
- Chemische Thermodynamica voor MST -

Voorwoord

Beste MST'er,

Al sinds jaar en dag verzorg ik rond begin april een hertentamentraining voor het vak Chemische Thermodynamica. Bij deze training ligt de focus op de redenen waarom de bepaalde antwoorden juist *moeten* zijn. Je zou het *reverse-engineering* kunnen noemen. Dit document gaat wat verandering brengen in die aanpak: het doel is om een overzichtelijke samenvatting van de belangrijkste onderdelen van thermodynamica die je kunt verwachten op het tentamen CTD. Natuurlijk is de uiterste deugd om thermodynamica zo goed mogelijk te begrijpen. Het is een onmisbare discipline voor chemici en fysici, die je nog veel tegen gaat komen in latere vakken tijdens MST (vakken als SEM, Scheidingstech., Stat. Thermo., Spec.), tijdens je master, maar zeker ook in het chemische onderzoek. Gebruik dit document daarom als hulpstuk, maar niet als principe. Uiteindelijk zul je voor volmaakte beheersing altijd moeten proberen om in eigen woorden te beschrijven wat thermodynamische fenomenen precies betekenen *voor jou*. Om dat te bereiken kan ik je aanraden om vragen te stellen aan je medestudenten, professoren, en/of de internetgemeenschap, zodat je jouw begrip van 'de drijvende theorie van het universum' tot in de puntjes te verfijnen.

- Thijs

P.S. Aanvullingen en opmerkingen aan deze samenvatting zijn heel meer dan welkom. Via het bestuur van Chemisch Dispuut Leiden kun je met mij in contact komen.

P.P.S. Je mag me natuurlijk ook contacteren met je vragen. Ik doe mijn best om je op weg te helpen, maar stimuleer je vooral om zelf op zoek te gaan.

1 Wetten, Definities, Symbolen

Wetten Aan de Wetten van de Thermodynamica lijken systemen altijd te gehoorzamen. Dit zijn ze:

- **0^e Wet:** Twee systemen A en B die beiden afzonderlijk thermisch evenwicht hebben met systeem C , hebben ook thermisch evenwicht met elkaar. (Twee systemen hoeven dus niet per se contact te hebben om thermodynamisch *in evenwicht* te zijn.)
- **1^e Wet:** De interne energie U van een geïsoleerd systeem is constant. (Wet van behoud van energie.)
- **2^e Wet:** Een systeem kan geen (cyclisch) proces ondergaan waarbij warmte q volledig omgezet wordt tot arbeid w .
- **3^e Wet:** Voor alle irreversibele processen van geïsoleerde systemen is een vastgelegde richting van spontane verandering. $\Delta S > 0$ voor spontane processen en $\Delta S < 0$ voor niet-spontane processen. Alleen voor reversibele processen geldt $\Delta S = 0$.

Definities Er zijn een aantal termen waarvan verwacht wordt dat je ze kunt gebruiken om oer thermodynamica te redeneren. Hieronder staan ze opgesomd:

- Open systeem: Systeem waarin massa en energie uitgewisseld worden met de omgeving.
- Gesloten systeem: Systeem waarin alleen energie uitgewisseld wordt met de omgeving.

- Geïsoleerd systeem: Systeem waarin geen massa en geen energie uitgewisseld worden met de omgeving.
- Intensieve variabele: Grootte onafhankelijk van de grootte van het systeem. (Bijv.: druk P , temperatuur T)
- Extensieve variabele: Grootte afhankelijk van grootte van het systeem. (Bijv.: chemische hoeveelheid n , volume V)
- **Adiabatisch**: Zonder uitwisseling van warmte, $q = 0$.
- **Isotherm**: Constante energie, $\Delta U = 0$
- **Isobar/choor**: Constante druk/volume.

Symbolen Onderstaande symbolen zie je vaak terugkomen in de literatuur over thermodynamica. In deze samenvatting worden ze ook gebruikt, dus het is fijn om een referentiepunt te hebben.

Wiskundig	
Δ	Grootte van verandering in een grootte.
$\frac{\partial \Phi}{\partial x}$	Kleine verandering in grootte Φ te gevolge van een kleine verandering in grootte x . Alleen x zorgt voor de verandering.
$\langle \Phi \rangle$	Gemiddelde waarde van grootte Φ
$(\Phi)_x$	Waarde van grootte Φ als grootte x constant gehouden wordt.
$\int_a^b \Phi dx$	Optelsom van alle kleine veranderingen in een grootte Φ vanaf een punt a tot b , waarvan Φ afhankelijk is.

Symbolen	
U	Interne energie
G	Gibbs' vrije energie, energie die theoretisch omgezet kan worden in arbeid.
H	Enthalpie, de mate waarin energie als warmte uitgewisseld kan worden als de druk in het systeem constant blijft.
S	Entropie, de mate waarin energie 'verloren' gaat aan de omgeving.
w	Arbeid, <i>work</i> , mechanische energie.
q	Warmte.
T	Temperatuur in het systeem. [K]
V	Volume van het systeem. [m ³]
N	Aantal deeltjes in het systeem [mol]
P	Druk van het systeem [kg m ⁻¹ s ⁻²]

2 Energie bij mechanische veranderingen

De volgende paragraaf beschrijft de belangrijkste resultaten over energie-veranderingen wanneer expansie, compressie of temperatuursveranderingen plaatsvinden. Deze kunnen isotherm of adiabatisch plaatsvinden, en reversibel of irreversibel. Maak gebruik van een combinatie uit de volgende set formules:

Isotherm: $\Delta U = q + w = 0$, dus $q = -w$.

Adiabatisch: $q = 0$, dus $\Delta U = w$.

Reversibel: $w = - \int_{V_i}^{V_f} P_{ext} dV = - \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV = -nRT [\ln(V)]_{V_i}^{V_f} = -nRT \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$

Irreversibel: $w = -P_{ext} \Delta V$

Hierbij kun je ook gebruik maken van definities voor ideale gassen:

Energie ideaal gas: $dU = C_V dT$, dus $\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$

Enthalpie ideaal gas: $dH = C_P dT$, dus $\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT$

Relatie warmtecapaciteiten: $C_P - C_V = nR$ (volgorde onthouden a.d.h.v. alfabet)

Belangrijk om te weten: interne energie van een ideaal gas hangt alleen van T af, omdat verandering aan volume niets verandert aan de interacties tussen de deeltjes. Ideale gassen hebben überhaupt geen interactie tussen deeltjes. Zo geldt ook dat enthalpie alleen van temperatuur afhangt.

Bij niet-ideale gassen is de ideale gaswet niet meer van toepassing. Hier kan een andere gaswet, zoals bijvoorbeeld de Van der Waals-vergelijking, de druk van een gas beter beschrijven. Hieruit volgt dat U van niet-ideale gassen afhankelijk is van de aantrekkings tussen de deeltjes.

Bij niet-ideale gassen is H afhankelijk van de druk. De Joule-Thompson coëfficiënt μ geeft hier aan hoe de temperatuur verandert ten gevolge van verandering van de druk. Deze temperatuursverandering is effectief een extra dT in de formule voor enthalpie.

$$\begin{aligned} \text{Joule-Thompson } \mu_{JT} &= \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H, \text{ dus } \partial H = C_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP \\ &= C_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H dP \\ &= C_P dT - C_P \mu_{JT} dT \end{aligned}$$

3 Energie bij reacties

De gouden regel om te onthouden bij het berekenen van reactiepotentialen $\Delta\Phi_R$ (bijv. energie, enthalpie, entropie) is dat het gaat om een verschil tussen totale vormingspotentialen $\Delta\Phi_f$ van eindstoffen en beginstoffen. In formulevorm:

$$\Phi_R = \sum_i \nu_i \Phi_{f,i}$$

Hierin is ν_i de stoichiometrische coëfficiënt van de stof. Stoffen na de reactiepijl hebben positieve coëfficiënten, stoffen vóór de pijl hebben negatieve coëfficiënten.

Voorbeeld

Voor de reactie $A + 2B \rightarrow C + 4D$ betekent dit dat de bijvoorbeeld de Gibbs' vrije energie van de reactie berekend kan worden als:

$$\Delta G_R^\circ = \Delta G_f^\circ(C) + 4\Delta G_f^\circ(D) - \Delta G_f^\circ(A) - 2\Delta G_f^\circ(B)$$

Als alle vormings-energieën ΔG_f° bekend zijn kan ΔG_R° bepaald worden, maar natuurlijk kan de formule ook gebruikt worden om terug te rekenen van een reactie-energie naar een vormingswarmte.

In bovenstaand voorbeeld werden standaardpotentialen gebruikt, bij standaardomstandigheden van temperatuur en druk ($T = 298.15K$, $P = 1$ bar). Eerder hebben we gezien dat potentialen afhankelijk zijn van temperatuur en druk. Er moet dus nog een correctie uitgevoerd worden voor situaties waarin de omstandigheden niet standaard zijn.

$$\begin{aligned} \Delta H_R(T) &= \Delta H_R^\circ(298.15K) + \int_{298.15K}^T \Delta C_P(T') dT' \quad \text{met } \Delta H_R^\circ = \sum_i \nu_i H_{f,i}^\circ \text{ en } \Delta C_P(T) = \sum_i \nu_i C_{P,i}(T) \\ \Delta S_R(T) &= \Delta S_R^\circ(298.15K) + \int_{298.15K}^T \frac{\Delta C_P(T')}{T'} dT' \quad \text{met } \Delta S_R^\circ = \sum_i \nu_i S_{f,i}^\circ \text{ en } \Delta C_P(T) = \sum_i \nu_i C_{P,i}(T) \end{aligned}$$

Niet alleen temperatuur kan veranderen, maar ook druk of volume van het systeem. Entropie verandert daardoor als volgt:

$$\begin{aligned} \Delta S_R(T, P) &= \Delta S_R^\circ(298.15K) + \int_{298.15K}^T \frac{\Delta C_P(T')}{T'} dT' - nR \ln \left(\frac{P_f}{P_i} \right) \\ \Delta S_R(T, V) &= \Delta S_R^\circ(298.15K) + \int_{298.15K}^T \frac{\Delta C_P(T')}{T'} dT' + nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) \end{aligned}$$

Het bovenstaande komt samen in de Gibbs' vrije energie $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ bij niet-standaard temperaturen en drukken. Hierbij worden twee aannames genomen, namelijk i) dat ΔC_P niet temperatuur-afhankelijk is, en ii) dat temperatuur-afhankelijkheid van ΔS verwaarloosbaar is ten opzichte van ΔG_R .

Voor (l)/(s): $\Delta G_R(T, P) \approx \Delta G_R^\circ(T, P) + (T - 298.15K)\Delta S_R^\circ + (P - P^\circ)V_M$
Voor (g): $\Delta G_R(T, P) \approx \Delta G_R^\circ(T, P) + (T - 298.15K)\Delta S_R^\circ + RT^\circ \ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right)$

4 Efficiëntie en de Tweede Wet

Uit een warmtestroom tussen tweede thermische baden kan arbeid onttrokken worden met een bepaalde efficiëntie. Dat principe heet de *Carnot-motor*. Bij het vak Chemische Thermodynamica word je gevraagd deze efficiëntie te berekenen, de temperatuur van de baden te berekenen en/of aan te geven of een proces in strijd is met de Tweede Wet.

Van warmte naar arbeid (motor): $\epsilon = 1 - \frac{T_{cold}}{T_{hot}}$
Van arbeid naar warmte (warmtepomp): $\eta = \frac{q_{hot}}{w} = \frac{T_{hot}}{T_{hot} - T_{cold}}$
Van arbeid naar warmte (koelkast): $\eta = \frac{q_{cold}}{w} = \frac{T_{cold}}{T_{hot} - T_{cold}}$

Voorbeeld

Een warmtebad $T_H = 600K$ staat in connectie met een ander bad $T_C = 300K$. $q_H = 1000W$ en $q_c = 600W$, er wordt $w = 400W$ arbeid gewonnen. Bepaal i) of de motor voldoet aan de wetten van de thermodynamica en ii) de efficiëntie van de motor.

i) De 1000W wordt opgesplitst in 600W en 400W. Alle energie blijft behouden, dus de motor voldoet aan de Eerste Wet (behoud van energie).

Ook geldt $\Delta S = \frac{-q_H}{T_H} + \frac{q_C}{T_C} = \frac{-1000W}{600K} + \frac{600W}{300K} = \frac{1}{3} > 0$; de entropie neemt toe, dus wordt voldaan aan de Tweede Wet.

ii) $\epsilon < 1 - \frac{300K}{600K} = 50\%$

5 Chemische Potentiaal, Evenwichten

Het mengen van stoffen heeft invloed op de energie die ze bij zich dragen. Deze energie wordt de *chemische potentiaal* μ_i genoemd. Als een stof niet puur is, verandert zijn chemische potentiaal ongeveer aan de hand van de molfractie x_i volgens de relatie $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(x_i)$.

Bij evenwichtsreacties vindt de reactie altijd plaats totdat een bepaalde samenstelling wordt bereikt waarin de verhoudingen van de stoffen in het mengsel *in evenwicht* zijn. Op dit moment is de Gibbs' energie minimaal $\Delta G_R = 0$. Met zegt ook wel dat de chemische potentialen μ_i van componenten dan gebalanceerd zijn.

$$\begin{aligned} \Delta G_R &= \sum_i \nu_i \mu_i \\ &= \sum_i \nu_i \mu_i^\circ + RT \sum_i \nu_i \ln(x_i) \\ &= \Delta G_R^\circ + RT \sum_i \ln(x_i^{\nu_i}) \\ &= \Delta G_R^\circ + RT \ln\left(\prod_i x_i^{\nu_i}\right) = \Delta G_R^\circ + RT \ln(K) = 0 \implies \Delta G_R^\circ = -RT \ln(K) \end{aligned}$$

In de bovenstaande vergelijkingen ontstaat de definitie van de evenwichtsconstante K : deze bestaat uit de concentraties (fracties) van de componenten. Alle concentraties hebben een macht van hun coëfficiënt ν_i , waarbij beginstoffen

negatieve coëfficiënten hebben. De belangrijke opvatting is nu dat K bij evenwicht gerelateerd is aan ΔG_R .

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G_R^\circ}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta H_R^\circ}{RT} + \frac{\Delta S_R^\circ}{R}\right)$$

De vergelijking voor de evenwichtsconstante werkt voor alle evenwichtsreacties: zowel in oplossingen waarbij x_i concentraties c_i kunnen zijn, maar ook in gasmengsels waarbij x_i partiële drukken p_i kunnen zijn.

6 Fase-evenwichten

Overgangen De drie populaire fasen van materie zijn vaste fase, vloeistoffase en gasfase. Deze kunnen in elkaar overgaan als de chemische potentialen van de beide fasen in evenwicht raken. Dat kan door bijvoorbeeld het veranderen van de temperatuur of druk. Als we fasen weergeven in een PV- of PT-diagram, dan ontstaan de fase lijnen op de condities waarbij twee fasen in evenwicht zijn.

Clausius-Clapeyron: Faselijn tussen gas en vloeistof/vaste stof.
 Neem een fase A en een fase B in evenwicht. Dan geldt voor alle punten op de fase lijn het volgende:

$$\begin{aligned} \mu_A(P, T) + d\mu_A &= \mu_B(P, T) + d\mu_B & , \text{ waarin } d\mu_i &= -S_i dT + V_i dP \\ -S_A dT + V_A dP &= -S_B dT + V_B dP & , \text{ want bij evenwicht } \mu_A &= \mu_B \end{aligned}$$

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{eq} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad , \text{ waarbij } S \text{ en } \Delta V \text{ de overgangsverschillen aanduiden}$$

Bij evenwicht is $G = H - TS = 0$, voor de vloeistof-gas overgang is $V_{gas} \gg V_{liq}$, dus:

$$\Delta S_{vap} = \frac{-\Delta H_{vap}}{T} \text{ en } \Delta V_{vap} \approx V_{liq} \approx \frac{RT_{vap}}{P_{vap}}$$

Nu volgt uit samenvoegen:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{-\Delta H_{vap} P}{RT^2}$$

$$\int \frac{dP}{P} = \int \frac{-\Delta H_{vap}}{RT^2} dT \quad \Rightarrow \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right) = \frac{-\Delta H_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_i}\right)$$

$$P_f = P_i \exp\left(\frac{-\Delta H_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_i}\right)\right) \quad \Rightarrow \text{Dit is de Clausius-Clapeyron vergelijking!}$$

De Clausius-Clapeyron vergelijking plot het verloop van P in een PT-diagram als je start vanaf een bepaalde T_i en P_i . Omgekeerd is het ook mogelijk om vanuit twee (P,T)-datapunten de verdampingsenthalpie van een stof te bepalen.

Grensvlakken Een voorbeeld van een grensvlak is een grensvlak tussen water en lucht als je water in een glazen buisje doet. Langs de rand van het buisje zul je zien dat het water iets tegen de rand op staat. Dit is het gevolg van oppervlaktespanning γ . Er zijn twee toepassingen van oppervlaktespanning die je moet kennen bij CTD:

Capillaire stijging/depressie $h = \frac{2\gamma \cos(\theta)}{\rho g r}$

Interne druk $\Delta P = P_{in} - P_{out} = \frac{2\gamma}{r}$

7 Colligatieve eigenschappen

Colligatieve eigenschappen zijn veranderingen aan de eigenschappen van stoffen doordat ze zich bevinden in een mengsel.

Dampdruk Dampdruk P^* is de druk van de pure damp die boven een pure vloeistof ontstaat doordat een evenwicht instelt tussen de vloeistoffase en de gasfase. De *partiële druk* P die uiteindelijk ontstaat als er zich geen pure gasfase,

maar een gasmengsel boven een vloeistof bevindt, is afhankelijk van de totale druk \mathbf{P} en de dampdruk P^* .

$$RT \ln \left(\frac{P}{P^*} \right) = V_m^{liq} (P - P^*)$$

Dit gegeven kan gecombineerd worden met de externe druk (bij grensvlakken) die ontstaat door oppervlaktenspanning in kleine druppeltjes, zodat $\mathbf{P} = P_{out}$.

Boven mengsels van vluchtige vloeistoffen ontstaat een druk P_{tot} die bestaat uit de optelling van partiële drukken P_i . Elke partiële druk is proportioneel aan de vloeistoffractie x_i en de dampdruk P_i^* van een stof in het mengsel. Dit is de wet van Raoult:

$$P_{tot} = \sum_i P_i = \sum_i x_i P_i^*$$

Vriespuntsverlaging & Kookpuntsverhoging Beide verschijnselen zijn alleen afhankelijk van de fractie *opgeloste stof*, maar maken gebruik van ΔH van het oplosmiddel.

Vriespuntsverlaging
$$\Delta T = - \frac{RM_{oplosmiddel} T_{fus}^2}{\Delta H_{fus}} m_{opgelostestof} = - \frac{RT_{fus}^2}{\Delta H_{fus}} x_{opgelostestof}$$

Kookpuntsverhoging
$$\Delta T = \frac{RM_{oplosmiddel} T_{vap}^2}{\Delta H_{vap}} m_{opgelostestof} = \frac{RT_{vap}^2}{\Delta H_{vap}} x_{opgelostestof}$$

Osmotische druk Een vloeistof, gescheiden in twee compartimenten door een membraan, ervaart osmotische druk als in één van de compartimenten een andere stof wordt opgelost. In de oplossing wordt de chemische potentiaal hoger, maar omdat de twee compartimenten in contact staan moet evenwicht behouden blijven. De opgeloste stof kan niet door het membraan, dus stelt zich aan de andere kant van het membraan een hogere druk in om de chemische potentiaal gelijk te trekken. Deze hogere druk is osmotische druk π .

$$\pi V \approx RT x_{opgelostestof}$$

Hefboomregel Op basis van de eerder beschreven wet van Raoult kunnen samenstelling van gas- en vloeistofmengsels bepaald worden. Hierbij kan gebruik gemaakt worden van de *hefboomregel* in een (P,x)-diagram van een mengsel van stoffen A en B. De totale druk van de damp boven de vloeistof staat uitgezet tegen de vloeistoffractie van A. In een (P,x)-diagram zijn twee lijnen te zien:

Kooklijn Waar vloeistof in damp begint te veranderen.
$$P_{tot} = x_A P_A^* + (1 - x_A) P_B^* = P_B^* + (P_A^* - P_B^*) x_A$$

Damplijn Waar gas begint te condenseren
$$y_A = \frac{P_A^* P_{tot} - P_A^* P_B^*}{P_{tot} (P_A^* - P_B^*)}$$

Als je start met een damp tussen de kook- en damplijn, dan zal een evenwicht instellen tussen een vloeistof en gasmengsel met verschillende samenstelling. De hefboomwet zegt dat de samenstelling moet bestaan volgens:

$$n_{liq}^{tot} (Z_A - x_A) = n_{vap}^{tot} (y_A - Z_A)$$

$$Z_A = \frac{n_A}{n_{tot}}$$

Ideaal verdunde oplossingen Er zijn twee manieren om de dampdruk boven een vloeistofmengsel te beschrijven. We beschouwen vloeistofmengsels waar alleen de opgeloste stof vluchtig is.

Als de opgeloste stof het grootste deel van het mengsel vormt, d.w.z. $x_{opgelostestof} \rightarrow 1$, dan geldt de wet van Raoult. Als het oplosmiddel het grootste deel van het mengsel vormt, d.w.z. $x_{opgelostestof} \rightarrow 0$, dan geldt de wet van Henry:

$$P = x_{opgelostestof} K_H$$