

1 Algemene begrippen

De **chemische thermodynamica** bestudeert de energieveranderingen en energieuitwisselingen bij chemische processen. Ook het voorspellen van het al of niet spontaan verloop van chemische reacties en de beschrijving van het chemisch evenwicht vallen hieronder.

De **thermochemie** is een tak van de chemische thermodynamica. Hierin bestudeert men de warmtehoeveelheden die tijdens chemische reacties worden uitgewisseld met de omgeving.

De **energie-inhoud** van een hoeveelheid van een stof = U = is de som van alle vormen van energie van de deeltjes waaruit die stof bestaat, zowel potentiële als kinetische energie. De energie-inhoud van een stof kan niet berekend worden, maar veranderingen in de energie-inhoud kunnen we wel meten.

Tijdens een chemische reactie worden reagentia omgezet in reactieproducten. De energie-inhoud van de reactieproducten verschilt steeds van de energie-inhoud van de reagentia. Bijgevolg verandert tijdens een chemische reactie de energie-inhoud van het reactiemengsel. Deze energieverandering wordt aangeduid met ΔU .

$$\Delta U = U_{\text{reactieproducten}} - U_{\text{reagentia}}$$

Op basis hiervan kunnen we twee soorten reacties onderscheiden:

- Bij een **endo-energetische reactie** neemt het reactiemengsel energie op. De energie-inhoud van het reactiemengsel neemt toe omdat de reactieproducten energierijker zijn dan de reagentia. $\Delta U > 0$.
- Bij een **exo-energetische reactie** stelt het reactiemengsel energie vrij. De energie-inhoud van het reactiemengsel neemt af omdat de reactieproducten energiearmer zijn dan de reagentia. $\Delta U < 0$.

Als tijdens een reactie het volume van het reactiemengsel constant blijft, dan is ΔU gelijk aan de door het reactiemengsel **opgenomen warmtehoeveelheid** Q , die dan wordt voorgesteld door Q_v . Bij een **exotherme reactie** is de waarde van Q_v negatief, bij een **endotherme reactie** is ze positief.

Het volume van het reactiemengsel blijft in volgende gevallen constant

- als in de reactie geen gasvormige stoffen voorkomen;
- als de reactie wordt uitgevoerd in een gesloten vat;
- als het volume van de gasvormige reactieproducten gelijk is aan het volume van de gasvormige reagentia. Dat zal het geval zijn als in linker- en rechterlid van de reactievergelijking het aantal mol gasvormige stoffen gelijk is. Voorbeeld: $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{HCl}(\text{g})$

Als tijdens een reactie het volume van het reactiemengsel wijzigt, dan zal de uitgewisselde warmtehoeveelheid verschillen van ΔU . Dat is het gemakkelijkst te begrijpen voor een exo-energetische reactie waarbij het volume toeneemt. Een deel van de vrijkomende energie zal dan moeten worden gebruikt als arbeid om, tegen de druk van de omgeving, het volume te kunnen doen toenemen. Dit resulteert in een kleinere hoeveelheid vrijkomende warmte. Als de uitwendige druk tijdens de volumeverandering constant blijft, bijvoorbeeld als de reactie in een open vat gebeurt, dan kan die hoeveelheid geleverde arbeid berekend worden. De warmtehoeveelheid die door het reactiemengsel wordt opgenomen als de reactie wordt uitgevoerd onder constante druk, wordt voorgesteld door Q_p . Omdat de meeste chemische reacties gebeuren onder constante uitwendige druk, wordt in de thermochemie vooral gebruik gemaakt van Q_p . Die warmtehoeveelheid kan in de praktijk berekend worden op basis van temperatuurmetingen.

2 Enthalpie H en reactie-enthalpie $\Delta_r H$

Q_p kan vereenvoudigd gezien worden als het verschil in 'warmte-inhoud' tussen de reactieproducten en de reagentia. Voor die 'warmte-inhoud' werd in de thermodynamica het begrip **enthalpie (H)** ingevoerd.

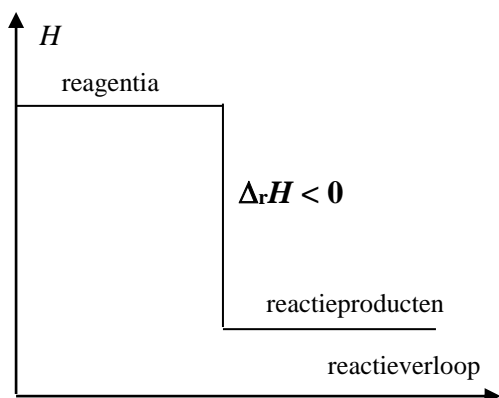
$$Q_p = \Delta H$$

De enthalpieverandering tijdens een chemische reactie noemen we de **reactie-enthalpie ($\Delta_r H$)**, waarin de index **r** staat voor reactie (reaction).

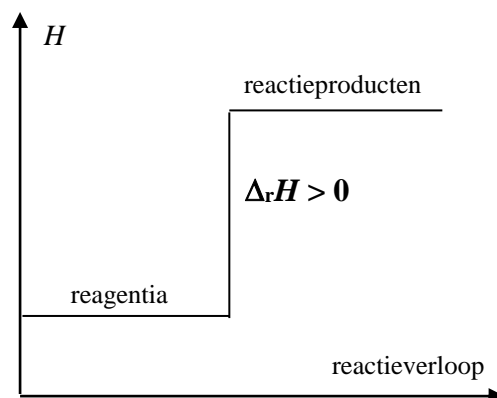
$$\Delta_r H = H_{\text{reactieproducten}} - H_{\text{reagentia}} = \text{reactie-enthalpie}$$

3 Grafische voorstelling van de enthalpieverandering tijdens een reactie

exotherme reactie
($\Delta_r H < 0$)



endotherme reactie
($\Delta_r H > 0$)



4 De thermochemische reactievergelijking

Een thermochemische reactievergelijking vermeldt naast de gewone reactievergelijking ook de **reactie-enthalpie**. Vermits de reactie-enthalpie evenredig is met de hoeveelheid omgezette reagentia, wordt ze vermeld voor de hoeveelheden (in mol) die in de reactievergelijking zijn aangegeven. De reactie-enthalpie is ook afhankelijk van temperatuur en druk. Alle vermelde enthalpiegegevens gelden bij 25 °C en 100 kPa.

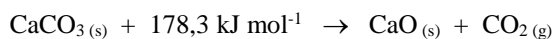
Voorbeelden:



De eenheid **kJ mol⁻¹** voor de reactie-enthalpie geeft aan dat het de verandering van de enthalpie betreft voor de stofhoeveelheden (in mol) die in de reactievergelijking staan vermeld.

Soms wordt in plaats van de reactie-enthalpie de opgenomen of vrijkomende warmte in de reactievergelijking vermeld.

Voorbeelden:



5 De vormingsenthalpie van een verbinding = $\Delta_f H$

De **vormingsenthalpie** van een verbinding is de reactie-enthalpie bij de synthese van 1 mol van deze verbinding uit de enkelvoudige stoffen van de samenstellende elementen. Van die enkelvoudige stoffen moet steeds de *meest stabiele vorm*¹ worden gekozen, en voor koolstof is dat grafiet. Een vormingsenthalpie wordt symbolisch voorgesteld door $\Delta_f H$, waarin de index **f** staat voor vorming (formation).

In vele gevallen is een dergelijke synthese niet in de praktijk uitvoerbaar en is de vormingsenthalpie slechts een berekende waarde.

De waarde van een vormingsenthalpie is afhankelijk van de temperatuur en de druk. Om reactie-enthalpieën van verschillende reacties met elkaar te kunnen vergelijken moeten de omstandigheden gelijk zijn. Daarom heeft men voor de vormingsenthalpie een **standaardtoestand** vastgelegd waarbij de druk gelijk is aan 1000 hPa en de temperatuur gelijk is aan 25 °C (tenzij anders vermeld).

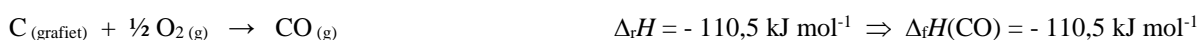
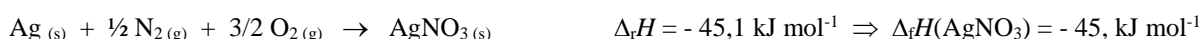
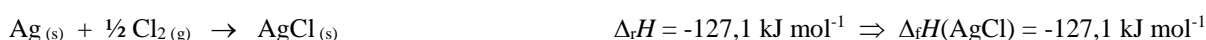
De vormingsenthalpie bij de standaardomstandigheden noemen we de **standaardvormingsenthalpie** $\Delta_f H^0$.

Per definitie is de standaardvormingsenthalpie van een enkelvoudige stof in zijn meest stabiele vorm gelijk aan nul. Standaardvormingsenthalpieën (bij 25 °C) van een aantal verbindingen zijn te vinden in de tabel op pagina 6.

Bij het schrijven van de **vormingsreactie** van een verbinding mag je niet vergeten dat een aantal niet-metalen uit diatomische moleculen bestaan: H₂, O₂, N₂, F₂, Cl₂, Br₂ en I₂. Voor verbindingen die koolstof bevatten gaat men uit van grafiet (C_{grafiet}).

Vermits in het rechterlid van de vormingsreactie slechts één mol van de verbinding mag worden geschreven, kan het noodzakelijk zijn coëfficiënten in breukvorm te noteren.

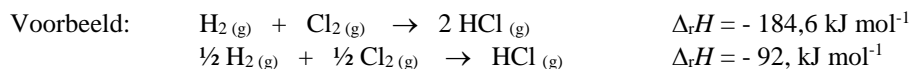
Voorbeelden:



¹ De meest stabiele vorm van een stof is die met de laagste enthalpie.

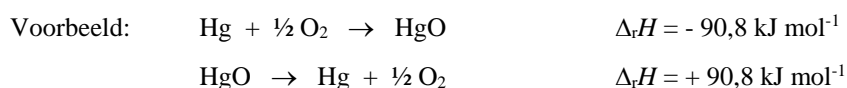
6 Thermochemische wetten

6.1 De reactie-enthalpie is evenredig met de hoeveelheid reagentia die wordt omgezet tijdens de reactie.



Als men een reactievergelijking met een bepaalde factor vermenigvuldigt, dan moet ook de reactie-enthalpie met die factor worden vermenigvuldigd.

6.2 De warmtehoeveelheid die bij een exotherme reactie vrijkomt wordt opgenomen door de reactie in tegengestelde zin.



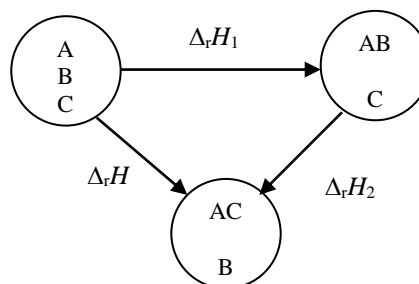
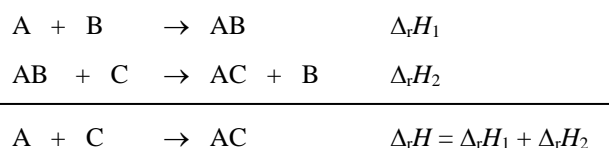
Bij het omkeren van een reactievergelijking moet dus het teken van $\Delta_r H$ worden gewijzigd.

6.3 De wet van Hess

De enthalpieverandering tijdens een reactie is onafhankelijk van het feit of ze in één of meerdere stappen gebeurt.

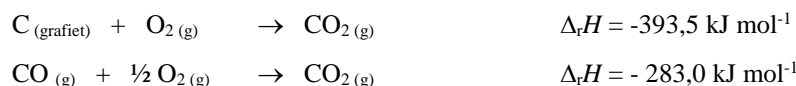
Als een reactie kan geschreven worden als de som van een aantal deelreacties, dan is haar reactie-enthalpie gelijk aan de algebraïsche som van de reactie-enthalpieën van de deelreacties.

Algemeen voorbeeld:

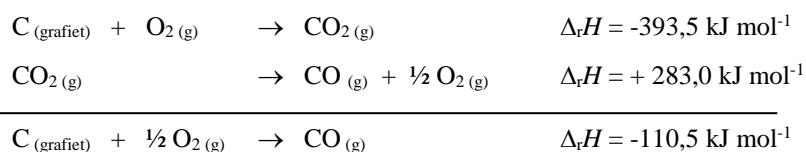


Toepassing: Berekenen van de vormingsenthalpie van koolstofmonoxide

De vormingsenthalpie van CO is experimenteel niet te bepalen aangezien bij de verbranding van grafiet steeds een mengsel van CO en CO₂ ontstaat. Wel kan men grafiet volledig verbranden tot CO₂ en daarvan de verbrandingsenthalpie bepalen. Het is ook mogelijk zuiver CO te verbranden en de verbrandingsenthalpie te bepalen. Dit leverde volgende resultaten:



Door de eerste reactie op te tellen bij het omgekeerde van de tweede bekomen we:



Besluit: $\Delta_r H(\text{CO}) = -110,5 \text{ kJ mol}^{-1}$

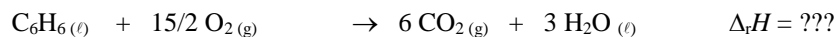
7 Berekenen van reactie-enthalpieën met behulp van vormingsenthalpieën

Wanneer men beschikt over een tabel met vormingsenthalpieën, dan kan men door toepassen van de thermochemische wetten de reactie-enthalpie van een gegeven reactie berekenen.

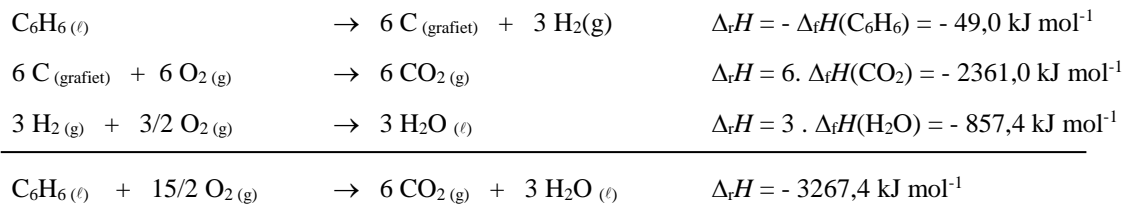
Werkwijze: Schrijf voor de reagentia (behalve voor de enkelvoudige stoffen) de omgekeerde vormingsreactie, vermenigvuldigd met de coëfficiënt uit de reactievergelijking.
Schrijf daaronder de vormingsreactie voor de reactieproducten (behalve voor de enkelvoudige stoffen), ook vermenigvuldigd met de coëfficiënt uit de reactievergelijking.
Bereken voor elke reactie de reactie-enthalpie.
Tel alle reacties samen. Als som bekom je de gegeven reactie. De reactie-enthalpie van deze reactie bekom je door de reactie-enthalpieën van alle deelreacties bij elkaar op te tellen.

Deze werkwijze wordt hieronder geïllustreerd met een voorbeeld.

Opgave: Bereken de reactie-enthalpie voor de verbranding van benzeen volgens de reactie



Oplissing:



Hierbij werden voor de vormingsenthalpieën telkens de standaardvormingsenthalpieën gebruikt.

We merken dat we de reactie-enthalpie van de gegeven reactie kunnen vinden door de som van de vormingsenthalpieën van de reactieproducten te verminderen met de som van vormingsenthalpieën van de reagentia, rekening houdend met de coëfficiënten in de reactievergelijking.

$$\Delta_r H = \sum n \Delta_f H(\text{reactieproducten}) - \sum n \Delta_f H(\text{reagentia})$$

Daarin staat n voor de stoichiometrische coëfficiënten voor elke formule in de reactievergelijking.

Voor de standaardreactie-enthalpie geldt dan:

$$\Delta_r H^0 = \sum n \Delta_f H^0(\text{reactieproducten}) - \sum n \Delta_f H^0(\text{reagentia})$$

Toegepast op bovenstaand voorbeeld:

$$\begin{aligned} \Delta_r H &= [6 \cdot \Delta_f H(\text{CO}_2) + 3 \cdot \Delta_f H(\text{H}_2\text{O}(\ell))] - 1 \cdot \Delta_f H(\text{C}_6\text{H}_6) \\ &= [6 \cdot (-393,5 \text{ kJ mol}^{-1}) + 3 \cdot (-285,8 \text{ kJ mol}^{-1})] - 1 \cdot 49,0 \text{ kJ mol}^{-1} = -3267,4 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= [-2361 \text{ kJ mol}^{-1} - 857,4 \text{ kJ mol}^{-1}] - 49 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -3267,4 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

of schematischer:

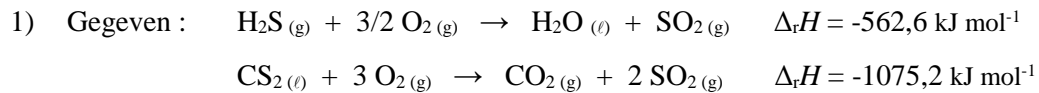
reactieproducten	$6 \text{CO}_2(\text{g})$	$6 \times (-393,5 \text{ kJ mol}^{-1})$	$\Sigma = -3218,4 \text{ kJ mol}^{-1}$
	$3 \text{H}_2\text{O}(\ell)$	$3 \times (-285,8 \text{ kJ mol}^{-1})$	
reagentia	$\text{C}_6\text{H}_6(\ell)$	$+49,0 \text{ kJ mol}^{-1}$	$\Sigma = +49,0 \text{ kJ mol}^{-1}$
			$\Delta_r H = -3267,4 \text{ kJ mol}^{-1}$

Standaardvormingsenthalpie van enkele verbindingen

	$\Delta_f H^0$ (kJ mol ⁻¹)		$\Delta_f H^0$ (kJ mol ⁻¹)
AgCl (s)	-127,1	HI (g)	+26,5
AgBr (s)	-100,4	H ₂ O (l)	-285,8
AgI (s)	-61,8	H ₂ O (g)	-241,8
Ag ₂ O (s)	-31,0	H ₂ S (g)	-20,6
AgNO ₃ (s)	-45,1	H ₂ SO ₄ (l)	-814,0
AlCl ₃ (s)	-704,2	HgO (s)	-90,8
Al ₂ O ₃ (s)	-1675,7	KCl (s)	-436,7
BaSO ₄ (s)	-1473,2	KBr (s)	-393,8
CO (g)	-110,5	KI (s)	-327,9
CO ₂ (g)	-393,5	KNO ₃ (s)	-494,6
CH ₄ (g) = methaan	-74,8	MgO (s)	-601,7
C ₂ H ₆ (g) = ethaan	-84,7	NO (g)	+90,2
C ₃ H ₈ (g) = propaan	-103,8	N ₂ O (g)	+82,0
C ₄ H ₁₀ (g) = n-butaan	-126,1	NO ₂ (g)	+33,2
C ₆ H ₆ (l) = benzeen	+49,0	N ₂ O ₄ (g)	+9,2
CH ₃ OH (l) = methanol	-238,7	N ₂ O ₅ (g)	+11,3
C ₂ H ₅ OH (l) = ethanol	-277,7	NH ₃ (g)	-46,1
CaO (s)	-635,1	NH ₄ Cl (s)	-314,4
CaCO ₃ (s)	-1206,9	NaCl (s)	-411,2
CaSO ₄ (s)	-1434,1	NaBr (s)	-361,1
Cu ₂ O (s)	-168,6	NaI (s)	-287,8
CuO (s)	-157,3	Na ₂ O (s)	-414,2
Fe ₂ O ₃ (s)	-824,2	Na ₂ CO ₃ (s)	-1130,7
FeS (s)	-100,0	NaNO ₃ (s)	-467,9
HF (g)	-271,1	SO ₂ (g)	-296,8
HCl (g)	-92,3	SO ₃ (g)	-395,7
HBr (g)	-36,4	ZnO (s)	-348,3

g = gas

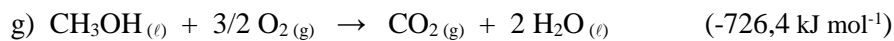
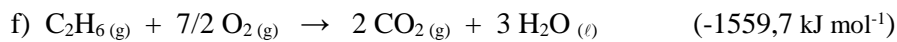
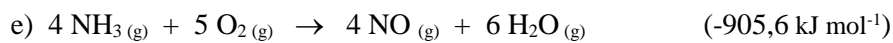
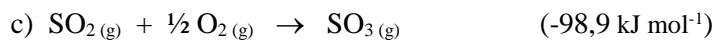
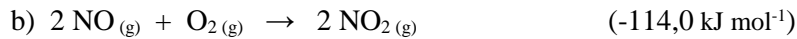
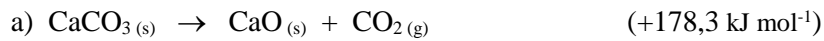
l = vloeibaar (*liquidus*)s = vast (*solidus*)

OPDRACHTEN

Gevraagd: $\Delta_r H$ voor de reactie $\text{CS}_{2(l)} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{CO}_{2(g)} + 2 \text{H}_2\text{S}_{(g)}$

(Antw: + 50,0 kJ mol⁻¹)

2) Bereken de reactie-enthalpie voor volgende reacties.



3) Bereken de warmte die vrijkomt bij verbranding van 100 liter n-butaan, gemeten bij 25 °C en 100 kPa. Het gevormde water is bij die omstandigheden vloeibaar. (11,6 MJ)