

Principes van de thermodynamica

donderdag 24 oktober 2024 14:02

Wat is thermodynamica?

- Fysische en chemische omzettingen
- Evenwichten met de omgeving
- Warmte/arbeid -> evolutie en evenwicht

Arbeid en warmte:

- Arbeid: zie mechanica ($dW = F \cdot dx$)
- Warmte: energie-uitwisseling dQ onder invloed van temperatuursverschil tussen systeem en omgeving
 - Warmtecapaciteit C geeft het verband tussen warmte en temperatuursverandering: $C = dQ/dT$
 - We kijken vaak naar de warmtecapaciteit per g (**specifieke** warmtecapaciteit) of per mol (**molaire** warmtecapaciteit), want dit schaalt met de hoeveelheid stof => welke van de twee? context!
 - Warmtecapaciteit van een samengesteld systeem (zuivere stoffen; niet mengbaar, geen ideaal vloeistof/gas): $C = m_1 \cdot c_1 + \dots + m_n \cdot c_n$ of $C = n_1 \cdot C_1 + \dots + n_n \cdot C_n$

Werkwijze van de thermodynamica:

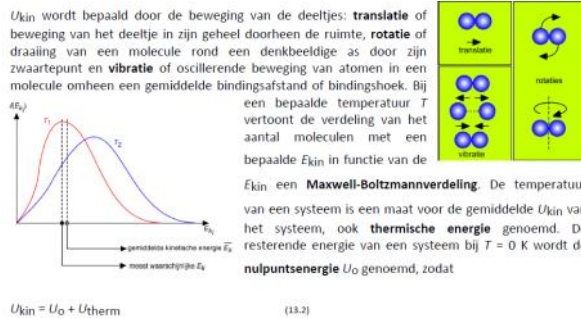
- Stap 1: systeem en omgeving
 - Systeem = deel waarin we geïnteresseerd zijn <-> omgeving = de rest van de ruimte
 - Open systeem: arbeid, warmte, materie kunnen uitgewisseld worden met omgeving
 - Gesloten systeem: enkel arbeid en warmte, geen materie (bv. warmtepomp, verwarming thuis)
 - Geïsoleerd systeem: absoluut geen uitwisseling => ideale scenario (bv. thermoskan)
 - **Adiabatisch systeem (= thermisch geïsoleerd): wel arbeid, geen warmte, geen materie (bv. dewarvat)**
- Stap 2: toestandsvergelijkingen
 - We geven enkel om de begin- en eindtoestand van een systeem (**= toestandsverandering**), niet de manier waarop we van A naar B gaan (**= proces = weg**) => maakt thermodynamica algemene theorie
 - We moeten dan ook niet te veel focussen op de details, bv. moleculaire/atomaire theorie
 - Soorten processen: isotherm (T c^{te}), isobaar (p c^{te}), isochoor (V c^{te}), adiabatisch, ...
- Stap 3: toestandsfuncties
 - Om toestanden te vergelijken => hangt enkel af van grootheid, niet van proces
 - We zien twee hoofdwetten, deze zullen twee toestandsfuncties postuleren: inwendige E en entropie
 - Maar ook druk, volume, temperatuur (niet warmte!) zijn voorbeelden hiervan
 - **Intensieve functies:** toestand hangt niet af van stofhoeveelheid in systeem <-> **extensieve functies**
 - Ga na van de toestandsfuncties in dit stuk of ze intensief of extensief zijn (antwoord komt later)

De eerste hoofdwet

- **Inwendige energie** van het systeem (U) kan veranderen: som van verandering van warmte en verandering van arbeid => $dU = \delta q + \delta w$
Inwendige energie kan ook *alleen* door warmte of arbeid veranderen
=> eerste hoofdwet is dus ook **wet van behoud van energie**
 - Daarnaast geldt ook: $\Delta U_{\text{sys}} = -\Delta U_{\text{omg}}$
- Inwendige energie veranderen door *oftewel* de warmte, *oftewel* de arbeid te veranderen => onderscheid hangt af van de omgeving (bv. warmtereservoir <-> kracht over afstand)
- Gewone d bij U , want dit is de toestandsfunctie, en hangt dus niet af van de omgeving $\hookrightarrow$ $\Delta U = \int_1^2 dU$
- Delta's bij q en w , want deze hangen wel af van het proces (de omgeving) => geen toestandsfuncties! $\hookrightarrow$ $q = \int_1^2 \delta q$
- Bij stijging van q of w zal U stijgen, en omgekeerd -> **waarom?**
 - **Tekenconventie** arbeid en warmte: omgeving -> systeem is positief (energiewinst voor systeem is dus positief gerekend) (en omgekeerd)
 - In het geval van arbeid zal de uitwendige kracht altijd van de omgeving op het systeem werken => kijk dan enkel naar energiewinst- of verlies
- Dit verandert de temperatuur, druk, volume, ... maar zorgt bijvoorbeeld niet voor beweging
 - Met "geen beweging" wordt bedoeld dat het systeem bij het begin en het einde van het proces op dezelfde plaats staat (natuurlijk kan er *binnen* het systeem beweging gebeuren)
 - <-> mechanica: systeem zelf verandert doorgaans wel van plaats
- Merk op: we postuleren een verandering van U , maar niet de absolute waarde van U zelf!
- Moleculaire betekenis hiervan
 - Energieverandering van fysische en chemische systemen
 - Verandering van kinetische energie van beweging *van de deeltjes* (translatie, rotatie, vibratie)



□ **Opmerking oude cursus:** dit volgt de zgn. Maxwell-Boltzmannverdeling (ter info)



- Verandering van bindingsenergie (intermoleculaire interacties, chemische bindingen)
 - Warmte toevoegen $\rightarrow$ K verhogen, bindingen breken, endotherme omzettingen
 - Warmte afvoeren $\rightarrow$ K verlagen, vorming bindingen, exotherme omzettingen
- Voorbeeld: druk verhogen in zuiger

$$W = F_{ext} \cdot \Delta x$$

$$\left(p_{ext} = \frac{F_{ext}}{A} \right) = p_{ext} \cdot A \cdot \Delta x$$

$$= -p_{ext} \cdot \Delta V$$

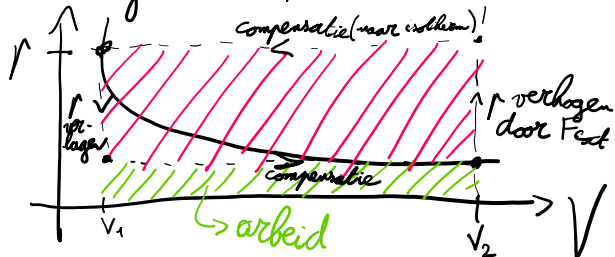
$\Rightarrow \boxed{\delta W = -p_{ext} \cdot dV}$

$\rightarrow$ volume neemt af (en we willen $\delta W > 0$, want: 1. $\vec{F}$ en $\vec{\delta x}$ zelfde richting of 2. E -winst)

We noemen dit de **pV-arbeid**

- Geldt enkel als p_{omg} een c^{te} is (zie later)

wet v. Boyle (gas isotherm proces):



Merk op: we steken er in de ene richting meer arbeid in dan we er in de andere richting uithalen!

- Dit wordt de basis van de tweede hoofdwet

°Merk ook op: er zijn oneindig veel **irreversibele** wegen, maar slechts 1 **reversibele**

- Dit is een voorbeeld van een **reversibel proces**; wat?
 - Proces dat omkeerbaar is, zelfs bij infinitesimale wijziging van de grootte dat het proces stuurt (hier kracht $\Rightarrow$ druk verandert een klein beetje, maar volume verandert ook*)
 - Dit is een veel strengere definitie dan een conservatief systeem in de mechanica $\Rightarrow$ bij een conservatief systeem wordt er niets gezegd over warmte * enkel als $p_{ext} = p_{gas}$!
 - Op de grafiek komt dit overeen met het exact volgen van de isotherme kromme
 - $\Rightarrow$ Zo zie je ook duidelijk dat de arbeid in beide richtingen hetzelfde is! (zie °)
- Hoe bepalen we concreet de energieveranderingen dU ?
 - We zien enkel pV-arbeid, bij een constant volume $\Rightarrow dU = \delta q_V$ $\rightarrow$ subscripten wijzen op V te grootte!
 - We hebben eigenlijk liever constante druk dan constant volume (we willen expansie en inkrimpen*) $\Rightarrow$ Dan hebben we wel onvermijdelijk een stuk pV-arbeid: $dU = \delta q - p_{ext} dV$
 - We voeren een nieuwe toestandsfunctie hiervoor: **enthalpie**

$$H (=q) = U + pV \Rightarrow dH = dU + p dV + V dp$$

$\left(\frac{\partial H}{\partial q} \right) \rightarrow$ constante druk

- Constante druk: gebruik enthalpie $\leftrightarrow$ constant volume: gebruik inwendige energie

$$dH = \delta q_p = C_p \cdot dT \quad dU = \delta q_V = C_V \cdot dT$$

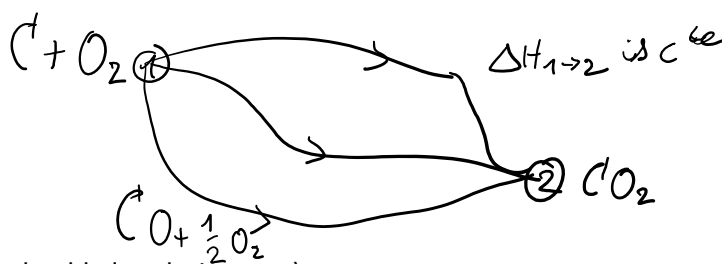
$\rightarrow$ evenredigheidscoëfficiënt

- Enthalpie zal veel belangrijker zijn dan inwendige energie (tabellenboekje: enkel enthalpie)
- **Opmerking 1:** vaak is pV-arbeid verwaarloosbaar ten opzichte van $dU \Rightarrow dH \approx dU$

- Enthalpie zal veel belangrijker zijn ^{vanwege} dan inwendige energie (tabellenboekje: enkel enthalpie)
- Opmerking 1: vaak is pV-arbeid verwaarloosbaar ten opzichte van dU => dH ≈ dU
- *Opmerking 2: ^{noem} $\Delta n = n_{\text{producten}} - n_{\text{reagentia}}$
 => dan is: $\begin{cases} \Delta n > 0 \Rightarrow \Delta V > 0 \Rightarrow \text{expansie} \\ \Delta n < 0 \Rightarrow \Delta V < 0 \Rightarrow \text{inkrimpen} \\ \Delta n = 0 \Rightarrow \text{geen V-arbeid} \end{cases}$ (*) ideale gaswet

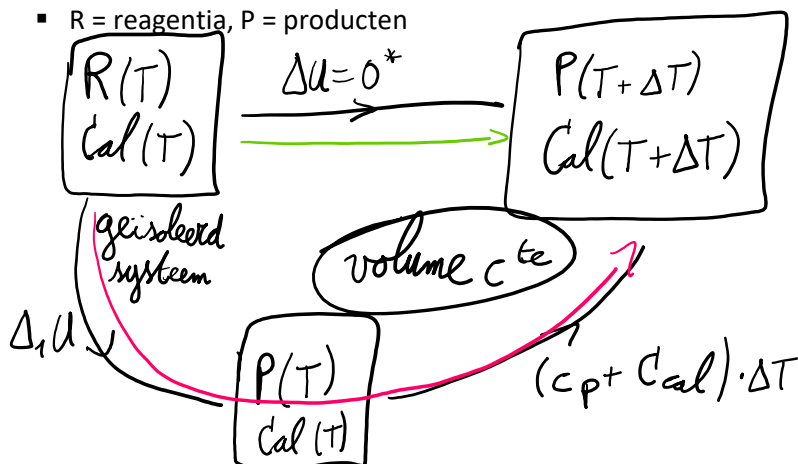
• De wet van Hess (volgens oude cursus: "wet van constante warmtesommatie")

- Wat? De enthalpieverandering voor een gegeven reactie is constant, ongeacht het verloop in één of meerdere stappen
- Waarom?
 - Enthalpie is een toestandsfunctie (want U was dat ook)
 - De verandering hiervan zal enkel een functie zijn van de begin- en eindtoestand
- Deze wet geldt dan ook voor elke toestandsfunctie, niet alleen enthalpie
- Concreet voorbeeld:



- Ander voorbeeld: de calorimeter :)

- R = reagentia, P = producten



$$* dU = \delta q + \delta w = 0$$

$\delta w \rightarrow pV\text{-arbeid bij } c_{te} V$
 $\delta q \rightarrow \text{geïsoleerd systeem}$

=> wet v. Hess: $0 = \Delta_1 U + (c_p + C_{cal}) \cdot \Delta T$

(=> $\Delta_1 U = - (c_p + C_{cal}) \cdot \Delta T \Rightarrow \text{relatie tss.}$

$\Delta_1 U$ en ΔT (niet calibratie)

opm.: er bestaan ook calorimeters met c_{te} druk

=> dan bereken je $\Delta H \begin{cases} \Delta H > 0 : \text{endotherm} \\ \Delta H < 0 : \text{exotherm} \end{cases}$

Thermodynamische tabellen (zie tabellenboekje):

- We hebben duidelijke standaarden nodig
 - Standaardtoestand: druk van **1 bar** (= p°)
 - Als er dus ergens een bolletje staat, denk hieraan (bv. $\Delta_f H^\circ$)
 - Temperatuur niet gestandaardiseerd! => altijd vermeld bij de tabel (voor ons: 298 K)
 - Invoeren van standaardomzetting

- **Standaard reactie-enthalpie** = som van enthalpieën van reactieproducten - som van enthalpieën van reagentia (met bijhorende reactiecoëfficiënten!)
- Voorbeeld: $\Delta_r H^\circ = H^\circ_{m, CO_2} + 2H^\circ_{m, H_2O} - H^\circ_{m, C_2H_6} - 2H^\circ_{m, O_2}$
- Echter, we kunnen de absolute waarde niet bepalen! Enkel verschillen
- => Nood aan referentiewaarden/-toestanden
 - Invoeren van het begrip **vormingsenthalpie**: $\Delta_f H^\circ$
 - Wat? Reactie-enthalpie voor de vorming van **1 mol (!)** van een stofsoort uit de enkelvoudige stoffen waaruit zij is opgebouwd (in een zgn. **vormingsreactie**)
 - En wat met de enkelvoudige stoffen dan? => Referentie is (doorgaans) de meest stabiele vorm van de stof bij 1 bar en 298 K (bv. C(grafiet), O₂ (en niet O₃))
 - Merk op: bij enkelvoudige stoffen in meest stabiele vorm is $\Delta_f H^\circ = 0$
 - We kunnen deze vormingsenthalpie gebruiken als een soort absolute enthalpie, maar onthoud dat *absolute enthalpie eigenlijk niet bestaat*

Specifieke reactie-enthalpieën (ik denk niet dat dit superbelangrijk is)

- **Bindingsdissociatie-enthalpie** of bindingsenergie (vaak genoteerd met D) (zie ook oefeningen)
 - Reactie-enthalpie bij breken van 1 mol *diatomaire (!)** moleculen (of bindingen) voor componenten in de gasfase (bv. F₂) => enthalpie bij vorming binding is dan tegengesteld
- Atomisatie-enthalpie *Je mag grotere moleculen ook hiermee benaderen (bv. H afsplitsen van H₂O)
 - Reactie-enthalpie integraal opbreken van reagens in 1 mol gasatomen (bv. ethyn -> 2 mol atomair H + 2 mol atomair C in de gasfase) (soort ideaal gas van de samenstellende atomen)
 - Genormaliseerd naar eindaantal van 1 mol gasatomen (bv. bij etheen: 0,25 mol beginaantal)
- Verbrandingsenthalpie
 - Reactie-enthalpie bij omzetting van brandstof door reactie met zuurstofgas in CO₂ en water
 - Specifieke energie-inhoud van brandstoffen is verrassend groot (zie slides)
 - Met een kleine hoeveelheid brandstof kan je dus veel doen (per massa-eenheid)
 - Voorbeeld: voedingsstoffen: met 1 pindanoot kan je ~50 verdiepingen doen

De tweede hoofdwet

- Ander voorbeeld bij het reversibel proces
 - Stel dat we een katrol hebben:



- Als we een kracht uitoefenen groter dan het gewicht, zal het gewicht stijgen (analoog voor dalen)
- Dit is echter een irreversibel proces, want een iets kleinere (grotere) kracht zal ons niet van stijgen naar dalen (of omgekeerd) doen gaan
- De voorwaarde om reversibel te verplaatsen, is dat de kracht exact gelijk is aan het gewicht
 - De voorwaarde voor het reversibel proces is nog wel vaak de evenwichtsvoorwaarde!
 - Het proces zou dan oneindig lang duren, maar arbeid en warmte hangen toch niet af van de tijd, dus we moeten hier geen rekening mee houden

Nu voeren we het begrip entropie in en geven we drie mogelijke interpretaties (zie nummers met cirkels errond). Deze drie zijn equivalent. Intuïtief kan je het momenteel zien als een maat voor de wanorde.

- 1 Entropie volgens Clausius (= entropie als afbakening van *mogelijke* energieomzettingen)
 - Stel: je gaat van toestand 1 naar 2, op een reversibel pad, en je berekent de uitgewisselde warmte op dit pad => als je dit deelt door de temperatuur, krijg je een nieuwe toestandsfunctie, namelijk de **entropie** (niet te verwarren met C!)
 - Voor elke toestandsverandering van een systeem geldt dus: $dS = \frac{\delta q_{\text{reversibel}}}{T}$ (eenheid: $\frac{J}{K}$)
 - Maar ook: bij een irreversibel pad: $\frac{\delta q}{T} < dS \Rightarrow \boxed{\delta q < T dS} (*)$
 - Met andere woorden: er is geen enkele manier om dit *groter* dan dS te krijgen!
- Gevolgen hiervan (fenomenologische interpretatie)
 - We beschrijven de inwendige energie:

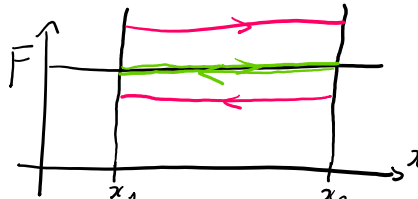
$$du = \delta q + \delta w \Rightarrow du = \delta_{\text{rev}} q + \delta_{\text{rev}} w$$

- we beschrijven de inwendige energie:

$$dU = \delta q + \delta w \Rightarrow dU = \delta_{rev} \cdot q + \delta_{rev} \cdot w$$

$$\stackrel{(*)}{\Rightarrow} \boxed{\delta w > \delta_{rev} w}$$

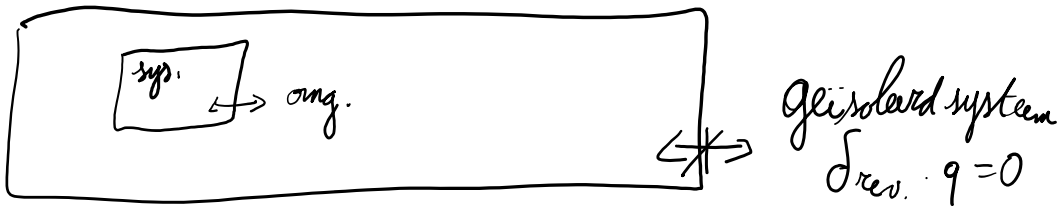
- Eerste geval: de reversibele arbeid is groter dan 0
 - We moeten dus energie erin steken
 - Bij irreversibele processen zullen we dus altijd met grotere krachten (arbeiden) moeten werken dan bij reversibele! => strenger dan de eerste hoofdwet (daar kon het op zich wel)
- Tweede geval: die is kleiner dan 0
 - We krijgen er energie uit
 - Je kan er dus nooit meer arbeid uithalen dan de reversibele limiet vooropstelt
- Figuur:



→ = reversibel
→ = irreversibel

- Dus: bij een kringproces is het beste waarop je kan hopen een nuloperatie qua arbeid
 - Perpetuum mobile van de eerste soort (meer energie) kan dus niet
 - Maar perpetuum mobile van de tweede soort (zelfde toestand) kan ook niet

② Entropie als evolutieprincipe (= entropie als maat voor wanorde en spontaneïteit)



$$dS_{sys} + dS_{omg.} \geq 0 \quad (dS_{daarbuiten} \text{ bij reversibel} = 0)$$

- Entropie stijgt dus alleen maar! (in een groot geïsoleerd systeem, bv. het universum!)
 - Alternatieve formulering tweede hoofdwet: Bij elk irreversibel proces stijgt de entropie van het universum strikt. (En bij een reversibel proces blijft die constant.)
 - Ter info: eigenlijk kan dit ook dalen, maar statistisch gezien is dit quasi onmogelijk
- Evenwicht doet zich voor bij maximale waarde (verandering entropie = 0)
- Let op: de entropie van het systeem moet niet per se omhoog gaan! (enkel sys + omg)
 - Voorbeeld: gas-vloeistof: in de ene richting stijgt de entropie (vloeistof → gas), in de andere richting daalt die (gas → vloeistof) => in elk geval interactie met omgeving
- Andere voorbeelden om wat voeling te krijgen met de grootheid
 - Oplossen van gas in solvent: $\Delta S^\circ < 0$ (wordt minder wanordelijk)
 - Maar: vaste stof of vloeistof in solvent: $\Delta S^\circ > 0$ (wordt wanordelijker)
 - Entropie van covalent vast bestanddeel < entropie van metaalachtig vast bestanddeel

③ Statistische interpretatie (formule van Boltzmann)

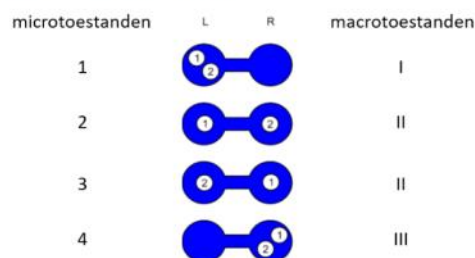
- Entropie als maat voor de realisatiemogelijkheden van een systeem

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

↳ constante v. Boltzmann: $\frac{R}{N_A}$ (krij je als je per molecuule in een gas telt)
↳ W: aantal micro-opties om een macro-systeem te realiseren

- Wat zijn micro- en macrotoestanden nu? (uitleg uit oude cursus, zie ook leerpad op Ufora)

Microscopisch gezien, zijn er echter 4 mogelijke **microtoestanden**. De twee moleculen kunnen we nummeren en de 4 mogelijke microtoestanden worden geïllustreerd in onderstaande figuur. Elke microtoestand heeft een even grote waarschijnlijkheid, namelijk $\frac{1}{4}$. Op macroscopische schaal zijn de tweede en derde microtoestand echter niet te onderscheiden: ze behoren tot dezelfde macrotoestand (II). Als de deeltjes zich willekeurig kunnen verplaatsen tussen de twee ruimtes, zou je dus statistisch gezien verwachten dat macrotoestand II dubbel zo veel voorkomt als macrotoestanden I en III.



- Wat is die W nu concreet?
 - Specifiek voorbeeld: menging van molecule A en B => veel mogelijkheden van verdelingen in de ruimte van die moleculen
 - N_A manieren om A te plaatsen, N_B manieren om B te plaatsen => $N = N_A + N_B$
 - Aantal manieren om over rooster te verdelen: $N \cdot (N - 1) \cdot \dots \cdot 2 \cdot 1$
 - => Permutaties ook wegdoen: $\frac{N!}{N_A! \cdot N_B!}$
- Boltzmann zegt dat meer realisatiemogelijkheden voor een grotere entropie zorgen
 - Als er enkel A of enkel B is, zijn er niet veel realisatiemogelijkheden => geen entropie
 - Als ze 50-50 verdeeld zijn, is W maximaal => entropie maximaal
 - (Kleine fout in slides: #blauw/#totaal, niet #rood)
- Concrete voorbeelden
 - Gasfase heeft meer entropie dan vloeistoffase, want groter volume => grotere W
 - Bij verdubbeling volume: W verdubbelt ook (logisch, want dubbel zo veel mogelijkheden) => stijging entropie met $R \cdot \ln(2)$ per mol
- Afleiding van deze formule (bij een ideaal gas!) (belangrijk!)



constante T
↳ kinetische energie

Bij ideaal gas: geen intermoleculaire krachten tussen gasdeeltjes (en gasdeeltjes zijn puntdeeltjes)
=> Geen kinetische energie door interactie
=> Enkel kinetische energie door beweging

=> $U(T) \Rightarrow dU = C_V \cdot dT \xrightarrow{T_c \text{ te } (*)} dU = 0$
 ↳ hangt enkel hiervan af! (bij interactie zou dit ook nog v. V. hangen)

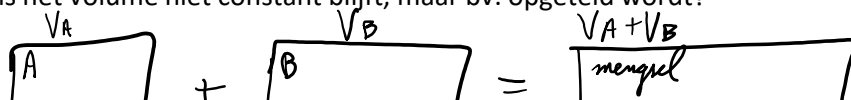
① 1^{ste} wet: $dU = \delta q + \delta w = \delta q - p dV \stackrel{(*)}{=} 0$

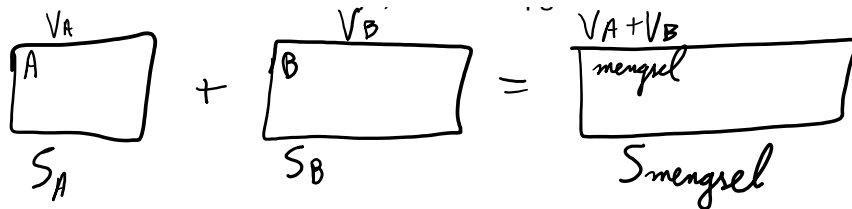
② 2^{de} wet: $dS = \frac{\delta q}{T} = \frac{p dV}{T}$ Voorwaarde om reversibel te zijn: externe druk = gasdruk (zie pV-arbeid)

=> $\int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{p dV}{T} \Rightarrow \Delta S_m = R \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$ (bij isotherme expansie) (per mol)

Opmerking: op het einde van dit stuk leiden we eens interpretatie 1 uit 3 af, en kijken we naar de entropie als de temperatuur wel verandert.

- Nog een belangrijke eigenschap: de **additiviteit**
 - Wanneer is S van een mengsel ab gelijk aan $S_a + S_b$? (m.a.w. entropieverandering = 0)
 - Als het volume constant blijft, geldt dit (tenminste bij ideale gassen) (we nemen dit aan)
 - Wat als het volume niet constant blijft, maar bv. opgeteld wordt?





$$\begin{array}{l} \textcircled{1} \text{ voor } A: V_A \rightarrow V_A + V_B \text{ (zonder mengen)} \\ \textcircled{2} \text{ " } B: V_B \rightarrow \text{ " } \text{ (")} \\ \textcircled{3} \text{ mengen bij } c^{\text{te}} V \end{array} \left| \begin{array}{l} \Rightarrow \Delta S = n_A \cdot R \cdot \ln\left(\frac{V_A + V_B}{V_A}\right) \\ \Rightarrow \Delta S = n_B \cdot R \cdot \ln\left(\frac{V_A + V_B}{V_B}\right) \\ \Rightarrow \Delta S = 0 \text{ (juist geregeld)} \end{array} \right.$$

$$\Rightarrow \Delta_{\text{meng}} S = n_A \cdot R \cdot \ln\left(\frac{V_A + V_B}{V_A}\right) + n_B \cdot R \cdot \ln\left(\frac{V_A + V_B}{V_B}\right)$$

$$\text{opm.: molfractie } x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \left(= \frac{V_A}{V_A + V_B} \right)$$

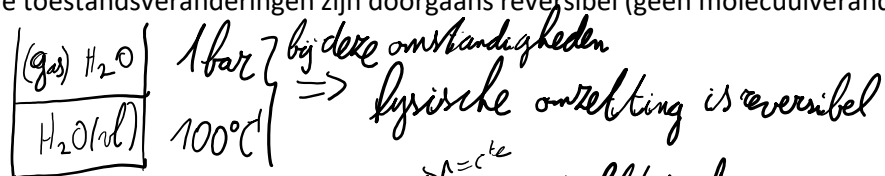
(of χ_A) ↳ totaal

$$\Rightarrow \Delta_{\text{meng}} S = R \cdot (n_A + n_B) \cdot \left(x_A \cdot \ln\left(\frac{1}{x_A}\right) + x_B \cdot \ln\left(\frac{1}{x_B}\right) \right)$$

per mol $(\div (n_A + n_B))$

$$\Rightarrow \Delta_{\text{meng}} S_m = -R (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

- Conclusie: mengen is dus niet triviaal, en gaat dus wel degelijk gepaard met een entropieverandering $\Rightarrow$ het is dus niet gemakkelijk om de stoffen A en B terug te scheiden
 - Aangezien $\Delta_{\text{meng}} S_m > 0$ (ga na), zal je er energie moeten insteken om dit om te keren
- Entropie en fysicochemische processen
 - Fysische toestandsveranderingen zijn doorgaans reversibel (geen molecuulveranderingen)



$$\Rightarrow \Delta S = \frac{\delta q_{\text{rev.}}}{T} = \frac{\Delta H}{T}$$

↑ c^{te} verschil tussen fasen

regel v. Hildebrand (empirisch) evenwichtstemp. (hier 100°C) bij 1 bar

- Voorbeelden: smelten, verdampen (denk na: is $\Delta_{\text{smelt}} S$ groter of kleiner dan $\Delta_{\text{verd}} S$?)
- Opmerking oude cursus: $\Delta_{\text{verd}} S$ ligt bij vloeistoffen zonder H-bruggen doorgaans rond $88 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ (= regel van Trouton)
- Chemische toestandsveranderingen zijn doorgaans irreversibel onder p en T (molecuulver.)
 - We hebben geen knop waaraan we infinitesimaal kunnen draaien (druk, temperatuur)
 - Echter: bij elektrochemie zullen we de spanning kunnen veranderen $\Rightarrow$ toch reversibel
 - Geen relatie tussen reactie-enthalpie en reactie-entropie (i.t.t. fysische processen)
 - $\Rightarrow$ We moeten ze beide in een tabel steken: bij enthalpie is dit met vormingsreacties, maar met entropie niet*

chemische toestandsveranderingen
$\rightarrow$ irreversibel onder p-T controle
✓ chemisch evenwicht
✓ elektrochemisch evenwicht
$\Delta S^\circ = \sum \nu_p S^\circ(p) - \sum \nu_r S^\circ(r)$

→ irreversibel onder p-T controle

- ✓ chemisch evenwicht
- ✓ elektrochemisch evenwicht

$$\Delta S^\circ = \sum_p \nu_p S^\circ(p) - \sum_r \nu_r S^\circ(r)$$

→ additiviteit

- ✓ geen mengfasen
- ✓ ideale gasmengsels

→ stoichiometrische coëfficiënten

- Algemeen: $\Delta S^\circ = S^\circ(\text{prod.}) - S^\circ(\text{reag.})$

*Sike, we kunnen toch absolute waarden van entropie vinden, door **de derde hoofdwet (Nernst)**

- Hij keek naar verschillende verschijningsvormen van zwavel (exacte details caren niet)
- => Wat bleek: er was een relatie tussen de twee, en weeral was dit gegeven door:

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} \rightarrow \text{warmte} \left\{ \begin{array}{l} \text{uitwisseling} \\ \text{-effect} \end{array} \right.$$

- Oké, maar dit is bij een bepaalde temperatuur => wat als de temperatuur naar 0 K gaat voor beide kristallen?

$$\Delta S = \int_1^2 dS = \frac{\delta q}{T} = \int_{0K}^{\infty} \frac{C_p \cdot dT}{T}$$

- Wat blijkt: het entropieverschil bij 0 K is 0 J => algemeen geldig
- Derde hoofdwet: $\Delta S_0^\circ = 0 \frac{J}{K \cdot mol}$

Blanch $\Rightarrow S_0^\circ = 0 \frac{J}{K \cdot mol}$ "als ze toch gelijk zijn, stel dat dan gelijk aan 0"

- Dus: Bij 0 K is de entropie van een perfect kristallijne stof gelijk aan 0 (1 realisatiemogelijkheid)!
 - Let op: bij waterige oplossing is de referentie anders: daar is $S^\circ(H^+_{(aq)}) = 0$
 - => Daar kan het dus wel zijn dat $S^\circ < 0$
- Conclusie: de enthalpie en entropie die in het tabellenboekje staan, hebben weinig met elkaar te maken (vormingsreactie <-> absolute entropie)

Nog een laatste toestandsfunctie: **vrije enthalpie**

- We zien hier redelijk wat manieren om deze grootheid voor te stellen => zorg dat je ze uit elkaar kan houden, en goed weet wat de voorwaarden zijn
- Probleemstelling
 - We hebben bij entropie een formule gezien met systeem + omgeving, maar we willen eigenlijk enkel kijken naar het systeem => hoe invloed omgeving weghalen?
 - Combinatie eerste en tweede hoofdwet: entropieverandering hangt af van verandering inwendige energie en verandering volume, maar we hebben liever druk en temperatuur
 - Bijschaven van het evolutie- en evenwichtsprincipe

- Afleiding:

$$dS_{\text{omg.}} = \frac{\delta q_{\text{omg.}}}{T} = \frac{dU_{\text{omg.}}}{T} + \frac{\delta w_{\text{omg.}}}{T} \quad (+)$$

- (*) Arbeid die je levert als de toestandsverandering vd. omgeving reversibel wordt doorgevoerd
- dU_{omgeving} kunnen we vervangen door $-dU_{\text{systeem}}$ (wegens behoud van energie)

$$\Rightarrow dS_{\text{omg.}} = \frac{-dU_{\text{sys.}}}{T} + \frac{\delta w_{\text{omg.}}}{T}$$

$$\Rightarrow T(dS_{\text{sys.}} + dS_{\text{omg.}}) \geq 0 \quad \Rightarrow T(dS_{\text{sys.}} - \frac{dU_{\text{sys.}}}{T} + \frac{\delta w_{\text{omg.}}}{T}) \geq 0 \quad (*)$$

$$\Rightarrow dU_{\text{sys.}} - TdS_{\text{sys.}} \leq +\delta w_{\text{omg.}} \quad (*)$$

tekenconventie: $\delta w > 0 \Rightarrow dH \dots \uparrow$

tekenconventie: $\delta w > 0 \Rightarrow dU_{\text{sys}} \uparrow$
 $\Rightarrow dU_{\text{omg.}} = \delta q - \delta w \Rightarrow dU_{\text{omg.}} \downarrow$

- We werken voor de arbeid dikwijls met **pT-controle** (geen spanningsverschillen toegelaten)
 - Wat? We stellen druk en temperatuur constant in (denk aan onze standaarden)
- $\Rightarrow$ De arbeid wordt dan de pV-arbeid ($-p \cdot dV$)
- Later zien we nog arbeid door spanningsverschillen (elektrochemie)

$$(*) \Rightarrow dU_{\text{sys}} + p dV_{\text{sys}} - T dS_{\text{sys}} \leq \delta w_{\text{omg., net}}$$

- Vrije enthalpie G wordt dan:

$$G = U + pV - TS$$

- Engels: Gibbs free energy
- Als differentiaal:

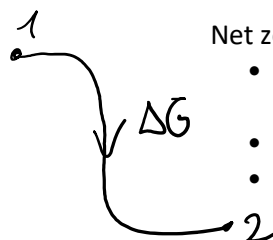
$$\textcircled{*} dG = dU + p dV + V dp - T dS - S dT \quad (p, T\text{-controle})$$

$$\Rightarrow \boxed{dG \leq 0} \quad (p, T\text{-controle en enkel pV-arbeid})$$

$$\textcircled{*} \text{ of: } dG \leq \delta w_{\text{omg., net}} \quad (p, T\text{-controle})$$

Betekenis: ΔG is de maximale energie die het systeem vrij kan omzetten in nuttige arbeid (sys $\rightarrow$ omg)

- Visueel:



Net zoals bij entropie:

- Reversibel: je haalt er even veel arbeid uit ($\Delta G < 0$) als delta G aanduidt (of je steekt er even veel in ($\Delta G > 0$))
- Irreversibel: je haalt er minder uit, je steekt er meer in
- Je haalt er nooit meer uit of steekt er nooit minder in

○ Dus: $w_{\text{irreversibel}}^{\text{nuttig}} < \Delta G$

- Wat kunnen we hiermee doen? Enkel naar het systeem kijken, en enkel onder pT-controle
- Merk op: $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$
- Betekenis van delta G
 - Als dit kleiner is dan 0, zal het proces spontaan* verlopen; groter dan 0 is antispontaan
 - *Let op: het woord "spontaan" zegt niets over de tijd, wel over de energie!
 - Het is zelfs mogelijk dat $\Delta G < 0$ en er nog geen effectieve reactie is (bv. te traag)
 - Voorbeeld van antispontaan proces: leven op aarde $\Rightarrow$ er is hier arbeid nodig! (zon)
 - Als de delta H en delta S elkaar "tegenwerken", zal delta G rond 0 liggen $\Rightarrow$ balans
- Toegepast op fysische toestandsveranderingen
 - We voegen warmte toe aan water en stoppen dit in een T(Q)-grafiek $\Rightarrow$ zorgt voor stijgingen, maar ook plateaus (zie slides)
 - Eerste plateau bij 0°C: hier laten we het water smelten (100°C: water verdampen)
 - Bij zo'n plateau is de entropieverandering: $\Delta S = \frac{\Delta H}{T} \Leftrightarrow \Delta H - T \Delta S = 0 \Rightarrow \Delta G = 0$
 - Er is dus een evenwicht tussen het aantal moleculen in de damp- en vloeistoffasen!
 - Vrije enthalpie per mol van damp = die van de vloeistof
 - Analooq voor vloeistof en vaste stof

- Toegepast op chemische toestandsveranderingen
 - Reminder: nu stelt de stoichiometrische coëfficiënt voor
 - Weeral hebben we het probleem dat er geen absolute waarden mogelijk zijn
 - => We lossen dit op dezelfde manier op als bij enthalpie: met vormingsreacties/-enthalpieën
 - => In tabellen verwijzen delta H en delta G dus naar hetzelfde (vormingsreacties) maar S naar iets compleet anders (entropie bij 0 K) => niet proberen te combineren
- Hebben we ons tweede probleem al opgelost? => kijk naar de differentiaaluitdrukkingen

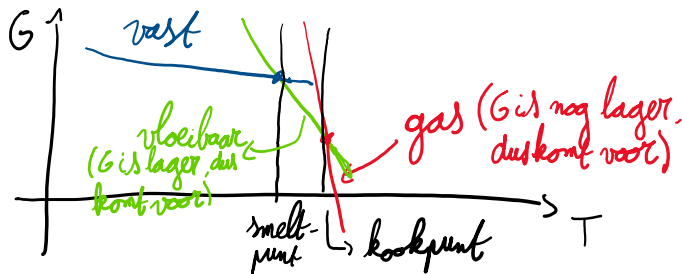
$$\textcircled{a} dG = dU + p dV + V dp - S dT - T dS$$

$$\textcircled{a} dU = \delta_{\text{rev.}} q + \delta_{\text{rev.}} w = T dS - p dV$$

$$\Rightarrow G(p, T) \rightarrow dG = \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p}_{-S} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T}_{V} dp \quad \left[\text{bij reversibel proces en veranderlijke } p \text{ en } T \right]$$

yippeee!

- G(T)-grafiek
 - Vast water: als T stijgt => G daalt, want helling is -S en $S > 0$ (volgt uit derde hoofdwet)
 - Vloeibaar water: T stijgt => G daalt meer, want S is hoger in vloeibare fase
 - Gasfase: nog meer dalen



- Vrije enthalpie van een ideaal gas: integreren:

$$\int_{p^0}^p (dG)_T = \int_{p^0}^p V dp \quad \text{ideale gaswet } (V = \frac{n \cdot R \cdot T}{p})$$

$$\Leftrightarrow G(p, T) - G(p^0, T) = n \cdot R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{p}{p^0}\right)$$

$$\Rightarrow \boxed{G(p, T) = G^0(T) + RT \ln\left(\frac{p}{p^0}\right)}$$

voor 1 mol (molaire vr. enth.)

- Geeft ons een verband tussen vrije enthalpie bij p^0 en een random vrije enthalpie
- Gecondenseerde fase: hier hebben we geen "ideale vloeistofwet" => Taylorreeks ter benadering

$$(dG)_T = V dp \quad \left(V = V^0 + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T (p - p^0) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial p^2}\right)_T (p - p^0)^2 + \dots \right)$$

integreren $\Rightarrow G(p, T) - G^0(T) = \int_{p^0}^p V dp$

$\Leftrightarrow V^0 (p - p^0) + K_T \cdot V_r$

$K_T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ (uit tabellen te halen)

$$\stackrel{(\infty)}{=} V_m^0 (p - p^0) + \frac{K_T \cdot V}{2} (p - p^0)^2 + \dots \Rightarrow \text{teje uitrekenen}$$

$$\Rightarrow G(p) = G(p^0) + V_m^0 \cdot (p - p^0) + \frac{K_T \cdot V}{2} \cdot (p - p^0)^2 + \dots \quad (\text{slides})$$

- **Conclusie: de vrije enthalpie is in essentie drukonafhankelijk** (bijdrage is verwaarloosbaar, niet eens een duizendste van het totaal, en dan nog bij 100 bar)
- $\Rightarrow$ Je mag altijd de waarde bij 1 bar gebruiken (enkel bij zuiver gecondenseerde fasen: vloeistoffen, vaste stoffen)
 - Daar is het molair volume namelijk klein
 - Bij gassen is dat echter niet klein! Gebruik dan het kader hierboven
- Echter, we hebben hier gezegd dat alles per mol is $\Rightarrow$ bij reacties is dit wel belangrijk
 - $\Rightarrow$ G zal dus ook afhangen van de stofhoeveelheden!

$$G(p, T, n_A, n_B)$$

$$\hookrightarrow dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_A, n_B} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_A, n_B} dp$$

$$+ \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial n_A} \right)_{p, T, n_B}}_{\mu_A} \cdot dn_A + \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{p, T, n_A}}_{\mu_B} \cdot dn_B$$

- De μ 's zijn de **chemische potentiaal (!!)**: de verandering van de vrije enthalpie bij toevoeging van 1 mol, bij constante druk, bij constante temperatuur

$$\Rightarrow dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$$

Meer over die chemische potentiaal

- Bij een zuivere stof: $G = G_m(p, T) \cdot n$ (want G is een extensieve toestandsfunctie)
 - Partiële afgeleide:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_A} \right)_{p, T} = G_m(p, T) = \mu_A \Rightarrow \text{gemakkelijk}$$
 - Bij gecondenseerde fasen veronderstellen we altijd dat de druk weinig invloed heeft (!!), dus:

$$\mu_A = G_{m,A}^0(p, T) \Rightarrow \text{zie tabel}$$
 - Bij ideale gassen veronderstellen we altijd dat de ideale gaswet geldt (!!), dus:

$$\mu_A = \underbrace{G_{m,A}^0(T)}_{\mu_A^0(T)} + RT \ln \left(\frac{p_A}{p^0} \right) \rightarrow \text{partieeldruk v. die component in gas}$$

$\hookrightarrow$ drukafhankelijkheid

- Algemeen: we schuiven iets naar voren:

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln a_A \rightarrow \text{activiteit}$$

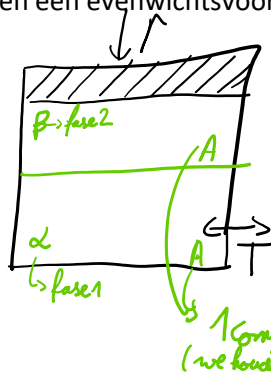
$\hookrightarrow$ hangt af v. systeem

$\hookrightarrow$ standaardwaarde (tabel)

- Echter, we weten nog altijd niet wat de **activiteit** is, dus we weten de chemische potentiaal ook niet $\Rightarrow$ dit lossen we later wel op
 - Extra detail (NK): eigenlijk is $a = \gamma \cdot$ (de activiteit in kwestie) met gamma de "activiteitscoëfficiënt" (maar bij een ideale oplossing/gas is $\gamma = 1$, dus dit caret niet)

- o Eigenlijk weten we al de activiteit bij een zuivere stof (1) en bij een ideaal gas (p_A/p°)

We bepalen een evenwichtsvoorwaarde (dit zullen we altijd met chemische potentialen doen!)



$$\begin{aligned} (p, T) \\ dG &\leq 0 \\ \hookrightarrow dG &= 0 \text{ (evenwicht)} \\ \Rightarrow G &= G^\alpha + G^\beta \\ \Rightarrow dG &= dG^\alpha + dG^\beta := 0 \text{ (ev.)} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow dG = -SdT + \cancel{Vdp} + \mu_A dn_A = 0 \quad \begin{array}{l} \text{(andere termen} \\ \text{vielen al weg} \\ \text{door } dU = Tds - pdV) \end{array}$$

$\hookrightarrow p, T\text{-controle}$

$$\text{op splitsen per fase (A, B)} \Rightarrow \mu_{A,\alpha} dn_{A,\alpha} + \mu_{A,\beta} dn_{A,\beta} = 0$$

$$\begin{array}{l} \text{gesloten sys. (*)} \\ (n_A = n_{A,\alpha} + n_{A,\beta}) \\ \Rightarrow dn_A = dn_{A,\alpha} + dn_{A,\beta} = 0 \end{array} \Rightarrow \mu_{A,\alpha} dn_{A,\alpha} - \mu_{A,\beta} dn_{A,\alpha} = 0$$

$$\Leftrightarrow (\mu_{A,\alpha} - \mu_{A,\beta}) \cdot dn_{A,\alpha} = 0 \Rightarrow \boxed{\mu_{A,\alpha} = \mu_{A,\beta}} \quad \text{(fysiek evenwicht)}$$

Opmerkingen: dit geldt ook voor ...

- ... evenwicht tussen meer dan twee fasen ($\alpha, \beta, \gamma, \dots$)
- ... evenwicht bij een meercomponentsysteem (A, B, C, ...)

Extra afleidingen/aanvullingen (zie leerpad Ufora)

- pV-arbeid als omgevingsdruk geen constante is

$$\begin{aligned} \delta w_{pV} &= -p_{\text{omg}} \cdot dV \Rightarrow \int_1^2 \delta w_{pV} = - \int_1^2 p_{\text{omg}} \cdot dV \stackrel{(*)}{=} -n \cdot R \cdot T \cdot \int_1^2 \frac{dV}{V} \\ (*) \text{ ideale gaswet: } p \cdot V &= n \cdot R \cdot T \Leftrightarrow p = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} \\ \Rightarrow w_{pV} &= -n \cdot R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \end{aligned}$$

uitwerken

- Intensief of extensief? (antwoord op vraag van het begin van dit stuk)
 - o Extensief: $\Delta H, \Delta S$ (meer deeltjes = meer wanorde), $\Delta G, \Delta U$, volume (Δn bepaalt ΔV)
 - Let dus bij deze grootheden op de stoichiometrische coëfficiënten van je reactie
 - o Intensief: druk, temperatuur, (elektrische potentiaal)
- Afleiding van $\Delta S_m = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$ uit $S = k_B \cdot \ln W$ bij reversibele, isotherme expansie van 1 mol ideaal gas

$$\begin{aligned} w_{pV} &= -n \cdot R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = -R \cdot T \cdot \ln \frac{W_2}{W_1} = -R \cdot (\ln W_2 - \ln W_1) \cdot T \stackrel{(*)}{=} -\Delta S_m \cdot T \\ \Rightarrow \Delta S_m &= -\frac{w_{pV}}{T} \Rightarrow \Delta S_m = \frac{q_{\text{rev}}}{T} \\ \hookrightarrow \Delta U &= 0 \text{ (constante } T, \text{ ideaal gas) dus } q = -w \\ (*) \text{ gezien } S &= k_B \cdot \ln W, \text{ is dit per mol: } S_m = N_A \cdot k_B \cdot \ln W = R \cdot \ln W \end{aligned}$$

- Entropie bij temperatuursverandering

$$\Delta S_{T_1 \rightarrow T_2} = \int_{T_1}^{T_2} dS = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta q}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{n \cdot c \cdot dT}{T} = n \cdot c \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

$$\Delta S_{T_1 \rightarrow T_2} = \int_{T_1}^{T_2} dS = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta q}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{n \cdot C \cdot dT}{T} = n \cdot C \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

↳ concreet: C_p (bij c^k_p)
of C_v (bij c^k_v)

Toepassing

Uit wat we al weten kunnen we door deze hoofdwet de **absolute entropiewaarde van een stof bij een bepaalde druk en temperatuur** berekenen met behulp van volgende vergelijking.

$$S = 0 + \int_0^{T_{\text{smelt}}} n \cdot C_{p(s)} \cdot \frac{dT}{T} + \frac{n \cdot \Delta H_{\text{smelt}}}{T_{\text{smelt}}} + \int_{T_{\text{smelt}}}^{T_{\text{vpt}}} n \cdot C_{p(l)} \cdot \frac{dT}{T} + \frac{n \cdot \Delta H_{\text{verd}}}{T_{\text{vpt}}} + \int_{T_{\text{vpt}}}^T n \cdot C_{p(g)} \cdot \frac{dT}{T}$$

We starten met een entropie van 0 bij 0 K en tellen daar telkens de entropieverandering van de temperatuursverhoging en faseveranderingen (zie eerder) bij op. Afhankelijk van de aggregatietoestand van de stof bij de gekozen temperatuur heb je meer of minder termen uit de formule nodig:

Let op! De gegeven temperaturen moeten in Kelvin weergegeven worden!

! Opmerking: De term

$$\int_0^{T_{\text{smelt}}} n \cdot C_{p(s)} \cdot \frac{dT}{T}$$

leidt tot een vergelijking waarbij gedeeld wordt door 0.

Om dit te vermijden kan men ofwel de benadering van Debye gebruiken voor temperaturen dichtbij 0 K, of men kan de term vereenvoudigen door 0 te vervangen door 1 kelvin. **Deze laatste vereenvoudiging dient toegepast te worden in de tweede onderstaande oefening.** → zie leerpad

- Visualisatie van deze formule: zie fig. 13.9 op p. 239 in de oude cursus
- Link tussen entropie van universum en vrije enthalpie van het systeem, bij constante p en T :

$$\Delta G_{\text{sys}} = \Delta H_{\text{sys}} - T \cdot \Delta S_{\text{sys}}$$

$$\Leftrightarrow \frac{-\Delta G_{\text{sys}}}{T} = \underbrace{-\frac{\Delta H_{\text{sys}}}{T}}_{\substack{\parallel \\ +\Delta H_{\text{omg}}}} + \Delta S_{\text{sys}}$$

↑ p, T -controle
 $\frac{\delta q_{\text{omg}}}{T} = \Delta S_{\text{omg}}$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta S_{\text{univ}} = -\frac{\Delta G_{\text{sys}}}{T}}$$

$\text{sys} + \text{omg} = \text{univ}$

gevolg als $\Delta G_{\text{sys}} = 0$, is S_{univ} maximaal

- Van 't Hoff-vergelijking: zie werkcollege 5 en oude cursus p. 252-253 (sectie 13.18)

Fysisch evenwicht

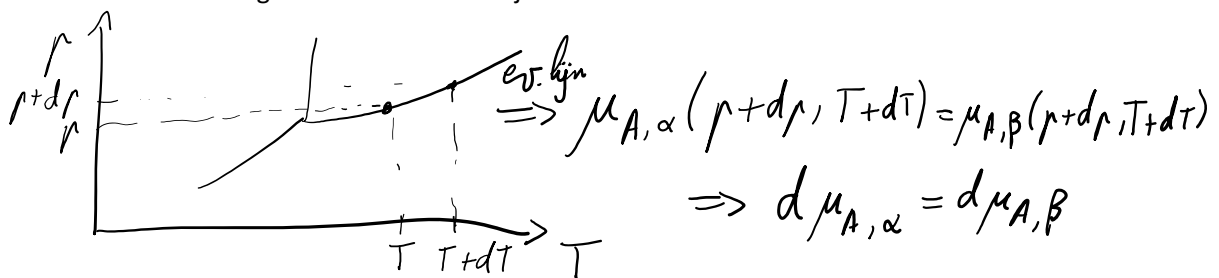
donderdag 24 oktober 2024 19:50

Inleiding: verband tussen partiedruk van water en de temperatuur

- Grafiek slides: als T stijgt, stijgt $p(\text{H}_2\text{O})$ ook (lijkt exponentieel)
- Bovenaan is er een soort bovengrens, waarboven er geen enkel meetpunt is
- Onderaan lijkt er niet echt een duidelijke ondergrens te zijn
- $\Rightarrow$ Er zijn combinaties van druk en temperatuur waarbij water nooit in de gasfase zal voorkomen!
 - Namelijk, dan zal het als vloeistof of vaste stof voorkomen

Dit geeft aanleiding tot het **fasendiagram**: dit bakent gebieden af waar enkel vast, gas, vloeistof voorkomt

- Bij zo'n diagram: houd bij een open systeem rekening met de externe druk (p. 285 van de oude cursus)
- Lijnen tussen de fasen: evenwichtslijnen (twee fasen kunnen voorkomen): sublimatielijn, smeltlijn, verdampingslijn (hier zijn de chemische potentialen van de twee betrokken fasen gelijk)
 - De grafiek is naar boven begrensd door de sublimatielijn, en onderaan door de verdampingslijn
 - Gevolg: Er is bij elke gekozen temperatuur maar één druk die tot een evenwicht leidt
- Er is ook het **tripelpunt**: hier komen de drie fasen tegelijk voor (chemische potentiaal van alle fasen gelijk)
- Het **kritisch punt** is eigenaardig: hierna zal je geen faseovergang tussen gas en vloeistof meer hebben
 - $\Rightarrow$ Er is dan geen tweede plateau meer in de $T(Q)$ -grafiek
 - Er is dan geen lijn meer waar de ene fase direct de andere wordt $\Rightarrow$ eerder een continue overgang (naar rechts gaan = ideaal gas worden) $\Rightarrow$ de stof wordt dan **superkritisch**
- Hoe vinden we een uitdrukking voor de evenwichtslijnen?



$$\mu_A = G_{A,m} \Rightarrow -S_{m,A}^\alpha dT + V_{m,A}^\alpha dp = -S_{m,A}^\beta dT + V_{m,A}^\beta dp$$

$$\Rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{S_{m,A}^\alpha - S_{m,A}^\beta}{V_{m,A}^\alpha - V_{m,A}^\beta} \Rightarrow \text{verband tuss. } p \text{ en } T!$$

of: $\left(\text{bij ev. is } \Delta S = \frac{\Delta H}{T} \right)$

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{1}{T} \frac{\Delta H_m}{\Delta V_m}} \Rightarrow \text{Clapeyronvgl.}$$

- We kijken naar verschillende faseovergangen (enkel in één richting door conventie: delta H groter dan 0 houden)
 - Volumeverandering (kwalitatief)
 - $\hookrightarrow$ de andere richting is bv. $\Delta H_{\text{condensatie}} = -\Delta H_{\text{verdampen}} < 0$
 - L $\rightarrow$ g: verdampen: delta V is positief $\Rightarrow$ helling evenwichtslijn is positief
 - S $\rightarrow$ g: sublimeren: idem
 - S $\rightarrow$ l: smelten: bijna altijd positief, soms negatief $\Rightarrow$ helling evenwichtslijn bijna altijd positief
 - Stoffen die krimpen wanneer ze smelten: voornaamste voorbeeld is water!
 - Enthalpieverandering (kwantitatief)
 - Verdampingsenthalpie (l $\rightarrow$ g of s $\rightarrow$ g): verbreken van intermoleculaire interacties $\Rightarrow$ veel energie nodig (~ 40 kJ/mol)
 - Smelten (s $\rightarrow$ l): eerder reorganiseren $\Rightarrow$ minder energie nodig ($\sim 5-10$ kJ/mol)

- Verdampingsenthalpie (l → g of s → g): verbreken van intermoleculaire interacties ⇒ veel energie nodig (~40 kJ/mol)
- Smelten (s → l): eerder reorganiseren ⇒ minder energie nodig (~5-10 kJ/mol)
- Volumeverandering (kwantitatief)

$$\text{l} \rightarrow \text{g} \quad \Delta V = V_{m,g} - V_{m,l} \approx V_{m,g}$$

$\hookrightarrow M(\text{H}_2\text{O}) = 18,02 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \rightarrow 18 \text{ mL per mol}$

~~bij 0°C, 1 bar: 22,4 L~~

$$\Rightarrow V_m = \frac{RT}{p} \quad (p \approx 0,1 \text{ bar}; T \approx 10-20^\circ\text{C})$$

$$\Rightarrow \text{neem } 1 \text{ m}^3$$

$\text{l} \rightarrow \text{g}$ analoog $\rightarrow 18 \text{ mL water voor } 1 \text{ mol} = c(\text{water in water}) = \frac{1000}{18} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \approx 55,6 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$

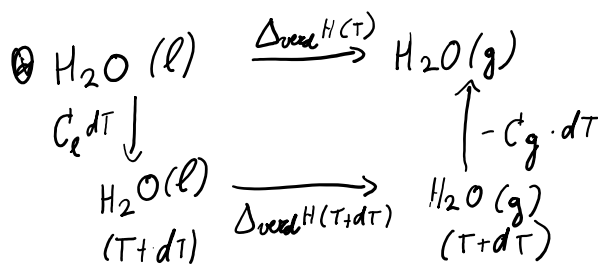
$\text{l} \rightarrow \text{g} \sim 1,8 \text{ mL} \oplus$ (ijsberg: ~10% boven water $\Rightarrow \Delta V$ van 10%) ⊕ bij water: lichtjes negatief

$\Rightarrow$ smelttemp. hangt dus nauwelijks af v. p
(in essentie verticale evenwichtlijn)

We willen een relatie tussen de evenwichtstemperatuur en de druk (bij l → g) (vertrekpunt: Clapeyronvergelijking):

$$\oplus \quad dp = \frac{1}{T} \frac{\Delta H_m}{\Delta V_m} dT \quad \Delta V_m \rightarrow \approx V_{m,g} = \frac{RT}{p}$$

$$\Rightarrow \frac{dp}{p} = \frac{1}{T^2} \frac{\Delta H_m}{R} dT \quad \Delta H_m \rightarrow \approx 40 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$



wet v. Hess: $\Delta_{\text{verd}} H(T) = \Delta_{\text{verd}} H(T+dT) + (C_l - C_g) \cdot dT$

$$\Rightarrow \frac{d}{dT} \Delta_{\text{verd}} H = C_g - C_l$$

- Grootte-orde van deze delta H is ~50 J/mol·K ⇒ veel kleiner dan die ~40 kJ/mol
- ⇒ Eerste benadering: delta H is temperatuursonafhankelijk:

- Opmerking: eigenlijk daalt ΔH lichtjes en wordt die 0 bij het kritisch punt

$$\int_{p^0}^p \frac{dp}{p} = \int_{T^0}^T \frac{\Delta H_m}{R} \cdot \frac{dT}{T^2}$$

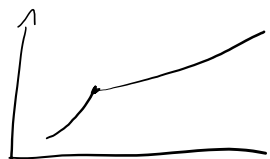
.....

$$\bar{r}^0 \quad \bar{T}^0 \quad \Delta H_{\text{verm}}^{\text{als}} \Rightarrow \boxed{\ln\left(\frac{\bar{r}}{\bar{r}^0}\right) = -\frac{\Delta H_{\text{m}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^0}\right)}$$

$\Rightarrow$ Clausius-Clapeyron

(omvormen naar p :
 $p = p^0 \cdot e^{-\frac{\Delta G^0(T)}{RT}}$)

- Grafiek (zie slides)
 - $1/T$ op x-as (grootste temperatuur is links!) en $\ln(p_A)$ op y-as $\Rightarrow$ Clausius-Clapeyron: lineair verband
 - We zien twee lijnen met verschillende hellingen
 - Links = verdampingsevenwicht (helling rechte gegeven door enthalpieverandering)
 - Rechts = sublimatie-evenwicht (sublimatie-enthalpie is iets groter dan verdampingsenthalpie)
 - Knikpunt = tripelpunt! $\hookrightarrow$ concreet: $\Delta_{\text{sub}} H^0 = \Delta_{\text{verd}} H^0 + \Delta_{\text{smelt}} H^0 \approx (40+6) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
 - Dampspanning** van een vaste stof of vloeistof = druk van de gasdeeltjes bij vl $\rightarrow$ g of v $\rightarrow$ g
- We konden hier ook op een andere manier geraakt zijn, m.b.v. de chemische potentiaal



$$\mu_{A,l} = \mu_{A,g}$$

$$\mu_{A,l}^0(T) = \mu_{A,g}^0(T) + RT \ln\left(\frac{\bar{r}}{\bar{r}^0}\right)$$

$\uparrow$ gestaaagd

veronderstellingen:

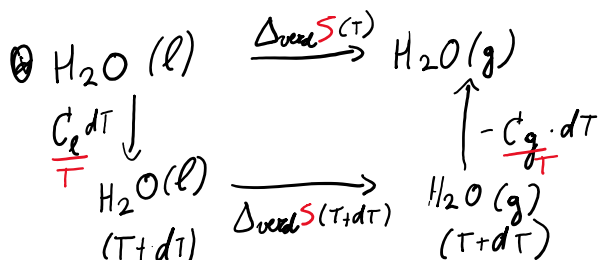
- Zuivere stof ($a=1$) links
- G + p , m.a.w. $(dG_m)_T = V_m dp$ met $V_{m,l}$ erg klein $\hookrightarrow V_{m,l}$ te verwaarlozen t.o.v. $V_{m,g}$
- ideaal gas rechts ($V_{m,g} = \frac{RT}{p}$, ideale gaswet)

$$\Rightarrow \ln\left(\frac{\bar{r}}{\bar{r}^0}\right) = -\frac{\mu_{A,g}^0(T) - \mu_{A,l}^0(T)}{RT}$$

$$= -\frac{\Delta_{\text{verd}} G^0(T)}{RT}$$

$$= -\frac{\Delta_{\text{verd}} H^0(T) - T \Delta_{\text{verd}} S^0(T)}{RT}$$

- Opmerking: delta G is altijd temperatuursafhankelijk!! $\Rightarrow$ let op bij tabellen
 - Delta H hebben we wel temperatuursonafhankelijk verondersteld
- We passen nu de wet van Hess toe op delta S i.p.v. delta H:



wet v. Hess: $\Delta_{\text{verd}} S(T) = \Delta_{\text{verd}} S(T+dT) + (C_l - C_g) \cdot dT$

$$\Rightarrow \frac{d}{dT} \Delta_{\text{verd}} S = \frac{C_g - C_l}{T}$$

1.0 veronderstelt $\Delta_{\text{verd}} H$ is niet verwaarloosbaar klein

$$\Rightarrow \frac{a}{dT} \Delta_{\text{verd}} S = \underline{C_p - C_l} \frac{1}{T}$$

we veronderstellen $\Delta C = 0$ (net zoals bij ΔH is dit verwaarloosbaar klein)

$\Rightarrow \Delta_{\text{verd}} S$ ook temp. onafh.!

dit geeft: $\ln\left(\frac{p}{p^0}\right) = - \frac{\Delta_{\text{verd}} H^0 - T \Delta_{\text{verd}} S}{RT}$

Toepassing: de koelkringloop (ter info!)

- Idee: je wil de binnenkant afkoelen (warmte weghalen bij lage T, warmte afgeven bij hoge T)
 - Dit is omgekeerd met wat er normaal gebeurt: warmte gaat normaal van hoge naar lage T
 - Voorbeelden: koelkast, airco, warmtepomp, ...
- Werking
 - Twee elementen: heen- en weergaande buizen (warmtewisselaar) met koelvloeistof, compressor
 - In buitenruimte warmte afgeven door damp van koelvloeistof opnieuw te laten condenseren (condensor)
 - <-> in binnenruimte is druk op koelvloeistof lager, dus is evenwichtstemperatuur lager => koelvloeistof kan opnieuw verdampen (buizen = condensor) => bij lage temperatuur toch warmte opnemen
 - Compressor verhoogt dan weer de druk van binnen- naar buitenruimte => cyclus begint opnieuw
 - TL;DR: door de druk juist te veranderen, kan je met warmte en temperatuur "spelen"
- Praktisch: we willen een kooktemperatuur tussen -20 °C en 20 °C
 - Aanvankelijk: butaan, pentaan, ammoniak => probleem: giftig, stinkt, explosief
 - Daarna: CFK's (chloor-fluor-koolwaterstoffen) => probleem: gat in ozonlaag!
 - Bleven te lang in de troposfeer hangen, doorsijpelen naar hogere lagen, afbreken ozon
 - Verboden na Montréalprotocol (1987)
 - Alternatieven: chloor vervangen door waterstof, grotere moleculen, enkel F overhouden
 - Geen invloed op ozonlaag (ODP = 0) maar wel op broeikaseffect (GWP > 0) (1 = CO2)

Oefening (zie slides): dampdruk van de vloeistoffen op de slides bepalen, en ook het standaardkookpunt (= de temperatuur zodat we de standaarddruk hebben (en dus delta G = 0 is))

Rest van de slides (p. 8 - 11): NK

Chemisch evenwicht

donderdag 24 oktober 2024 19:50

Inleiding (experiment):

- Omzetting bij chemische reactie lijkt stil te vallen
- Omzetting kan ook omgekeerd gebeuren
- Hierbij hebben we een **dynamisch evenwicht**: er gebeuren wel nog omzettingen, maar in eenzelfde tijdsinterval gebeuren er even veel omzettingen in de ene zin als in de andere zin (opheffing) => samenstelling verandert niet
 - Bij fasenevenwicht hebben we gezien dat er evenwicht is als de chemische potentialen gelijk zijn
 - => Dit kan natuurlijk enkel als er omzetting mogelijk is tussen de fasen => ook dynamisch evenwicht!
 - Algemeen: thermodynamische omzettingen hebben enkel zin bij dynamische evenwichten
- **Guldberg en Waage**:
 - Bij bijvoorbeeld $A_2 + B_2 \rightleftharpoons 2AB$ stellen ze vast dat $\frac{[AB]^2}{[A] \cdot [B]} = K = c^{te}!$
 - Verklaring met dynamisch evenwicht

• voorwaartse snelheid = achterwaartse snelheid

$$r_v = k_v[A_2][B_2] \quad r_a = k_a[AB]^2$$

REDENERING SLECHTS BEPERKT GELDIG

- Echter, deze redenering geldt niet altijd (reactiesnelheden niet altijd zo te schrijven) (bv. bij gassen)

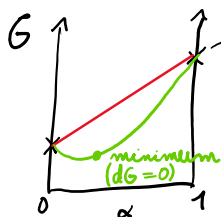
We nemen als voorbeeld de vorming van NO: $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$

$$\Rightarrow G = n_{N_2} \cdot \mu_{N_2} + n_{O_2} \cdot \mu_{O_2} + n_{NO} \cdot \mu_{NO} \quad (\text{houd even geen rekening met stelsch. begin: 1 mol } N_2, 1 \text{ mol } O_2 \text{ - S.T of V.p. ?})$$

- We voeren een grootte in: de **omzettingsgraad alfa**: het aantal keer (in mol geteld) dat de reactie van links naar rechts is doorgegaan

$$\begin{array}{l} 1-\alpha \rightarrow N_2 \\ 1-\alpha \rightarrow O_2 \\ +2\alpha \rightarrow NO \end{array} \quad \Rightarrow G(\alpha) = (1-\alpha) \cdot \mu_{N_2} + (1-\alpha) \cdot \mu_{O_2} + 2\alpha \cdot \mu_{NO}$$

- Grafisch



de waarden van G bij de X' en rijtje vinden in je tabellenboekje
($\alpha=0$: enkel N_2 en O_2 aanwezig; $\alpha=1$: enkel NO aanwezig)
— = naïef ($G(\alpha)$ is lineair)
=> dan is evenwicht als vrg. omzetting is? => nee

Drukafhankelijkheid van chemische potentiaal bij ideaal gas nog invullen!

— = nieuw verloop Opm.: bij opgeloste stoffen is er een andere activiteitsterm (deel 2)

- We willen dit teruglinken aan Guldberg en Waage, met behulp van dG bij pT-controle:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \stackrel{!}{=} 0$$

- Lijkt ingewikkeld, maar de termen zijn niet onafhankelijk van elkaar!

- Algemene versie van omzettingsgraad invoeren, nl. **vorderingsgraad ksi** (ξ)

- Aantal keer (geteld in mol) dat de reactie is doorgegaan
- Bij alfa gingen we er altijd van uit dat de beginhoeveelheid 1 mol was, bij ksi mag het alles zijn (dus bij 1 mol is alfa = ksi)
- Formules: $\xi = \frac{n_P}{\nu_P} = \frac{n_R(0) - n_R}{\nu_R}$ (ν = stoichiometrische coëfficiënt)

$$\Rightarrow d\xi = \frac{dn_P}{\nu_P} = - \frac{dn_R}{\nu_R}$$

$$\Rightarrow dG = \left(\sum \nu_P \mu_P - \sum \nu_R \mu_R \right) d\xi \stackrel{!}{=} 0$$

(*) andere manier om hiernaar te kijken: je neemt de afgeleide van dG naar ξ ($\frac{dG}{d\xi}$)

$$-\sum_P \frac{v_P}{V_P} = -\sum_R \frac{v_R}{V_R}$$

$$\Rightarrow dG = \left(\sum_P v_P \mu_P - \sum_R v_R \mu_R \right) d\xi \stackrel{!}{=} 0$$

*1) andere manier om nill naar te kijken:
je neemt de afgeleide van dG naar ξ ($\frac{dG}{d\xi}$)

$\hookrightarrow \Delta_r G = 0$ (reactievrije-enthalpie) (wordt ook "affiniteit" genoemd)
(algemene formule μ met activiteit + opplitsen $^\circ$ en a-termen)

$$\Rightarrow \sum_P v_P \ln a_P - \sum_R v_R \ln a_R = -\frac{1}{RT} \left(\sum_P v_P \mu_P^\circ - \sum_R v_R \mu_R^\circ \right)$$

rekenregel ln

$$\Rightarrow \ln \frac{\prod_P a_P^{v_P}}{\prod_R a_R^{v_R}} = \frac{-\Delta_r G^\circ}{RT}$$

$\Delta_r G^\circ$ (standaard reactievrije-enthalpie) ("standaardaffiniteit")
(RT ln Q is dan de reactieaffiniteit)

$$\Rightarrow \frac{\prod_P a_P^{v_P}}{\prod_R a_R^{v_R}} = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}}$$

betekenis: zie verder

- Als je activiteiten leest als concentraties, is dit Guldberg en Waage
 - Terminologie: het linkerlid is het **reactiequotiënt**, het rechterlid is dan de **evenwichtsconstante** K_a°
 - Index a verwijst naar activiteitsmodel dat we gebruiken
 - $^\circ$ wijst erop dat je dit rechtstreeks uit tabelwaarden kan halen (niet altijd het geval!)
 - Bereiken evenwicht: als $\Delta_r G < 0$, zal de reactie nog verdergaan in voorwaartse zin (vice versa)
 - Ongelijkheidstekens blijven behouden tot het einde (zie oranje); $\Delta_r G = 0$: evenwicht
 - Merk op dat $K \sim T$, want $\Delta_r G^\circ \sim T$ en T zit in de formule (zie ook deel 2)
- Bij een gas kunnen we nog verder gaan, en dit uiteindelijk teruglinken aan NO-vorming:

$$Q = \frac{\prod_P p_P^{v_P}}{\prod_R p_R^{v_R}} = K_p^\circ = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}}$$

notatie bij gasen

↳ merk op dat hier $\Delta_r V = 0$

Opmerking: activiteit is normaal gezien p_A/p° , maar aangezien $p^\circ = 1$ bar, laten we dit hier weg

- Partiële druk zegt echter niet veel over samenstelling, behalve als je ook de totaal druk kent
 - Molfracties zijn beter: $x_P = \frac{n_P}{n_{tot}}$, e.d.

$$\textcircled{b} \frac{p_A}{p_{tot}} = \frac{n_A}{n_{tot}} = x_A \text{ (ga na met ideale gaswet)}$$

$$\Leftrightarrow p_A = x_A \cdot p_{tot} \text{ (=wet v. Dalton)}$$

$$\Rightarrow Q_p = \frac{\prod_P x_P^{v_P}}{\prod_R x_R^{v_R}} \left(\frac{p_{tot}}{p^\circ} \right)^{\sum_P v_P - \sum_R v_R} = K_p^\circ$$

$$\Rightarrow Q_x = K_p^\circ \cdot \left(\frac{p_{tot}}{p^\circ} \right)^{\Delta_r V}$$

$\Delta_r V$ wordt
correct aan andere kant zetten

toegepast op NO-vorming:

$$Q_x = K_x \Leftrightarrow \frac{x_{NO}^2}{x_{O_2} \cdot x_{N_2}} = K_p^\circ \cdot \left(\frac{p_{tot}}{p^\circ} \right)^{\Delta_r V}$$

$2 - 1 - 1 = 0$

- Echter, dit zijn te veel onbekenden $\Rightarrow$ we stellen een **massabalans** op
 - Dit mag ook bij concentraties, maar dan enkel bij constant volume!
 - Wordt vaak in de oefeningen gebruikt



ξ	N_2	O_2	NO	tot.
0	$n_{N_2,0}$	$n_{O_2,0}$	0	$n_{N_2,0} + n_{O_2,0} = n_0$
$\alpha \cdot n_0$	$-\alpha \cdot n_0$	$-\alpha \cdot n_0$	$2\alpha \cdot n_0$	0
n	$n_{N_2,0} - \alpha \cdot n_0$	$n_{O_2,0} - \alpha \cdot n_0$	$2\alpha n_0$	n_0
x	$x_{N_2,0} - \alpha$	$x_{O_2,0} - \alpha$	2α	/

$\Rightarrow$ enkel α is nu onbekend!

- Invullen geeft:

$$\frac{4\alpha^2}{(x_{N_2,0} - \alpha)(x_{O_2,0} - \alpha)} = K_f^0 \Rightarrow 2 \text{ opl.} \Rightarrow \text{pos. } \alpha \text{ vinden}$$

- Stating the obvious: delta G omzetten naar J/mol, T omzetten naar K
 - Als je evenwichtsconstante praktisch gelijk is aan 1, zal je een fout gemaakt hebben

Rest van de notities staan op papier (deel 2 van de les)

Nog enkele aanvullingen bij deel 1 van de les

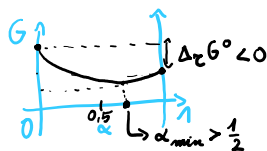
- Verband K-waarde en reactievergelijking
 - Twee reacties optellen: $K_{\text{nieuw}} = K_1 \cdot K_2$
 - Omgekeerde reactie: $K_{\text{omgekeerd}} = 1/K_{\text{normaal}}$
 - Veelvoud van een reactie (dus maal n): $K_{\text{nieuw}} = (K_{\text{oorspronkelijk}})^n$
- Waarom is K dimensieloos?
 - In elke factor in de formule vergelijk je namelijk met de standaardtoestand (bv. p_A/p° , c_A/c°), of is de waarde 1 (zuiver gecondenseerde fasen: stof is gelijk aan zijn referentie $\Rightarrow a = 1$)
- Bespreking van $Q < K$, $Q = K$, $Q > K$
 - $Q < K$: Q is te klein $\Rightarrow$ te weinig producten $\Rightarrow$ Q stijgt (producten stijgen) totdat $Q = K$
 - $Q > K$: Q is te groot $\Rightarrow$ te weinig reagentia $\Rightarrow$ Q daalt (reagentia stijgen) totdat $Q = K$
 - $Q = K$: evenwicht bereikt tussen producten en reagentia
- Rechts en links evenwicht (zie ook leerpad Ufora)

• rechts evenwicht

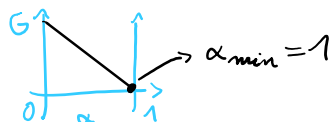
• in formules: als $\prod_P (a_P)^{\nu_P} > \prod_R (a_R)^{\nu_R} \Rightarrow Q = K > 1$ $\nearrow$ evenwicht

$\Rightarrow \Delta_r G^\circ$ is lichtjes kleiner dan 0 $\Rightarrow \alpha_{\min} > \frac{1}{2}$

• grafisch:



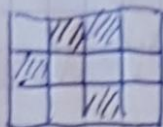
- Links evenwicht: analoog, met de ongelijkheidstekens omgedraaid (schets eens de grafiek)
- Trouwens, als je zo'n grafiek tekent voor een aflopende reactie, wordt dit simpelweg:



- Het helpt misschien om te denken aan potentiële-energiegrafieken in mechanica

Achtereit
van opgedroogde
stoffen

- hook • rooster :



$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P}$
 ↳ aufgelöste Stoff

$$\Rightarrow G = (H) - TS$$

↓
α (volume zal weinig veranderen met druk, $H \approx \alpha$)

- Entropie ~ Schickungsmöglichkeiten (cf. Mengentropie) ($W = \frac{N!}{N_A! \cdot N_B!}$)

Stirling: $\ln N! = N \ln N - N$ für große $N \rightarrow$ Zählkorr.

of in sides $\rightarrow$ per mol deeltjes: $\Delta_{\text{meng}} S_m = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$

- enthalpie / inv. energie: $\sim$ interacties tuss. moleculen ($\neq$ bindingen!)
 $\rightarrow$ zie werkollege 3
- interactiestrekte: 11 - 1400 - 11.10

- interactiesterktes: u_{AA} , u_{BB} , u_{AB}

- opm.: intermed. interacties schalen met $\frac{1}{\sqrt{6}} \Rightarrow$ daalt rap!

- enthalpie: maakt voor energie nodig om interacties te breken

• $U = N_{AA} \cdot u_{AA} + N_{BB} \cdot u_{BB} + N_{AB} \cdot u_{AB}$ (bindingsenergie doorgaans neg.
↳ aantal A-A-contacten → bindingen heken)

- elke molecule heeft 2 zijden (vb. kerboren: $z=4$): totaal = $2 N_A$
- AA verbruikt 2 A-zijden, AB maar 1 A-zijde

$$\cdot 2N_A = 2N_{AA} + N_{AB} \quad (\text{analog root B})$$

$$\rightarrow N_{AA} = \frac{2}{2} N_A - \frac{1}{2} N_{AB}$$

$$\text{• subst: } U = \frac{\sum}{2} u_{AA} N_A + \frac{\sum}{2} u_{BB} N_B + N_{AB} \left(u_{AB} - \frac{u_{AA} + u_{BB}}{2} \right)$$

- enige onbekende is $N_{AB} \Rightarrow$ veronderstel: verdeling is willekeurig

• aantal naburen N_B voor 1 A-molecule: $z \cdot \frac{N_B}{N} \Rightarrow \text{E.G.: } N_{AB} = \frac{z N_B}{2} \cdot N_A$

• G wird: $G = \left(\frac{z}{2} u_{AA} N_A + \frac{z}{2} u_{BB} N_B + \left(u_{AB} - \frac{u_{AA} + u_{BB}}{2} \right) \cdot \frac{z N_A N_B}{N} \right) + RT \left(N_A \cdot \ln \left(\frac{N_A}{N_A + N_B} \right) + N_B \cdot \ln \left(\frac{N_B}{N_A + N_B} \right) \right) \rightarrow$ ziegem p. 3

$$\mu_A = \left(\frac{dG}{dN_A} \right)_{P, T, N_B} = \frac{Z}{2} \mu_{AA} + RT \ln x_A + RT \chi_{AB} \cdot (1-x_A)^2$$

$$\bullet \lim_{x_A \rightarrow 0} = \frac{\frac{2}{2} \mu_{AA} + RT \chi_{AB}}{+ RT \ln x_A} \quad (= \text{Lösungsgeloster Stoff}) \quad \begin{array}{l} \text{---} = \mu_A^0 \\ \text{---} \sim RT \ln x_A \end{array}$$

• bij lim $x_A \rightarrow 1 = \frac{x}{2} u_{AA} (+ RT \ln x_A)$ ($\rightarrow 0$) (= enkel oplosmiddel / solvent)

• merk op: bij zuiver A is $G = \frac{x}{2} u_{AA} N_A$ (rest valt weg!)

• deze act. kenden we al: $a = 1$

• notatie: $\mu_B = \mu_{(x)B}^0 + RT \ln x_B$ ⁽¹⁾ $\rightarrow a_B$ want als er veel meer A dan B is, is:

• $x_B = \frac{n_B}{n_{tot}} \approx \frac{n_B}{n_A}$ (4) $V = V_{m,A} \cdot n_A$

$\frac{n_B}{V} \cdot V_{m,A} = c_B \cdot V_{m,A} = \frac{c_B}{c^0} \cdot c^0 \cdot V_{m,A}$

$\Rightarrow x_B = [B] \cdot c^0 \cdot V_{m,A}$ (met $c^0 = 1 \frac{\text{mol}}{\ell}$)

• $\mu_B = \mu_{(x)B}^0 + RT \ln (c^0 \cdot V_{m,A}) + RT \ln [B]$ ⁽²⁾ $\rightarrow a_B$ (komt overeen met formule vorige les)

$\Rightarrow$ noem dit $\mu_{(c),B}^0 \Rightarrow$ andere standaardwaarden
want $a_B = [B]$ (dit zal je in tabellen vinden, $\approx \mu_{(x),B}^0$)

• activiteit kan je op twee manieren zien (Zwartte O)

• massabalans: $[R] = [R]_0 - v_R \xi$ en $[P] = v_P \xi$
• ξ per volume-eenheid (andere ξ dus)

• formules vorige les toep.: $Q_c = K_c^0 = \frac{\prod [P]^{v_P}}{\prod [R]^{v_R}}$ (verkeerde omvang)

• voorbeeld: $2Ag(s) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons Ag_2O(s)$ (zoek $\mu_{A, evenwicht}$)

• als je alle coëff. $\cdot 2$ doet, zullen de a 's en de ΔG verdubbeld $\rightarrow$ zelfde opl.

• uitgangspunt: $Q_a = K_a^0$: als $Q_a \uparrow$ naar producten (voorwaartse verschuiving) en omgekeerd

• invloed v. T op Q_a : neem $\ln(K_a^0)$, d.i. $-\frac{\Delta_r G^0}{RT}$

$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial T} (\ln(K_a^0)) = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$ (ga na)

• tabel (= principe v. Le-Chatelier)

endotherm ($\Delta_r H^0 > 0$)

exotherm ($\Delta_r H^0 < 0$)

$T \uparrow$
 $T \downarrow$

$\rightarrow$
 $\leftarrow$

$\leftarrow$
 $\rightarrow$

• tip: nep de formule dat je n missem, gebruik doe guim

$\hookrightarrow$ fake tip, kwam van Zeger en maakt het alleen maar verwartender

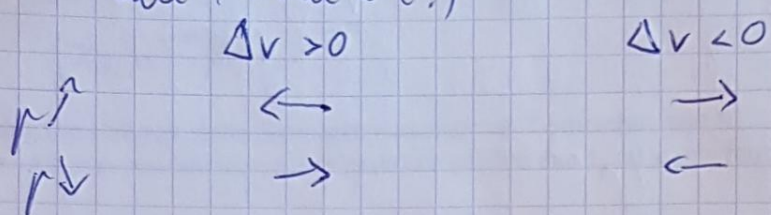
invloed van
temperatuur

invloed van druk

$\frac{\partial}{\partial p} (\ln(K_p^0)) = \frac{\partial}{\partial p} \left(-\frac{\Delta G^0}{RT} \right)$ drukonafh. $\Rightarrow$ zegt n veel over samenstelling $\Rightarrow$ n nuttig
 $\rightarrow$ drukonafh. (bij v en v mlt je dat geen rekening houden met drukverandering)

$\frac{\partial}{\partial p} (\ln(K_x^0)) = \frac{\partial}{\partial p} (\ln(K_p^0 \cdot (f_p^0)^{-\Delta v})) = \frac{\partial}{\partial p} (\ln K_p^0 - \Delta v \ln f_p^0) = -\frac{\Delta v}{p}$ (p' val neg)

- als $\Delta v = 0$: nog altijd drukonafh. $\Rightarrow \Delta v \neq 0$: drukafh!
- teken v. Δv bepaalt richting v. verschuiven
- tabel (meestal L.C.)



opm. bij reacties in een open vat is ev. n bereikt, want één rd. producten (gas) is continu afgevoerd $\rightarrow$ d.c.

invloed v. verdunning

wat bij $Q_c = K_c^0$? $\Rightarrow$ p-verandering is dan: $\left\{ \begin{array}{l} \text{verdunnen (meer oplosmiddel)} \\ \text{concentreren (minder ")} \end{array} \right.$

$$\frac{\prod_P [P]^{v_P}}{\prod_R [R]^{v_R}} = \frac{\prod_P n_P^{v_P}}{\prod_R n_R^{v_R}} \cdot \left(\frac{1}{n_A \cdot V_{m,A} \cdot c^0} \right)^{\Delta v} = K_c^0$$

$\Rightarrow$ stel $Q_c^{\text{II}} := K_c^0 \cdot (n_A \cdot V_{m,A} \cdot c^0)^{\Delta v}$ $\xrightarrow{\Delta v \neq 0} \Delta v \neq 0 \Rightarrow$ afh. v. verdunning

(*): $\left(\frac{n_P}{V_{m,A} \cdot c^0} \right) \rightarrow$ "binnen-smokkelen"

opm.

$\chi_{AB} = \text{uitwisselingsparameter} = \frac{z}{k_B \cdot T} \left(u_{AB} - \frac{u_{AA} + u_{BB}}{2} \right)$ $\rightarrow$ verbroken A-A-bindingen

$\Rightarrow \chi_{AB} \cdot k_B \cdot T$ is enthalpieverval als $N_{BB} = \frac{z}{2} = N_{AA}$ en $N_{AB} = z$

$\rightarrow$ verbroken B-B-bindingen $\rightarrow$ gevormd $\xrightarrow{f_{B,B} \cdot N_A}$ (Avogadro)

$\Rightarrow H$ is dan (algemeen): $H_m = \frac{z}{2} u_{AA,m} x_A + \frac{z}{2} u_{BB,m} x_B + RT \chi_{AB} x_A x_B$

invloed v. katalysator

geen! enkel de snelheid waarmee het ev. bereikt w, verandert

Zuur-base-evenwicht

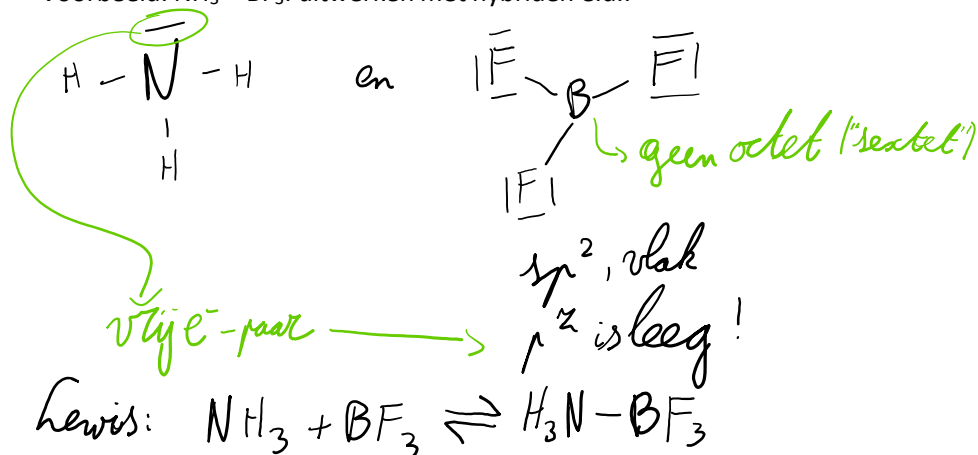
donderdag 24 oktober 2024 19:50

Belang (ChatGPT)

- Neutralisatiereacties: zuur + base wordt zout + water
- Katalyseren van chemische reacties
- pH-regulatie in lichaam
- ...

Modellen van zuren en basen

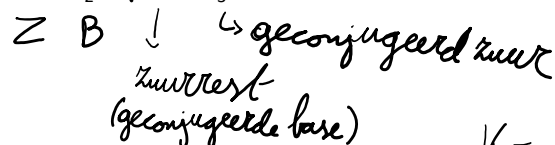
- Arrhenius: zuren geven H^+ af en basen geven OH^- af wanneer ze in water opgelost worden
 - Werkt op zich, maar bv. ammoniak kan niet verklaard worden: $NH_3 + HCl$ wordt NH_4Cl
- Brønsted: zuur is protondonor, base is protonacceptor
 - Voorbeeld: $NH_3 + BF_3$: uitwerken met hybridisatie e.d.:



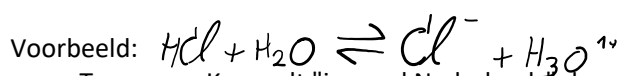
- Lewis: zuur is elektronpaaracceptor, base is elektronpaardonor
 - Vorig voorbeeld: NH_3 is elektronpaardonor, HCl is elektronpaaracceptor (H^+ neemt e^- op!)

=> Veel mogelijke perspectieven met andere conclusies => wij zullen de theorie van Brønsted gebruiken

- Zuur wordt dan HA ; $HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$



- Evenwicht bespreken met activiteitsmodel in concentraties: $K_a = \frac{[A^-][H_3O^{1+}]}{[HA]} = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}}$
 - De concentratie van water is 55,5 mol/l ($a = 1$, beschouw als zuiver)
 - => *Bij voldoende lage concentraties van opgeloste stoffen* is dit basically constant => mag weg
- Om delta G° te bepalen, moeten we de concentraties weten, en omgekeerd (zie thermo. tabellen)
- Echter, je zal H^+ (of H_3O^+) niet terugvinden in de tabellen, want deze is overal 0; waarom?
 - De vormingsreactie zal namelijk links van de reactiepijl enkel neutrale stoffen hebben, dus rechts moet de som neutraal zijn => voor elk kation (bv. H^+) moet er een anion (bv. Cl^-) zijn
 - => Hoe wordt delta G° dan verdeeld over het kation en het anion? => niet te bepalen
 - Per conventie kiezen we eentje gelijk aan 0 kJ/mol (H^+), de andere is dan wel te bepalen (Cl^-)
 - => Hierdoor kunnen we in andere reacties ook zaken bepalen => enkel H^+ moet vastgelegd zijn
 - Dezelfde problematiek doet zich voor bij enthalpie en entropie => bij H^+ weeral vastgelegd op 0
- Nog een probleem: we wilden geen H^+ , maar H_3O^+ => niet erg, want: $H_3O^{1+} \rightleftharpoons H_2O + H^{1+}$
 - Waarden voor H_3O^+ zijn dan die van water (want H^+ is overal 0)



- Trouwens, K_a wordt "in goed Nederlands" de **aciditeitsconstante** genoemd

$$\frac{[Cl^-][H_3O^{1+}]}{[HCl]} = K_a = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}} = 1$$

	$\Delta_f G^\circ$ (kJ/mol)
$HCl(aq)$	-131,2
$Cl^-(aq)$	-131,2

$$[HCl] = 1$$

- Bij $K_a > 1$ is het een sterk zuur, bij $K_a < 10^{-3}$: zwak zuur

$HCl(aq)$	-131,2
$Cl^-(aq)$	-131,2
$H_3O^+(aq)$	-237,1
$H_2O(l)$	-237,1
tot.	0 (P-R)

Speciale reactie: water reageert met zichzelf (**autodissociatie** van water)

- Formule: $H_2O(l) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + OH^-(aq)$
- Hieruit volgt het **ionenproduct van water** (we beschouwen weeral $a = 1$ bij water):

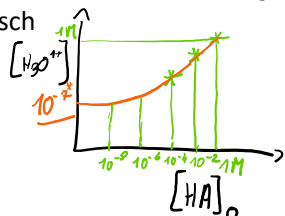
$$K_w = [OH^-][H_3O^+] = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right)$$

bij 25 °C $\Rightarrow K_w \approx 1,00 \cdot 10^{-14}$!
(rekenna, komt $1,87 \cdot 10^{-15}$ uit)

	$\Delta_r G^\circ$
H_2O	-237,1
H_3O^+	-237,1
OH^-	-157,2

- Ongeacht de samenstelling van de oplossing is hieraan voldaan! $\Rightarrow \Delta G^\circ = -157,2 + 237,1 = 79,9 \text{ kJ}$
 - Inherent heb je dan $[OH^-] = [H_3O^+] = 10^{-7}$
 - Bij sterke zuren zal concentratie H_3O^+ vooral bepaald worden door de concentratie van dat sterke zuur, en niet door het ionenproduct $\Rightarrow$ dan mag je het ionenproduct verwaarlozen
- Als je een sterk zuur oplost in water, zal er bijna niets van dat zuur overblijven (geconjugeerde base en H_3O^+ , met zelfde concentratie als [zuur]_{begin})

- Grafisch



logaritmisch!
tot $\sim 10^{-6}$ lineair,
daarna afplakken

* betekenis:
• w geen base ($\sim$ lineair)
• w wel neutraal ($pH = 7$)

$\Rightarrow$ als $[HA]_0$ laag genoeg is: samenspel HA en autodissociatie

- Massabalans opstellen met twee omzettingsgraden (niet per se hetzelfde!)

	HA	H^+	A^-	OH^-
α	$-\alpha$	α	α	
β		β		β

Als $[HA]_0$ hoog genoeg: bèta ongeveer 0
Als $[HA]_0$ zeer laag (10^{-10}): alfa ongeveer 0
Kantelpunt wanneer alfa = bèta
Lineair: alfa domineert; afplakken: bèta dom

$$\Rightarrow \text{ionenprod.: } (\alpha + \beta)\beta = 10^{-14}$$

$$\Rightarrow \text{zuur-base: } \frac{(\alpha + \beta)\alpha}{[HA]_0 - \alpha} = K_a$$

2 vgl., 2 onbekenden

- Dit geeft aanleiding tot het begrip **pH**
 - $pH = -\log[H^+]$, $pOH = -\log[OH^-]$ (herinner je: - is omdat de macht $10^\wedge$ -zoveel is)
 - pH kan wel negatief zijn (als $[H^+] > 1 \text{ mol/l}$), maar de limiet is 55 mol/l (water) dus het zal weinig voorkomen en niet sterk negatief zijn
 - Je kan ook van de evenwichtsconstante een logaritme nemen: $pK_a = -\log(K_a) \Rightarrow$ ook in tabellenboekje

Sterke/zwakke zuren:

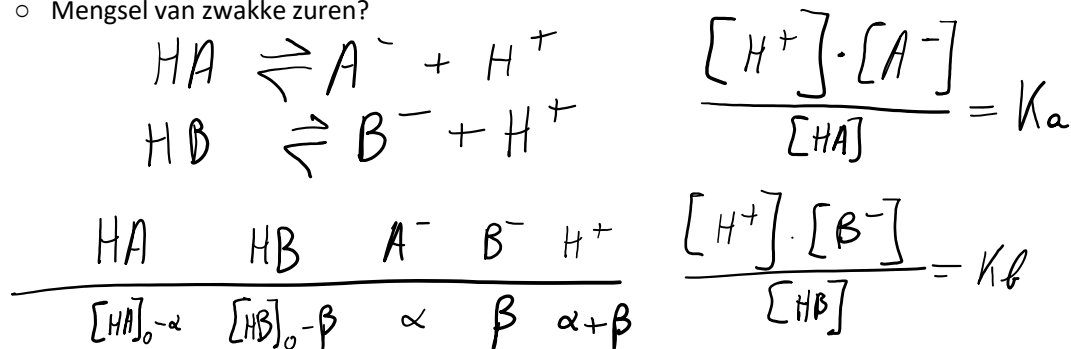
- Denk na: is het voordelig om een binding met waterstof te breken?
- Sterke zuren
 - Waterstofhalogeniden: HCl , HBr , HI
 - Resonantiestructuren: HNO_3 (NO_3^- is zeer stabiel door 3 resonantiestructuren), H_2SO_4 , $HClO_4$
 - Volgens oude cursus: wanneer het aantal O-atomen, min het aantal H-atomen, minstens 2 is
 - pH gegeven door beginconcentratie van zuur (vergeet stoichiometrische coëfficiënt niet!)
- Zwakke zuren
 - HF : zeer sterk gebonden $\Rightarrow F^-$ is niet echt voordelig (uitgewerkt in slides: onbekende x oplossen)

- Veronderstelling: $x \ll c_0(\text{HF})$ (het merendeel van de HF is niet gedissocieerd, omzettingsgraad klein)
- Algemeen wordt dit: $\text{pH} = 1/2 \text{pK}_a - 1/2 \log(c_0(\text{zuur}))$ (formule kunnen toepassen, niet vanbuiten leren)
- Verifieer op het einde dat de veronderstelling kan gelden! => zo nodig aanpassen
- **Procentuele ionisatiegraad:** $c(\text{zuur})_{\text{rest}} / c(\text{zuur})_{\text{begin}}$ (opm.: bij verdunning heb je evenwichtsverschuiving (zie vorige les) => benadering nm. geldig bij hoge procenten, i.e. lage $c(\text{zuur})_0$)
 - Merk op dat de %-ionisatiegraad stijgt als de beginconcentratie van het zuur daalt!

○ Andere voorbeelden (zie ook oude cursus) van zwakke zuren

- Zuren waarin H niet op O gebonden is (bv. H_2S , HCN)
- Wanneer het aantal O-atomen, min het aantal H-atomen, minder dan 2 is (bv. HNO_2 , HClO , H_3PO_4)
- Organische zuren (RCOOH , waarbij R een plaatsvervangende notatie is voor een restgroep)

○ Mengsel van zwakke zuren?



$$\Rightarrow \frac{(\alpha + \beta)(\alpha)}{[\text{HA}]_0 - \alpha} = K_a \text{ en } \frac{(\alpha + \beta)\beta}{[\text{HB}]_0 - \beta} = K_b$$

=> verschil K_a en K_b geg. door verschil α en β

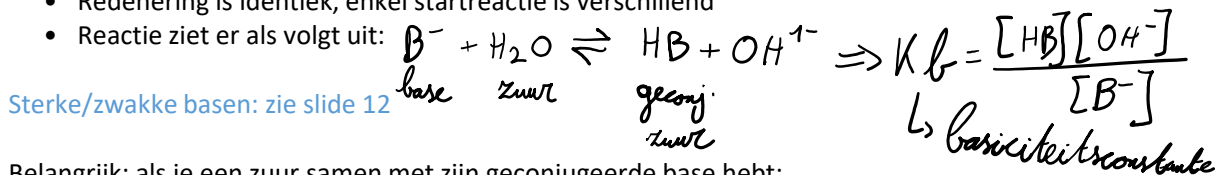
stel: $K_a \ll K_b \Rightarrow \alpha \ll \beta \Rightarrow$ mag weg

$$\Rightarrow \frac{\beta^2}{[\text{HB}]_0 - \beta} = K_b \Rightarrow \text{analoog als 1 zwak zuur}$$

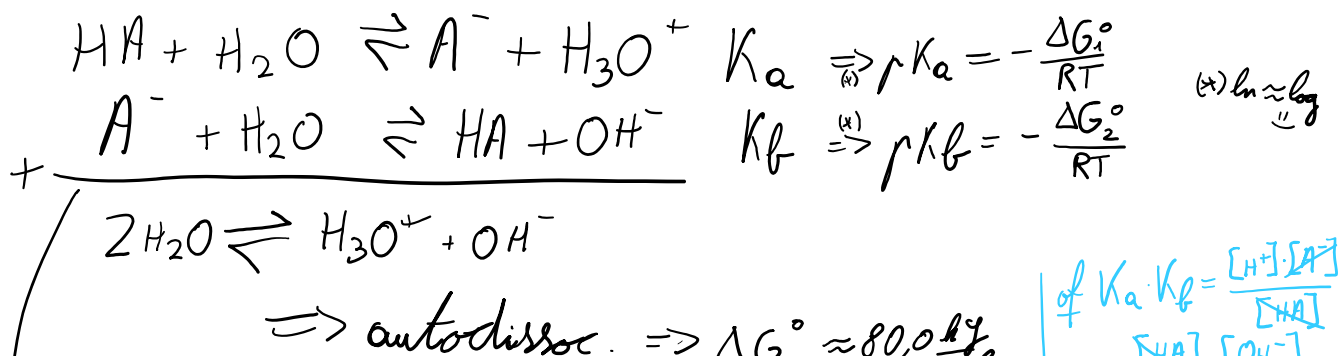
- Initiële aannames (2): $[\text{H}^+] \gg 10^{-7}$ (autodissociatie water verwaarloosbaar), en $\alpha \ll \beta$
- Conclusie: bij een mengsel van zuren zal enkel de sterkste (minst zwakke) de pH bepalen
- Meerbasische zuren, zoals H_2SO_4 , H_3PO_4 , ...
 - Twee dissociaties met verschillende $K_a \Rightarrow$ eerste omzetting heeft hogere K_a , zal de andere terugdringen

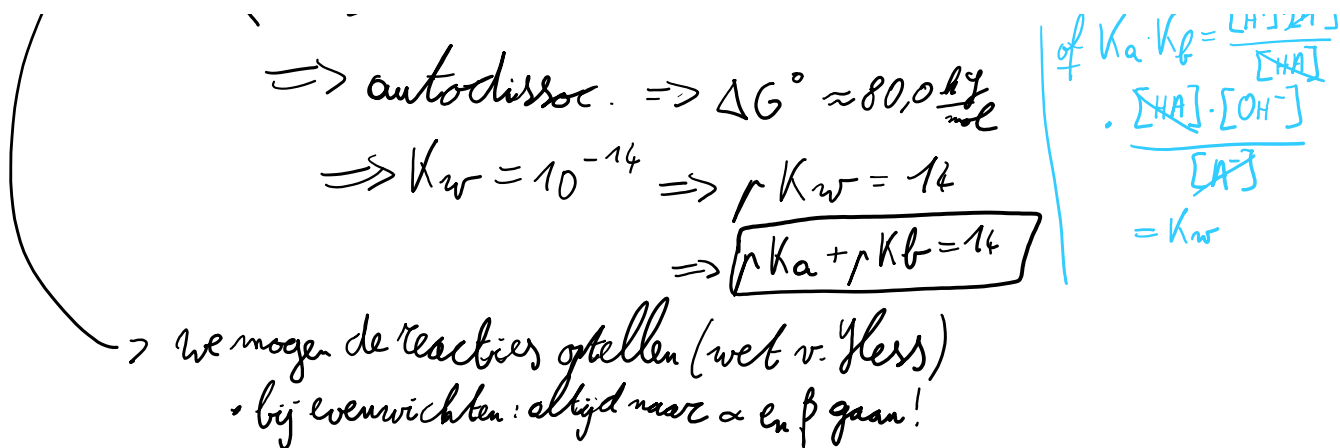
Wat met basen?

- Redenering is identiek, enkel startreactie is verschillend
- Reactie ziet er als volgt uit:

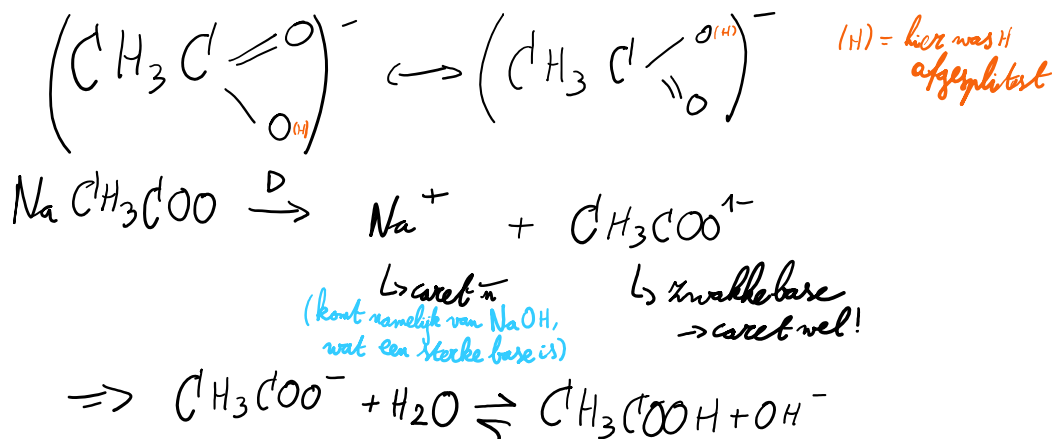


Belangrijk: als je een zuur samen met zijn geconjugeerde base hebt:





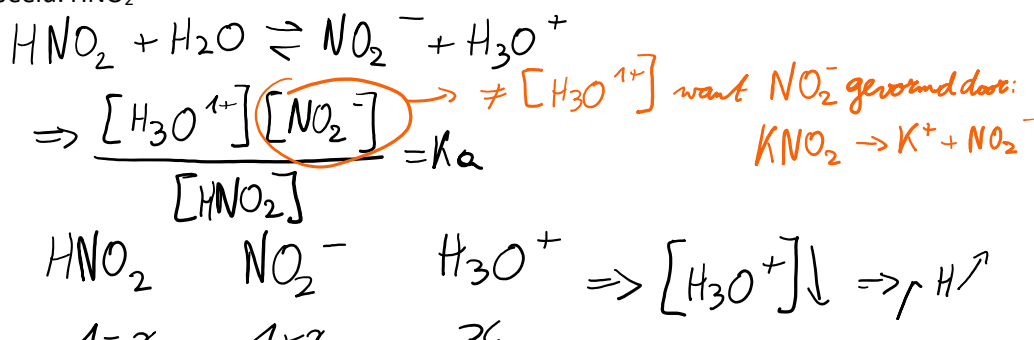
- Gevolgen
 - Een sterk zuur heeft een uitermate zwakke base in waterige omgeving, en omgekeerd $\Rightarrow$ zuurrest caret niet
 - Zwakke zuren hebben zwakke basen in waterige omgeving, en omgekeerd $\Rightarrow$ zuurrest caret wel! (zie oef.)
- Bij zwakke zuren moet je dus opletten voor **hydrolyse** bij zouten
 - Ionaire verbindingen die goed oplosbaar zijn in water, kunnen aanleiding geven tot neutrale, basische of zure oplossingen
 - Voorbeeld: NaCl: Cl^- komt van HCl (sterk zuur) $\Rightarrow Cl^-$ is dan ook uiterst zwak $\Rightarrow$ caret niet $\Rightarrow$ neutraal
 - Voorbeeld: natriumacetaat: zout dat komt van zwakke base (acetaatanion)

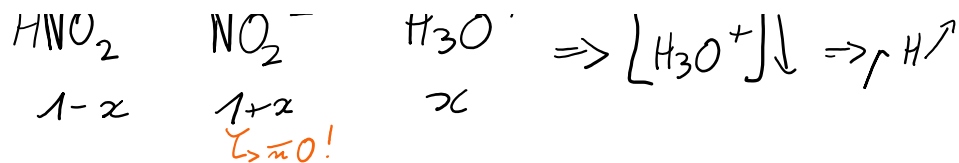


- $\Rightarrow$ entkroest
- Zal nog volgende week terugkomen (gassen)
 - Gehydrateerde ionen: NK, maar voor de geïnteresseerden:
 - Dit doet zich voor als een kation (= positief ion) in een zout, een metaalion is met hoge lading $\Rightarrow$ zwak zuur!
 - Bv. Al^{3+} geeft aanleiding tot $Al(H_2O)_6^{3+}$, Fe^{3+} geeft aanleiding tot $Fe(H_2O)_6^{3+}$
 - **Amfolyten**: zouten waarvan het anion zowel zure als basische eigenschappen vertoont $\Rightarrow$ welke is sterker?
 - Formule voor pH (staat ook in tabellenboekje): pH is gemiddelde van de pK_a 's van de zuur-base-evenwichten waaruit het amfolyt wordt gedacht afgeleid te zijn, of in formules: $pH = \frac{1}{2}(pK_a + pK_a')$
 - Voorbeelden van amfolyten: Na_2HPO_4 , $KHCO_3$

Nog een laatste iets: **buffers**

- Wat? Oplossing waar de pH nauwelijks verandert bij toevoeging van zuur of base (i.v.m. niet-buffers)
 - Bijvoorbeeld nuttig in het menselijk lichaam: je wil niet dat de pH te veel verandert!
- Hoe? Zwak zuur + zout van zwak zuur (waarin dus de geconjugeerde base zit) (analoog voor basen)
- Voorbeeld: HNO_2





- Algemeen kan je dit aantonen => dit wordt het **gemeenschappelijk ioneffect** genoemd
 - In een buffer zal HNO_2 maar een fractie van de oorspronkelijke dissociatie hebben
- Bufferende werking: toevoegen van stoffen => verandert de pH?
 - Sterke base (bv. KOH)
 - Zal volledig splitsen in K^+ (caret niet) en OH^- (wel belangrijk)
 - => Neutralisatie zwak zuur (HNO_2) met sterke base (OH^-): $\text{HNO}_2 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$
 - Hoewel HNO_2 een zwak zuur is in relatie met water, is het een sterk zuur in relatie met OH^-
 - Uitwerking evenwicht (zie slides)
 - OH^- is nl. sterke base => evenwicht meer => HNO_2 "is sterk zuur" in deze context
 - => pH zal iets hoger zijn, maar niet veel (nul komma zoveel) => buffer
 - Sterk zuur: analoog
 - Formule buffer: zie slides (NK) (formule van Henderson-Hasselbalch: $[\text{H}^+] = K_a \cdot \frac{c_{\text{zuur}}}{c_{\text{base}}}$)
 - Als je nu KOH toevoegt aan zuiver HNO_2 , is het verschil in pH veel groter! (meer dan 1)
 - Dus: buffers verlagen de procentuele ionisatiegraad ten opzichte van niet-buffers
- Voorwaarden bufferwerking
 - Aanwezigheid van zuur en haar geconjugeerde base (als zout), of omgekeerd
 - Concentratie van zuur is "vergelijkbaar" met die van de base (formule hierboven: $[\text{H}^+]$ verandert nauwelijks)
 - Wil je iets concreets? In het middelbaar heb ik gezien dat er max. een factor 10 verschil mag zijn
 - Merk op dat de *absolute* concentraties van het zuur en de base er niet toe doen, enkel de verhouding!

Samengevat:

- Zuren en basen moet je niet voor de theorie kennen, maar zeker voor de oefeningen!
- Zie het als toepassing van chemisch evenwicht
- De formules moet je niet vanbuiten leren, maar je moet wel met tabellen kunnen werken

Oplosbaarheid

donderdag 24 oktober 2024 19:50

Oplosbaarheid van vaste stoffen in vloeistoffen

- Starten van zout (bv. AgCl)
- Evenwicht tussen vaste stof (bv. AgCl) en samenstellende delen (Ag^+ , Cl^-)
- $\Rightarrow$ Verhouding concentraties bepaalt oplosbaarheid
- We bespreken dit evenwicht zoals anders: $Q_a = K_a^\circ$ (bij evenwicht spreken we van een **verzadigde** oplossing)
 - Activiteit vaste stof is 1 (zuiver), bij opgeloste stof is dit de *onbenoemde* concentratie met [] (in mol/l)
 - In deze context wordt K_a° ook K_{sp} genoemd (solubility product = **oplosbaarheidsproduct**) (tabellenboekje!)
 - Wordt berekend bij een reactie waar er één mol stof in oplossing wordt gebracht (nu reagens = 1) !!
 - We veronderstellen dat de concentraties van de producten gelijk zijn $\Rightarrow$ oplosbaarheid is dan een bepaalde wortel van het oplosbaarheidsproduct (hangt af van stoichiometrische coëfficiënten) (bv. CaF_2 : cube root)
- Bij ons vb.: 10^{-5} mol/l $\Rightarrow$ veel kleiner dan concentratie van water in water (55 mol/l) $\Rightarrow$ ideale verdunning geldt
- Vergeet de massabalans niet $\Rightarrow$ kan zorgen voor extra factor vooraan bij reactiequotiënt (bv. CaF_2 : maal 4)
- Betekenis
 - Wanneer $Q_a < K_a^\circ$: meer oplossen tot evenwicht bereikt wordt (**onverzadigd**)
 - Wanneer $Q_a > K_a^\circ$: **oververzadiging** $\Rightarrow$ extra hoeveelheid zal terug neerslaan (precipiteren)
 - Invloed temperatuur weeral door formule (Le-Châtelier)
- Let op met terminologie: oplosbaarheidsproduct $\neq$ (molaire) oplosbaarheid (zie sectie 11.2 in oude cursus)
 - **(Molaire) oplosbaarheid** = maximum aantal mol van een stof dat men bij een gegeven temperatuur kan oplossen in 1 liter water (hangt af van temperatuur, gemeenschappelijke ionen, ...)
 - Vergelijk dus nooit *rechtstreeks* de K_{sp} 's! Dan is er een reële kans dat je de foute conclusie trekt

We bespreken nu het **gemeenschappelijk ion-effect** wat meer, met behulp van een voorbeeld:

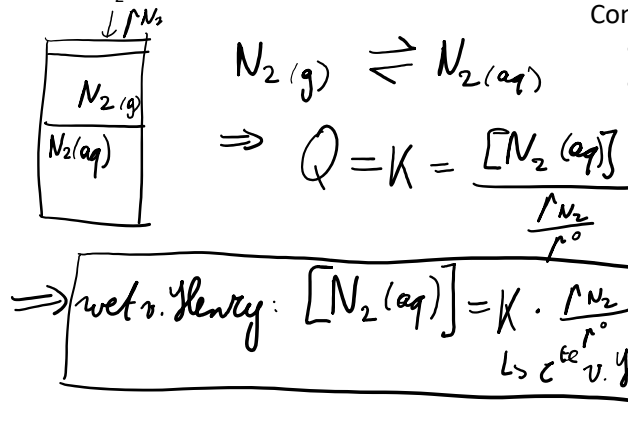
- AgNO_3 (goed oplosbaar in water*) zorgt al voor 0,1 M Ag^+ . We lossen ook Ag_2CrO_4 in het water op
 - Goed oplosbaar = volledige dissociatie (en omgekeerd)
 - Zie hiervoor de vuistregels van oplosbaarheid (staat in je practicumnota's ergens)
 - En volgens mij geldt ook: als het niet in je tabellenboekje staat, is het waarschijnlijk wel goed oplosbaar
- Massabalans Ag_2CrO_4 opstellen (vergeet niet dat Ag^+ al een beginconcentratie van 0,1 M heeft!)
- Met en zonder de extra hoeveelheid Ag^+ moet K_{sp} hetzelfde zijn
 - Er is één K_{sp} maar er zijn heel veel mogelijke oplosbaarheden

met extra Ag^+ $(0,1 + 2x)^2 \cdot x = K_{sp} = 1,1 \cdot 10^{-12} \Rightarrow 1,1 \cdot 10^{-10}$ *oplosbaarheid*

zonder extra Ag^+ $(2x)^2 \cdot x = K_{sp} = 1,1 \cdot 10^{-12} \Rightarrow \sqrt[3]{\dots} \Rightarrow 6,5 \cdot 10^{-5}$ *2 slides*

Oplosbaarheid van gas in vloeistof (staat niet meer in slides)

- Voorbeeld: N_2 in water

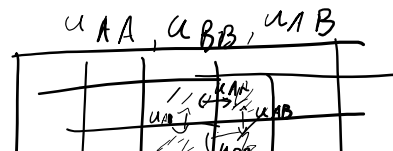
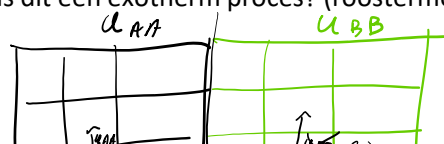


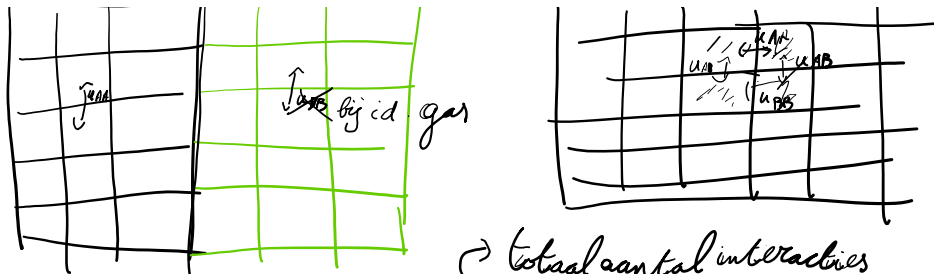
Constanten van Henry te vinden op Chemistry WebBook

- Ander activiteitsmodel! (molaliteit, in mol/kg)
- Verschilt echter niet zoveel bij water

Bij een druk van 1 bar is de partiële druk van stikstof in de lucht: ongeveer $0,78 \cdot p^\circ$ (we verwaarlozen het verschil tussen p_{atm} en p°) (78% N_2 in lucht, 21% O_2 , 1% Ar, 0,042% CO_2)

- Wat bij temperatuur opdrijven? Exotherm proces ($\Delta H < 0$), evenwicht verschuift naar gasfase bij T-stijging
- Waarom is dit een exotherm proces? (roostermodel)





Zie formule U bij chemische. (notities op papier) $(u_{AB} - \frac{u_{AA} + u_{BB}}{2})$ (geen intermol. int. in ideaal gas)

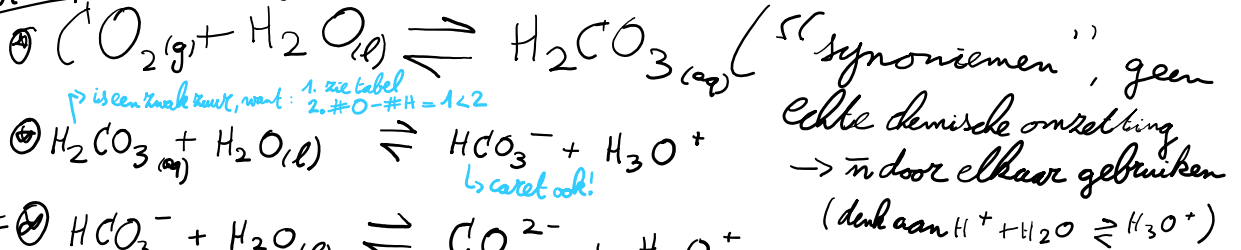
totaal aantal interacties
 Rijdt hetzelfde (A-A en B-B geven $\rightarrow$ A-B)
 $\Rightarrow N_A \downarrow, N_B \downarrow, N_{AB} \uparrow \Rightarrow \Delta H \approx \Delta U < 0$
 $\Rightarrow$ oplossen v. gas in vloeistof is dus exotherm

- Ik ga eerlijk zijn: ik begrijp deze verklaring maar half
- Belangrijk bij duikers: opgelost gas bij opstijgen uit bloed halen (anders duikersziekte door gasbelletjes in bloed)

Dingen die hij leuk vindt om oefeningen over te maken

- CO₂ in water: CO₂(g), CO₂(l), maar ook H₂CO₃(aq) met zijn geconjugeerde base HCO₃⁻ en H₃O⁺ en OH⁻

gevoel: p_{H_2O} ? hoeveel CO₂ opgelost in water?

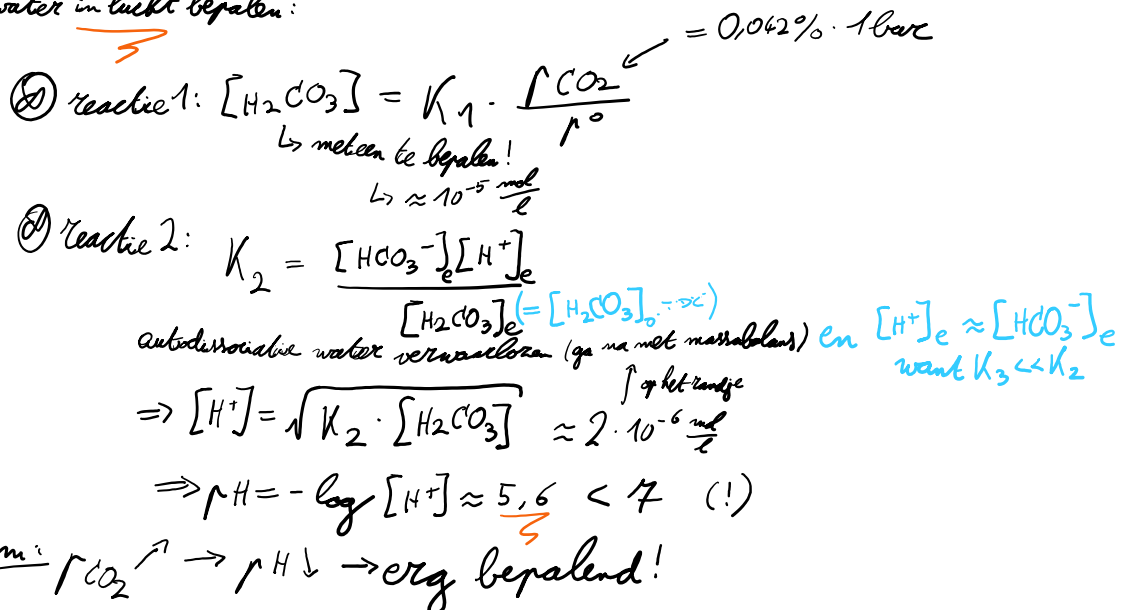


④ K_2 en K_3 bepalen: (opm.: gebruik H^+ i. p. v. $H_3O^+ \rightarrow H_2O$ valt dan weg en $\Delta G^\circ(H^+) = 0$)

$\Rightarrow K_2 = 4,33 \cdot 10^{-7}$ en $K_3 = 4,5 \cdot 10^{-11}$

$\Rightarrow K_3 \ll K_2 \Rightarrow$ reactie 3 even negeren

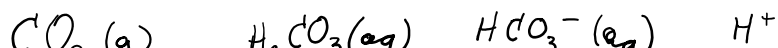
⑤ pH v. water in lucht bepalen:



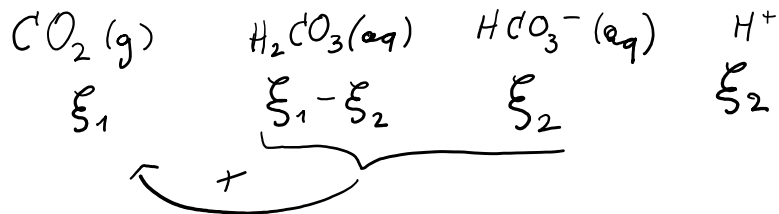
- Hoeveel CO₂ zal er uiteindelijk opgelost zijn in water? Twee manieren: intuïtief of rigoureu

Intuïtief: oplosbaarheid = $[H_2CO_3(aq)] + [HCO_3^-(aq)]$

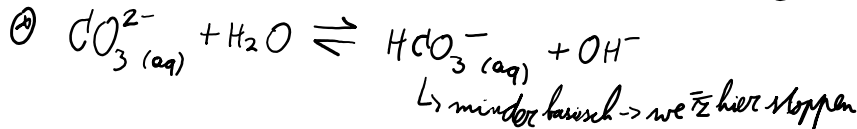
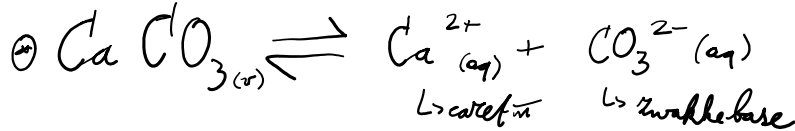
① rigoureu: massabalans:



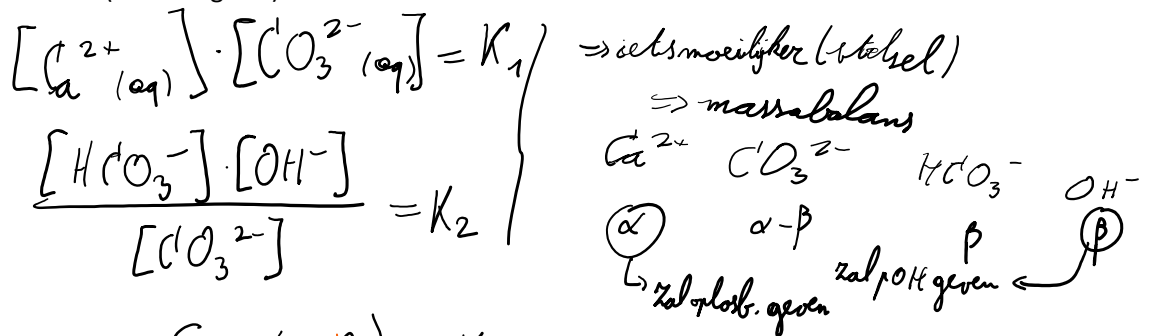
① rigourous massabalans:



- Nog een voorbeeld: CaCO_3 (in schelpjes) $\Rightarrow$ hier hebben we een **gekoppeld evenwicht** waarbij we benaderen

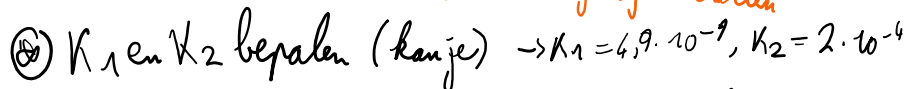


- Lees goed de vraag: is de pH vastgelegd bij het evenwicht (buffers) of is de pH veroorzaakt door het evenwicht? (hier het geval)



$$\Rightarrow \begin{cases} \alpha (\alpha - \beta) = K_1 \\ \frac{\beta^2}{\alpha - \beta} = K_2 \end{cases} \Rightarrow \text{in lineair, moeilijk}$$

maar als $\alpha \gg \beta$: gemakkelijk
 $\quad\quad\quad \downarrow$
 $\quad\quad\quad \text{doe dit altijd bij verschillen}$



$\Rightarrow \alpha \approx 10^{-4} \Rightarrow \beta \approx 10^{-4} \Rightarrow$ veronderstelling in correct

$\Rightarrow \alpha$ en β samen groot; wat te doen?

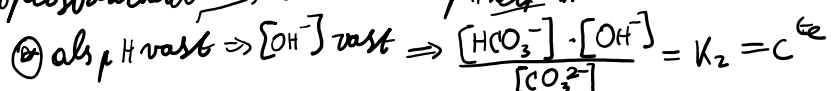
① GRM $\rightarrow$ vgl. oplossen

② iteratief werken: telkens betere waarde bep.

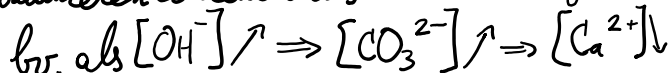
④ pH: licht basisch ($[\text{OH}^-] \approx 10^{-4} \Rightarrow$ autodissoc. iidd. verwaarloosbaar)

⑤ oplosbaarheid (= α): 0,00053

⑥ pH $\sim$ oplosbaarheid? $\rightarrow$ we stellen de pH zelf in



$\Rightarrow$ balanceren concentraties $\Rightarrow$ kan bedreigend zijn voor organismen

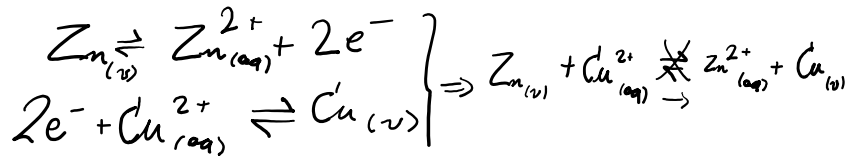
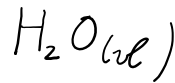
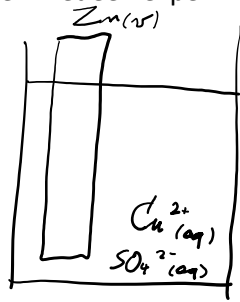


$\Rightarrow$ oplosbaarheid $\text{CaCO}_3(\text{s})$ daalt

Elektrochemie

donderdag 24 oktober 2024 19:50

We beginnen met een experiment (in slides een andere volgorde, komt op hetzelfde neer):



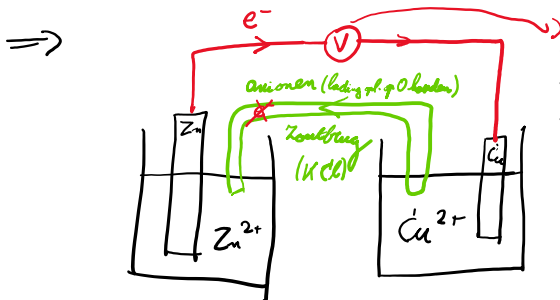
① richting reactie? $\Rightarrow \Delta G^\circ$ en K (same shit)

$\Rightarrow \Delta G^\circ = -212,6 \frac{kJ}{mol} \Rightarrow K^\circ \approx 10^{25}$
 $\Rightarrow [Cu^{2+}] \ll [Zn^{2+}] \Rightarrow$ geen ew. $\Rightarrow$

② interessanter maken? $\Rightarrow$ omgevingsarbeid (sys. $\rightarrow$ omg)

$\Rightarrow \Delta G = \delta w_{omg, net}$

$\Rightarrow$ we meten e^- door een stroomkring laten gaan



Open klemspanning opmeten = spanning tussen beide elektroden als je geen stroom toelaat van de ene kant naar de andere

- Varieert per cel $\Rightarrow$ bij de galvanische cel (= Zn & Cu) is dit ongeveer 1,1 V

- Grafisch



$\Rightarrow \Delta G^\circ = W_{omg, net} = -n \cdot e \cdot N_A \cdot \Delta V^\circ \Rightarrow$ bij $\Delta G = 0$ is de batterij plat ($\Delta V = 0$)
 opm: $e \cdot N_A = F = 96485 \text{ C/mol}$ (Faraday) ≈ 100000
 $\Rightarrow \Delta V^\circ$ nu te berekenen! $\rightarrow$ lees: de lading van 1 mol elektronen

- Wat als de activiteiten afwijken van de standaardconcentraties? ($c^\circ = 1 \text{ mol/l}$)

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot \Delta V$$

$$= \sum V_P \mu_P - \sum V_R \mu_R$$

$$\begin{aligned} \bar{G} &= \sum \nu_P \mu_P - \sum \nu_R \mu_R \\ &= \left(\sum \nu_P \mu_P^\circ - \sum \nu_R \mu_R^\circ \right) + RT \ln(Q_a) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \Delta G^\circ + RT \ln(Q_a) = -n \cdot F \cdot \Delta V$$

$$\Leftrightarrow -n \cdot F \cdot \Delta V^\circ + RT \ln(Q_a) = -n \cdot F \cdot \Delta V$$

$$\Leftrightarrow \boxed{\Delta V = \Delta V^\circ - \frac{RT}{nF} \ln(Q_a)} \text{ (Nernstvergl.)} \rightarrow \text{ga speciaal geval na}$$

- Conventie: **links** plaats je de elektrode die fungeert als **anode (oxidatie)** en **rechts** plaats je de elektrode die fungeert als **kathode (reductie)** $\Rightarrow$ spanning delta V = kathode - anode*
 - Zal overeenkomen met tekenconventie arbeid (omg $\rightarrow$ sys = pos. W, sys $\rightarrow$ omg = neg. W)
 - Spontane richting als delta V pos. is (en delta G dus negatief): ontladen batterij (gebruiken)
 - Niet-spontane richting (omgekeerd): opladen batterij (arbeid van omgeving op systeem)
 - *Ezelsbruggetje: ligging anode-kathode: **akkoord?**; spanning: meestal positief $\Rightarrow$ kath. eerst
 - Dit ezelsbruggetje werkt voor mij, maar als het verwarrend is, laat het dan liggen

Mogelijke elektroden

- Galvanische cel: Cu(v) / Cu²⁺(aq), Zn(v) / Zn²⁺(aq)
 - In de praktijk niet interessant: te actief, waardoor de ene zal groeien ten koste van de ander
- Praktisch: **inactieve/inerte elektroden** toevoegen, bv. Pt(v), C(grafiet, v) (zie slides) + redoxkoppel
 - Voorbeeld: Pt-staaf (of iets gecoat met Pt) met Fe²⁺ / Fe³⁺ (Pt dient enkel als elektrisch contact, om elektronen op te nemen of af te geven) (zie het als een soort rem)
- Ander type: metaal (Ag) + onoplosbaar zout (AgCl)
 - Werkt hier enkel bij voldoende Cl⁻

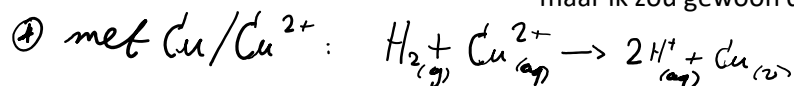
$$\text{Ag}_{(v)} + \text{Cl}_{(aq)}^- \rightarrow \text{AgCl}_{(v)} + e^-$$

Notatieconventies:

- | = fasegrens (v, vl, aq), || = scheiding halfcellen, komma voor stoffen die tezamen zitten (bv. aq)
- Ook molaire concentraties vermelden! (anders kan je spanning niet berekenen)
- Voorbeelden: zie slides (is duidelijker dan wat ik hier noteer)

Elektrodepotentialen: weer zo'n tabelwaarde

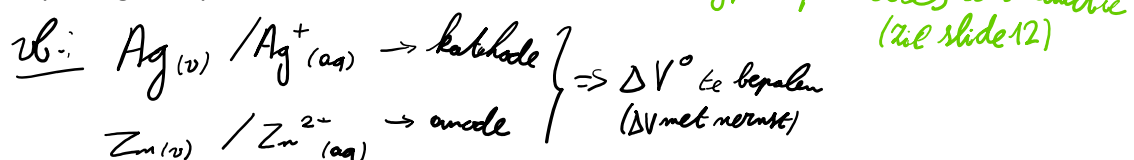
- We willen niet de delta V° tabelleren, wel de individuele halfcelpotentialen
- Probleem: individueel niet op te meten (contact in water $\Rightarrow$ je meet nu iets anders: 2 elektroden!)
 - $\Rightarrow$ nood aan (arbitraire) referentie $\Rightarrow$ **standaardwaterstofelektrode (SHE) (H₂/H⁺)* (V = 0)**
 - Iedereen moet dan exact diezelfde elektrode gebruiken om mee te vergelijken
 - Trouwens, hier zit nog Pt bij, maar zoals gezegd is dit inert, dus het maakt weinig uit
 - Partieldruk H₂ is 1 bar, [H⁺] is 1 mol/l, pH is dus 0
 - Halfreactie: $\text{H}_2 \rightarrow 2 \text{H}^+ + 2 e^-$ *In slides staat volgorde omgekeerd als in LO, maar ik zou gewoon die van de LO gebruiken



$$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ(\text{Cu}^{2+}) \text{ (rest is 0)}$$



- Toepassing 1: celpotentialen berekenen



- Toepassing 2: ipv delta G te bepalen uit de reactie, kan je delta V bepalen uit de tabel, dan delta G
- Hoe moet je de standaardreductiepotentiaal interpreteren? Hoe lager E°, hoe beter de reductor

Voorbeelden van reductoren/oxidatoren (of hier: reductansen/oxidansen)

- Goede reductansen: metalen (hebben te veel e^- => gemakkelijk afgeven om energie te verlagen)
- Goede oxidansen: O_2 , F_2 (omgekeerd) (denk ook aan kwantum: p-schil opvullen)
- Spanningreeks metalen: hoe lager in de tabel, hoe meer gereduceerde vorm (edelmetalen laag, reactieve metalen hoog) => welk metaal wordt door welk metaal geoxideerd/gereduceerd?
- Best om hier genoeg oefeningen op te maken (zie ook cursus)

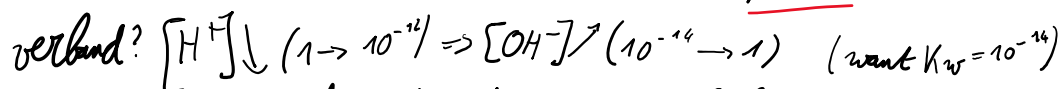
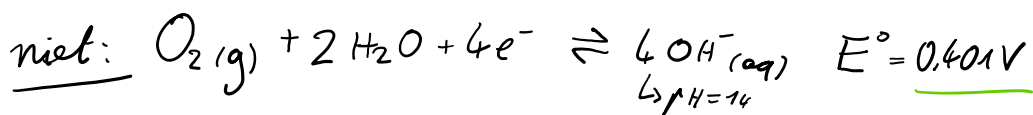
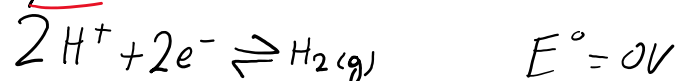
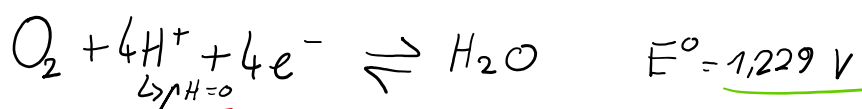
Concentratiecellen (zie slides vanaf 33): niet zo belangrijk volgens prof

- Wat? Galvanische cellen waarbij de halfcellen dezelfde componenten bevatten, maar in verschillende concentratie => Celspanning doorgaans klein (weinig verschil tussen halfcellen)
- Bij 25 °C verandert spanning doorgaans met 60 mV (0,059 V) per factor 10 dat Q toeneemt (ga na)

Samenvatting verbanden delta G, delta V en K: zie slide 37

Voorbeeld met water:

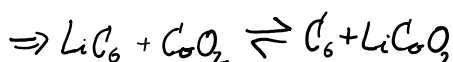
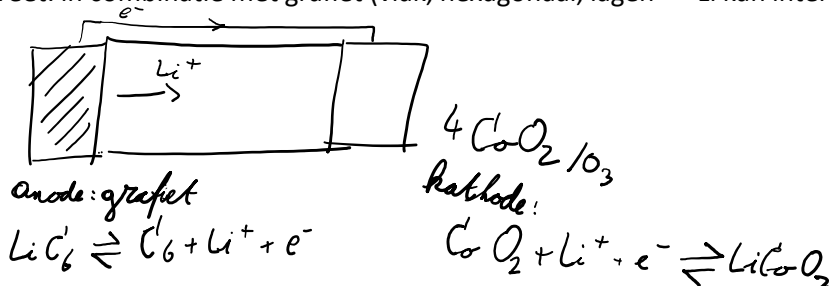
- Eerste halfreactie: $H_2O \rightleftharpoons H_2 + \frac{1}{2}O_2$



$$\Rightarrow 14 \text{ keer factor } 10 \Rightarrow 14 \cdot 0,059V = 0,828 = 1,229V - 0,401V$$

Commerciële voltacellen (= galvanische cellen) (zie slides) (NK volgens leerstofoverzicht, wel interessant)

- Er zijn veel mogelijke elektroden, maar slechts weinig batterijen, en zeer weinig oplaadbare
- Loodaccu(mulator): 19^{de} eeuw, serieschakeling van 6 Pb/PbO₂-cellen (elk 2 V) in sulfaatoplossing
 - Nadelen: lood is zeer zwaar, energiedichtheid (batterij bijna groter dan toestel)
- Leclanché-element (nadelen: niet oplaadbaar (helemaal ontladen))
- Alkalische batterij: Zn en Mn: lange levensduur, Zn-anode corrodeert minder snel in basisch milieu
- Lithiumbatterij: gsm's (voordelen: relatief licht, Li⁺ is sterkste reductor!)
 - Nadelen: ontplofbaar (zeer reactief, groep I), ontginning
 - Natriumbatterij wordt ook gezocht (zou ongeveer dezelfde voordelen hebben)
 - Concreet: in combinatie met grafiet (vlak, hexagonaal, lagen => Li kan intercaleren)



- Recent: kathode nu vervangen door 4 FePO₄ (vooral door BYD) (goedkope wagens, yippee)
- Brandstofcel
 - Efficiënte manier om elektrische auto's aan te drijven (75% delta G): elektriciteit + water
 - Probleem: opslag van H₂, explosief, ...