

Chemische thermodynamica

Kennisbank Bouwfysica

Bron: Wikipedia.nl

Links: Wikipedia.nl

1 Inleiding

Chemische thermodynamica is een toepassing van [thermodynamica](#) die zich bezig houdt met het meten en voorspellen van het verloop van chemische reacties en de energie die daarbij opgenomen of vrijgemaakt wordt. Ook de beschrijving van [reacties in evenwicht](#) valt hieronder.

De Eerste Hoofdwet van de [thermodynamica](#) ($dU = dq + dw$) is ook van toepassing op chemische reacties. Als er een reactie plaatsvindt in een geïsoleerd systeem (geen overdracht van warmte en materie) blijft de totale inwendige energie van het systeem gelijk. Voor processen bij constante druk wordt gebruik gemaakt van de [enthalpie](#) om de staat van een systeem aan te geven. Enthalpie is gedefinieerd als de verandering van de inwendige [energie](#) (U) plus de energie die in volumearbeid is gaan zitten (pV , (ga na: $E=F*s$ en $p*V=([N]/[m^2])*[m^3]=[Nm]=[J]$): $H = U + pV$). Bij constante druk is de enthalpie gelijk aan de hoeveelheid warmte die is toegevoerd (of onttrokken) aan het systeem.

1.1 Standaard enthalpie

Voor een willekeurig proces is vaak de zogenaamde standaard enthalpie te vinden in de literatuur, dit is gedefinieerd als de enthalpieverandering van dat proces bij een druk van 1 bar per [mol product](#). Zo zijn enthalpieën te vinden voor bv. [verdamping](#), [sublimatie](#), [oplossing](#), [ionisatie](#), [hydratatie](#), vorming van een stof, [faseovergangen](#) ...

1.2 Vormingsenthalpie

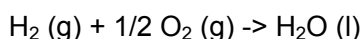
De vormingsenthalpie van een stof (bij een bepaalde temperatuur) is de enthalpie van de vormingsreactie uit de elementen in hun standaardtoestand (bij die bepaalde temperatuur) bij 1 bar. Deze reactie kan totaal virtueel zijn, zo is de vormingsenthalpie van diamant te vinden bij 298K en 1 bar terwijl deze reactie onder deze omstandigheid nooit zal gebeuren (zie [Tweede Hoofdwet van de thermodynamica](#)).

De standaardtoestand van een element is de meest stabiele toestand van die stof bij een bepaalde temperatuur en een druk van 1 bar. Zo is de standaard toestand van koolstof bij 298K grafiet(s) en van waterstof $H_2(g)$.

De vormingsenthalpie van elementen in hun standaardtoestand is op nul gesteld.

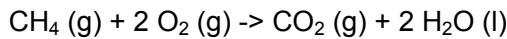
2 De Wet van Hess

Stel je wilt de standaard verbrandingsenthalpie berekenen van waterstof bij 298K:

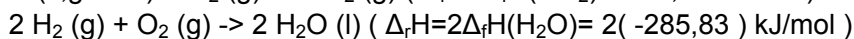
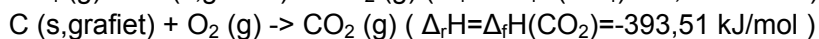
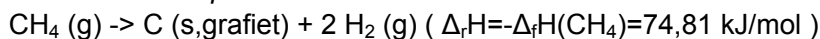


Omdat water hier wordt gevormd uit de elementen waterstof en zuurstof is de verbrandingsenthalpie gelijk aan de vormingsenthalpie van water (nl. -285,83 kJ/mol).

Maar hoe zit het bij de verbranding van methaan (aardgas):



Zoals je ziet wordt hier CO_2 en H_2O gevormd maar niet uit hun elementen. Een trucje is hier op zijn plaats: we kunnen net doen alsof we de stoffen links *afbreken* tot hun elementen en de rechter stoffen *opbouwen* uit deze elementen:



Nu kunnen de reactie-enthalpieën van deze individuele reacties worden opgeteld om zo de standaard verbrandingsenthalpie van methaan te verkrijgen:

$$\Delta_c H(\text{CH}_4) = 74,81 + (-393,51) + 2(-285,83) = -890,36 \text{ kJ/mol}$$

Te zien is dat de molaire verbrandingsenthalpie van methaan groter is dan die van waterstof, er komt bij verbranding van 1 mol methaan meer warmte vrij dan bij verbranding van 1 mol waterstof.

Het voorgaande voorbeeld is een toepassing van de [Wet van Hess](#):

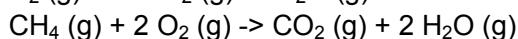
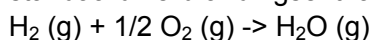
De standaard reactie-enthalpie van een reactie is de som van de reactie-enthalpieën van deelreacties waarin een reactie kan worden opgedeeld.

In het vorige voorbeeld valt op dat de standaard verbrandingsenthalpie geen rekening houdt met de verdamping van het gevormde water. Verdamping zal plaatsvinden mits de lucht in de omgeving niet is verzadigd met water (zie [verzadigingsdruk](#)).

$$\Delta_c H^\ominus(\text{CH}_4) = -890,36 \text{ kJ/mol}$$

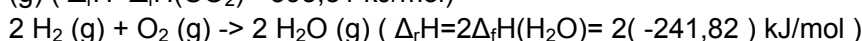
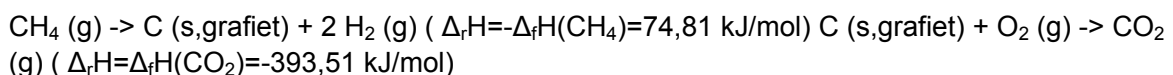
$$\Delta_c H^\ominus(\text{H}_2) = -285,83 \text{ kJ/mol}$$

Als we beide gassen willen gebruiken om bv. een kamer te verhitten hebben we weinig aan de standaard verbrandingsenthalpie (*standard enthalpy of combustion* $\Delta_c H^\ominus$) op zich.

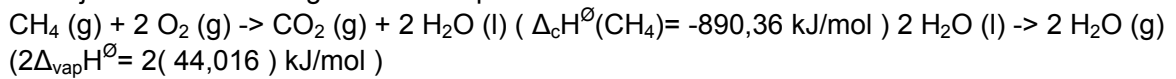


We willen graag de enthalpies berekenen van bovenstaande reacties. Voor de verbranding van waterstof is deze gelijk aan de standaard vormingsenthalpie van waterdamp ($\Delta_f H^\ominus(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = -241,82 \text{ kJ/mol}$).

Voor methaan kunnen we twee wegen bewandelen. We kunnen de laatste standaard enthalpieberekening herhalen met in plaats van de vormingsenthalpie van water die van waterdamp (waardoor het natuurlijk geen standaard verbrandingsenthalpie meer is):



Maar je kunt ook het volgende reactiepad kiezen:



De enthalpie van de totaalreactie is dan:

$$\Delta H_r = -890,36 + 2(44,016) = -802,33 \text{ kJ/mol}$$

3 Enthalpieën

Bindingsenthalpieën

binding	bindingsenergie (kJ per mol bindingen)	
H-H	-436	
C-H	-360 (aldehyden)	-410 (overigen)
C-C	-505 (aromatisch)	-350 (overigen)
C=C	-610	
C≡C	-830	
C-F	-440	
C-Cl	-330	
C-Br	-280	
C-I	-240	
C-O	-350	
C=O	-800	
C-N	-280	
C≡N	-890	
N-H	-390	
O-H	-450	-463,5 (water)
O-O (peroxides)	-146	
F-F	-153	
Cl-Cl	-243	

Vormingsenthalpieën van enkele veel voorkomende verbindingen

verbinding	vormingsenthalpie (kJ per mol)	
CO ₂	-393,5	
CO	-110,5	
H ₂ O	-242 (g)	-286 (l)
Fe ₂ O ₃	-822	
SO ₃	-395	
SO ₂	-297	
NO	+90,4	
NO ₂	+33,9	