reacties worden nieuwe verbindingen gevormd, wat gepaard kan gaan met energieveranderingen. Het verschil in inwendige energie tussen reactieproducten en reagentia (uitgangsstoffen) is wel meetbaar, dit is de reactie-energie  $\Delta U$ , uitgedrukt in Joule (J). De verandering van inwendige energie situeert zich hier vooral op moleculair niveau, en is gevolg van het verbreken van bestaande bindingen (wat steeds energie kost) en het vormen van nieuwe bindingen (waarbij energie vrijkomt). Aan de energie van de atomen zelf wordt bij chemische reacties niet geraakt.



Als  $\Delta U < 0$  komt energie vrij (meer energie vrij bij vorming nieuwe bindingen dan energie nodig voor verbreken van bestaande verbindingen), de reactie is exo-energetisch, als  $\Delta U > 0$  werd energie aan het systeem toegevoegd, de reactie is endo-energetisch. Ingeval  $\Delta U = 0$  spreken we van een adiabatisch proces. De energie wordt uitgewisseld met de omgeving.

Deze energie kan op verschillende manieren met de omgeving worden uitgewisseld:

- onder de vorm van elektriciteit;
- onder de vorm van stralingsenergie;
- onder de vorm van warmte tussen het systeem en de omgeving (thermische energie);
- een systeem kan arbeid ontvangen of leveren aan de omgeving (indien arbeid wordt uitgeoefend, wordt de energie opgestapeld als inwendige energie, een gas wordt zo onder druk een vloeistof).

Hier beschouwen we verder enkel reacties waarbij arbeid en/of warmte geleverd/ontvangen wordt.

De verandering van inwendige energie is dus de som van de uitgewisselde warmte (de reactiewarmte) en de arbeid.

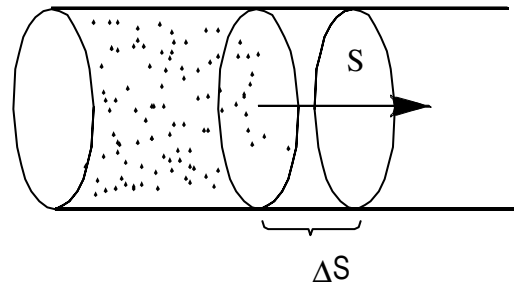
$$\Delta U = Q - W \quad (\text{ook wel } \Delta U = \Delta Q - \Delta W)$$

$W = +p\Delta V$  (bij expansie levert het systeem arbeid, en vermindert de energie-inhoud, vandaar het negatieve teken)

Arbeid = kracht x verplaatsing  $\rightarrow W = F\Delta s$

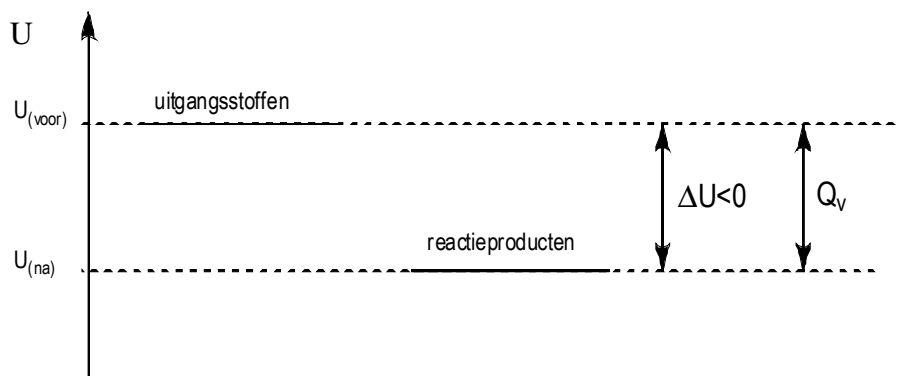
Druk = kracht/oppervlakte  $\rightarrow p = F/S \rightarrow F = pS$

$\rightarrow W = F\Delta s = pS\Delta s = p\Delta V$



Wanneer warmte wordt opgenomen is  $Q$  positief, wanneer warmte wordt afgestaan aan de omgeving, is  $Q$  negatief.

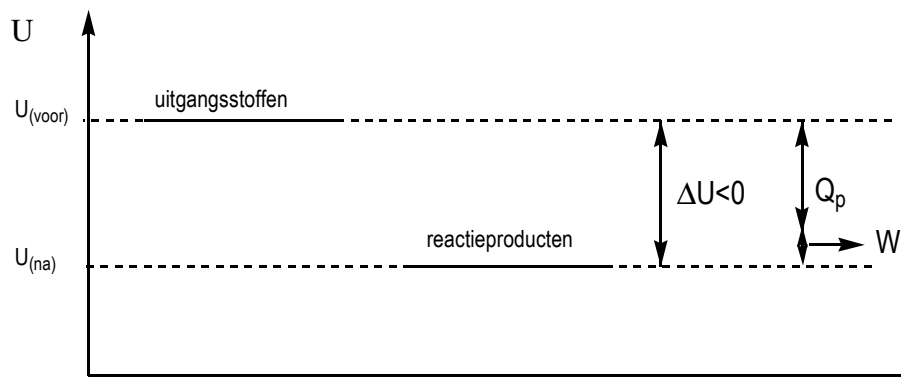
Indien geen volumeveranderingen optreden ( $\Delta V = 0$ ) dan is  $p\Delta V = 0$  en  $\Delta U = Q_v$ . De uitgewisselde warmte is dan gelijk aan de verandering van inwendige energie.



### 3. Enthalpie, reactie-energie

Indien de druk constant blijft en de enige vorm van arbeid een drukvolume arbeid is, dan geldt volgende vergelijking:

$$\Delta U = Q_p - W = Q_p - p\Delta V$$



Een deel van de reactiewarmte wordt hier 'afgesnoept' om de arbeid te leveren (of ontvangen). De reactiewarmte is hier kleiner dan indien de reactie in een afgesloten vat, zonder volumeverandering, zou optreden. De reactiewarmte bij constante druk is:

$$\Delta H = Q_p = \Delta U + p\Delta V$$

Deze reactiewarmte van een systeem bij constante gedrukt, wordt de enthalpie (H) genoemd. De enthalpie (H) van een stof wordt dus gedefinieerd als  $H=U+pV$ , waarbij U de inwendige energie, p de druk en V het volume van het systeem voorstelt.

Dit betekent dat  $\Delta H = H_{na} - H_{voor} \rightarrow \Delta H = \Delta U + p\Delta V$

Met andere woorden, voor een systeem onder constante druk, is de enthalpieverandering gelijk aan de uitgewisselde warmte (reactiewarmte). De enthalpie is gelijk aan het verschil in inwendige energie, gecorrigeerd voor geleverde of ontvangen arbeid. Omdat de meeste reacties bij een constante druk worden uitgevoerd, worden reactie-enthalpie en reactiewarmte als synoniemen gebruikt.

Wanneer de reactieproducten een lagere enthalpie hebben dan de reagentia, is  $\Delta H$  negatief en komt er warmte vrij: de reactie is exotherm. Indien de reactieproducten een hogere enthalpie bezitten, dan slurpt het systeem warmte op,  $\Delta H$  is positief, de reactie is endotherm. Indien  $\Delta H=0$  dan spreekt men van een thermoneutraal proces.

Indien de druk constant blijft, dan is de uitgewisselde warmte gelijk aan de verandering van inwendige energie, gecorrigeerd voor geleverde of ontvangen arbeid:

$$\Delta U + p\Delta V = Q_p = \Delta H$$

Deze gecorrigeerde verandering van inwendige energie noemen we de (reactie)enthalpie. De (reactie)enthalpie is gelijk aan de uitgewisselde warmte (reactiewarmte), maar de reactiewarmte is dus niet steeds gelijk aan de reactie-energie! Bij het leveren van arbeid door

het systeem, wordt arbeid verricht. Hiervoor is energie nodig, die 'afgesnoept' wordt van de reactiewarmte.

$\Delta H$  is de enthalpieverandering tijdens een chemische reactie, het is de reactiewarmte die optreedt bij een constante druk. De eenheid van H is, net als de eenheid van U, Joule.

Of nog anders, de reactiewarmte is gelijk aan de reactie-energie indien geen volumeveranderingen optreden. Indien volumeveranderingen optreden, is de reactie-enthalpie gelijk aan de reactiewarmte.

Merk op: bij constante druk en temperatuur kan  $\Delta V$  enkel een gevolg zijn van een toename in aantal mol van een gas.

$$p\Delta V = \Delta nRT \rightarrow \Delta U + \Delta nRT = Q_p = \Delta H$$

#### 4. Toestandsgrootheden

Wanneer een systeem van toestand a naar toestand b ten gevolge van één of meerdere fysische of chemische processen, dan kan de toestandsvanandering meestal langs een of meerdere wegen verlopen.

De verandering van inwendige energie, zal steeds dezelfde zijn, welke weg ook gekozen wordt. Indien dit niet het geval is, zou men steeds energie kunnen bijmaken door langs een weg van toestand a naar b te gaan, en langs een andere weg terug te keren. Dit is tegen de wet van behoud van energie. Het verschil in inwendige energie tussen twee toestand a en b is steeds dezelfde, welke weg men ook volgt om van de ene toestand naar de andere te gaan.

$$\Delta U = U_{na} - U_{voor}$$

Men stelt daarom dat de inwendige energie een toestandsgrootheid of toestandsfunctie is.

Ook de enthalpie is een toestandsgrootheid:  $\Delta H = H_{na} - H_{voor}$ . De enthalpieverandering is steeds gelijk aan het verschil in de enthalpie-inhoud van de twee toestanden, onafhankelijk van de gevolgde weg.

#### 5. Standaardvormingsenthalpie

De enthalpie is een toestandsgrootheid en hangt dus af van alle factoren die deze toestand bepalen: hoeveelheid stof, temperatuur, druk, aggregatietoestand. Als we de enthalpie-inhoud of -veranderingen willen bestuderen, moeten we deze factoren in rekening brengen. De factor 'hoeveelheid stof', kunnen we uitschakelen door de enthalpieverandering of inhoud

steeds voor 1 mol van een stof weer te geven. De aggregatietoestand wordt altijd weergegeven door ze als index tussen haakjes weer te geven (g, vl, v). De enthalpie is ook afhankelijk van druk en temperatuur. Om waarden met elkaar te vergelijken, werden standaardvoorwaarden vastgelegd:

$$\begin{aligned} \text{standaarddruk } p &= 1013 \text{ hPa} = 1 \text{ atm} \\ \text{standaardconcentratie } T &= 25^\circ\text{C} = 298^\circ\text{K} \end{aligned}$$

Een enthalpieverandering gemeten onder standaardvoorwaarden noemen we een standaardenthalpieverandering  $\Delta H^\circ$ .

Een tweede probleem dat zich stelt, is dat we de absolute enthalpie-inhoud van een stof niet kunnen bepalen. Vermits enkel de enthalpieveranderingen van belang zijn, werd bij conventie de enthalpie-inhoud van elementen in hun enkelvoudige stof bij standaarddruk, -temperatuur en -concentratie gelijkgesteld aan 0.

De standaardvormingsenthalpie  $\Delta H_f^\circ$  is de reactie-enthalpie (enthalpieverandering) die optreedt bij de vorming van één mol van een verbinding uit enkelvoudige stoffen onder standaardvoorwaarden. Ze wordt uitgedrukt in kJ/mol.

De standaardvormingsenthalpie van enkelvoudige stoffen is steeds gelijk aan 0!

## 6. Reactie-enthalpie

De reactie-enthalpie  $\Delta H$  krijgt vaak een specifieke naam naargelang het type van reactie:

verbrandingsenthalpie: de enthalpieverandering die optreedt bij de verbranding van één mol van de stof;

sublimatie enthalpie: de enthalpieverandering die optreedt bij sublimatie van één mol van de stof;

dissociatie-enthalpie: de enthalpieverandering die optreedt bij dissociatie van één mol van een zout;

bindingsenthalpie: de enthalpie nodig voor het breken van 1 mol van een binding;

roosterenthalpie: enthalpieverandering die optreedt wanneer 1 mol gasvormige ionen zich in een rooster rangschikken;

neutralisatie-enthalpie: de warmte die vrijkomt bij de reactie van één mol hydroxide-ionen en één mol oxoniumionen;

vormingsenthalpie: de enthalpieverandering die optreedt bij de vorming van één mol van een stof, vertrekkend van enkelvoudige stoffen;

ionisatie-enthalpie: zie vorig jaar;

elektronenaffiniteit: zie vorig jaar.

## 7. Entropie – Gibbs vrije energie

Tot op heden hebben we steeds aangenomen dat exotherme reacties spontaan verlopen, terwijl endotherme reacties niet spontaan verlopen. Nochtans bestaan er heel wat endotherme reacties, die wel spontaan verlopen, denk bijvoorbeeld aan de verdamping van water, oplossen van  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in water, expansie van gassen (een koelkast werkt quasi volledig gebruik makend hiervan), enz...

Het streven naar een minimale energie-inhoud is dus niet de enige drijfkracht van een chemische reactie. Wanneer we de beweging van moleculen in de verschillende aggregatietoestanden beschouwen:

- vast: moleculen bewegen niet meer vrij
- vloeistof: moleculen bewegen in beperkte mate
- gas: moleculen kunnen vrij bewegen

Wanneer endergonische (endotherme) reacties spontaan verlopen, zien we dat de bewegingsvrijheid van de moleculen, de wanorde van het systeem, toeneemt.

Wanneer bij een reactie een enthalpieverandering optreedt, dan kan slechts een gedeelte van deze verandering worden aangewend om arbeid te verrichten, de rest is niet beschikbaar voor het verrichten van arbeid, en kan enkel als warmte vrijkomen:

$$\Delta H = \Delta H_{a,m} + T \Delta S$$

$\Delta H_{a,m}$  : deel van de enthalpie dat gebruikt kan worden voor arbeid, de maximum beschikbare arbeid die aan de omgeving kan worden geleverd.

$\Delta S$ : het deel van de enthalpie dat niet beschikbaar is voor arbeid, maar noodzakelijk is voor het scheppen van wanorde, dit komt vrij als warmte. De factor T (temperatuur) wijst erop dat de entropie S afhankelijk is van de temperatuur: hoe hoger de temperatuur, hoe meer energie niet gebruikt kan worden om arbeid te leveren.

De entropie is een maat voor dat gedeelte van de energie die niet omgezet kan worden in arbeid, maar gebruikt wordt voor het scheppen van wanorde.

De maximale arbeid die een systeem aan de omgeving kan leveren is gelijk aan:

$$\Delta H_{a,m} = \Delta H - T \Delta S$$

Wanneer  $\Delta H_{a,m} < 0$  dan kan het systeem arbeid leveren. Deze hoeveelheid aan energie kan gebruikt worden voor allerlei reacties in biologische systemen. Deze maximale arbeid wordt de **Gibbs vrije energie** genoemd ( $\Delta G$ ). Het is dat gedeelte van de enthalpieverandering dat benut kan worden om arbeid te verrichten<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup> Merk dus op dat een energieverandering nooit volledig als arbeid kan vrijkomen.



$$\Delta G = \Delta H_{a,m} = \Delta H - T \Delta S$$

Een proces verloopt spontaan als het in staat is arbeid te leveren aan de omgeving of als

$$\Delta G = \Delta W = \Delta H - T \Delta S < 0$$

Er zijn dus twee drijfveren voor een chemische reactie:

- het streven naar een minimale enthalpie (H)
- het streven naar een maximale entropie (S)

Beide termen ( $\Delta H$  en  $\Delta S$ ) kunnen zowel positief als negatief zijn. Beide termen zijn gunstig als ze  $\Delta G$  negatief maken. De factoren enthalpie en entropie kunnen samenwerken of elkaar tegenwerken.

- Beide factoren zijn gunstig, nl.  $\Delta H$  negatief en  $\Delta S$  positief  
→ de reactie verloopt spontaan en exotherm,  $\Delta G < 0$ : exergonisch proces
- Beide factoren zijn ongunstig, nl.  $\Delta H$  positief en  $\Delta S$  negatief  
→ de reactie verloopt nooit spontaan,  $\Delta G > 0$ : endergonisch proces
- beide factoren werken elkaar tegen, nl.  $\Delta H$  en  $\Delta S$  positief (verhogen enthalpie, verhogen entropie) of  $\Delta H$  en  $\Delta S$  negatief (verlagen enthalpie, verlagen entropie)  
→ de reactie gaat maar gedeeltelijk op, het is een evenwichtsreactie, of de reactie is spontaan bij hoge (indien  $\Delta H$  en  $\Delta S$  positief) of lage ( $\Delta H$  en  $\Delta S$  negatief) temperaturen.

vb.

