

Enthalpie in V.W.O.-Chemie?

H.F. van Sprang, P.H. van Roon en A.H. Verdonk
Vakgroep Chemiedidactiek
Rijksuniversiteit te Utrecht

Summary

The words "heat", "energy" and "enthalpy" are used almost as synonyms in the current chemistry curriculum for pre-university students in Holland. This is incorrect as demonstrated by the impossibility to replace "energy" by "heat" or "enthalpy" in the law of conservation of energy. We argue that "enthalpy", being a typical chemical thermodynamic concept, can only be distinguished from "heat" and "energy" if "heat" is viewed in a thermodynamic way. Since the curriculum explicitly states this must not be done, we conclude that "enthalpy" should be removed from it.

1. Inleiding

De termen "warmte" en "energie" worden zowel in het dagelijks leven als in de natuurwetenschappen gebezigd. De term "enthalpie", afkomstig uit de chemische¹⁾ thermodynamica, wordt in de omgangstaal niet aangetroffen. We zullen in §2 nagaan of deze drie termen in het rijksschoolleerplan voor v.w.o.-scheikunde en in het Binas-boekje onderscheidend worden gebruikt, en in §3 welke relatie er tussen hen is aan te wijzen als we ze beschouwen als chemisch thermodynamische begrippen. Onze conclusie ten aanzien van de noodzaak van het gebruik van "enthalpie" in v.w.o.-scheikunde trekken we in §4.

Dit artikel is bovendien bedoeld als inleiding op een hierna in dit tijdschrift te publiceren onderzoek van K.J. Terpstra naar "warmte" als thermodynamisch begrip in 5-v.w.o..

2. Warmte, energie en enthalpie in rijksschoolleerplannen en tabellenboekjes

In het "Voorstel leerplan Rijksscholen" (1968) komt bij v.w.o.-scheikunde de term enthalpie nog niet voor; wel vinden we termen als reactiewarmte, vormingswarmte en bindingsenergie. In het "Tabellenboekje" (1969) treffen we "enthalpie" evenmin aan.

Enige titels van tabellen zijn: "verbrandingswarmte (stookwaarde)" met waarden in resp. kcal.kg^{-1} , kcal.l^{-1} en kcal.m^{-3} al naar gelang het resp. vaste, vloeibare en gasvormige brandstoffen betreft; "verbrandingswarmte", "vormingswarmte", "bindingsenergie", "sublimatie-energie", "ionisatie-energie" en "dissociatie-energie" met waarden in kcal.mol^{-1} . Gezien de gebruikte eenheden is er dus een tabel met "fysische" en één met "chemische" verbrandingswarmten.

In het leerplan Rijksscholen (1984) treffen we in de "lijst van chemische onderwerpen voor 5- en 6-v.w.o." de termen warmte, energie en enthalpie door elkaar aan. Zo lezen we onder "10.e.-Energie-berekeningen": "Bindingsenthalpie, ..., ionisatie-energie, oploswarmte, roosterenthalpie, solvatatie-enthalpie". Verder worden in deze lijst o.a. genoemd: "warmtemeting; verbrandings- en oploswarmte bepalen; bindings-, vormings- en reactie-enthalpie; activeringsenergie; warmte als vorm van energie; warmte-effecten".

Beschouwen we vervolgens de terminologie van het Binasboekje (1986) met het oog op genoemde lijst uit het leerplan Rijksscholen. De tabellen 55 t/m 62 hebben alle als titel: "enthalpieën". Bijvoorbeeld: "verbrandingsenthalpie" i.p.v. "verbrandingswarmte" (leerplan); "ionisatie-enthalpie" i.p.v. "ionisatie-energie" (leerplan). We kunnen zeggen dat in de scheikundetabellen van het Binasboekje alle "warmte-effecten" (leerplan) consequent "enthalpie" worden genoemd.

In de fysische en biologische tabellen komt "enthalpie" niet voor. We vinden bijvoorbeeld: "verdampingswarmte" (in tabellen 11 en 12); "ionisatie-energieën" (tabel 22); "verbrandings-warmten" (tabellen 28, en 74, 76). Dat het hier wel degelijk om dezelfde grootheden gaat, blijkt, waar mogelijk, uit vergelijking van getalwaarden uit deze tabellen met die vermeld in de overeenkomstige "chemische" tabellen²⁾. In dit opzicht is dus duidelijk geen gevolg gegeven aan de eerste overweging uit het voorwoord van het Binas-boekje: "Het verdient aanbeveling bij het onderwijs in alle natuurwetenschappen zoveel mogelijk dezelfde terminologie ... te gebruiken".

We moeten concluderen dat in het leerplan Rijksscholen voor v.w.o.-scheikunde (1984) en in Binas (1986) de termen warmte, energie en enthalpie niet onderscheidend worden gebruikt. Dit kan leiden tot de vraag: mogen we in plaats van over de "wet van behoud van energie" (zie de bovengenoemde "lijst van che-

mische onderwerpen" onder 1.a) niet net zo goed spreken over de "wet van behoud van warmte" of over de "wet van behoud van enthalpie"? Een antwoord op deze vraag troffen we in geen enkel schoolboek aan. Hij werd ons wel gesteld door een eerste-graads leraar tijdens een nascholingscursus thermodynamica.

3. Relatie tussen warmte, energie en enthalpie in de chemische thermodynamica

De (chemisch) thermodynamische begrippen warmte en energie horen bij elkaar in het kader van de *eerste hoofdwet*. Deze wordt wiskundig vaak geformuleerd als:

$$\Delta U = q + w \quad (1)$$

We denken hierbij aan een *systeem* dat zich in een *toestand* van evenwicht bevindt. Die toestand van het systeem kan worden gekenmerkt door waarden van verschillende grootheden zoals temperatuur (T), druk (p), volume (V), energie (U). Als gevolg van een optredend *proces* kan het systeem uit deze eerste toestand raken en in een tweede toestand terecht komen, waarbij de waarden van genoemde grootheden in het algemeen zijn veranderd, d.w.z. $T_1 \neq T_2$, enz.

In (1) stelt $\Delta U = U_2 - U_1$ de verandering van de toestands-grootheid energie voor, q resp. w de tijdens het proces tussen systeem en *omgeving* totaal uitgewisselde warmte resp. arbeid. In tegenstelling tot U zijn q en w géén toestands- maar proces-grootheden; daarom worden de symbolen q en w ook niet door een Δ voorafgegaan. De eerste hoofdwet zegt nu dat de *som van de uitgewisselde warmte en arbeid* gelijk is aan de verandering van de toestands-grootheid energie. De thermodynamische begrippen warmte en energie moeten dus worden onderscheiden.

De formulering "uitgewisselde warmte resp. arbeid" is een gebruikelijke. Zij kan echter aanleiding geven tot misverstand. Thermodynamisch gezien is "warmte" geen vorm van energie, maar een vorm van *energie-overdracht*, nl. die energie-overdracht die plaatsvindt onder invloed van een temperatuurverschil tussen systeem en omgeving. Iets dergelijks kan over "arbeid" worden gezegd. Uitdrukkingen als "uitgewisselde warmte resp. arbeid", "verrichte arbeid" en "toegevoerde warmte", gebezigd in thermodynamische teksten³⁾, suggereren dat "warmte" en "arbeid" benoemen van vormen van energie in plaats van benoe-

mingen van vormen van energie-overdracht zijn.

De grootte van U is niet vast te stellen, wel de verandering die U tijdens een proces ondergaat. De eerste hoofdwet houdt in - en dat moet dus ook in (1) worden gelezen - dat als het systeem van de eerste in de tweede evenwichtstoestand overgaat, ΔU een bepaalde waarde heeft *onafhankelijk* van "de weg waarlangs" of van "het proces waarbij" die verandering heeft plaatsgevonden. Maar langs twee verschillende "wegen" A en B zal i.h.a. $q_A \neq q_B$ en $w_A \neq w_B$, hoewel $\Delta U_A = \Delta U_B$.

Uit drie van de boven genoemde toestandsgrootheden is in het kader van de chemische thermodynamica één andere *geconstrueerd*, de enthalpie H , volgens het recept:

$$H = U + pV \quad (2)$$

Uit de definitie blijkt dat "enthalpie" en "energie" verschillende grootheden voorstellen. Alleen indien $\Delta(pV) = 0$ geldt: $\Delta H = \Delta U$. Het belang van de enthalpie voor de chemie moge uit het navolgende blijken.

In de context van "enthalpie" speelt één arbeidsverrichting een bijzondere rol: de volume-arbeid (w_{vol}). De overige arbeidsverrichtingen die bij een proces optreden, worden tezamen wel w' genoemd, zodat geldt: $w = w_{\text{vol}} + w'$. In de thermodynamica is afgesproken als volume-arbeid de *op* het systeem verrichte arbeid te beschouwen. Deze is dus positief als de volumeverandering van het systeem, V , negatief is, zodat:

$$w_{\text{vol}} = - \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{ex}} dV \quad (3)$$

waarin p_{ex} de externe druk op het systeem voorstelt.

Vele chemische processen op laboratoriumschaal worden uitgevoerd bij (constante) atmosferische druk in een *open systeem* (d.w.z. materiële transport over de (denkbeeldige) systeemgrenzen is mogelijk). Een thermodynamische beschouwing van zo'n proces wordt *eenvoudiger* als we het systeem *gesloten denken* door het van de omringende atmosfeer af te grenzen met behulp van een wrijvingsloos beweegbare, massaloze zuiger. Deze zuiger maakt het in gedachten mogelijk dat het volume van het systeem zich steeds zo aanpast dat de systeemdruk gelijk blijft

aan die van de atmosfeer, terwijl er geen materie-transport over de systeemgrenzen kan plaatsvinden.

Als voorbeeld van een chemische reactie nemen we die tussen zink en een zwavelzuuroplossing. We laten deze reactie in gedachten op twee verschillende manieren verlopen:

- proces A: zink oplossen in verdund zwavelzuur;
- proces B: met o.a. zink en verdund zwavelzuur een galvanische cel construeren die een motortje aandrijft.

Bij het oplossen van zink in verdund zwavelzuur (proces A) veronderstellen we dat de begin- en eindtoestand, de eerste en tweede toestand, dezelfde temperatuur⁴) en druk hebben. Dan moet, zeggen we, tijdens dit thermodynamische proces door het systeem warmte aan de omgeving worden afgestaan opdat zijn temperatuur niet verandert, en het systeem moet, zeggen we, volume-arbeid op de omgeving verrichten opdat zijn druk constant blijft. Als de waterstofontwikkeling maar langzaam genoeg verloopt, zal *tijdens het proces* in goede benadering inderdaad over de temperatuur en de druk van het systeem gesproken kunnen blijven worden. De relevante randvoorwaarden bij proces A in het zojuist genoemde systeem zijn dus:

- (i) $w = w_{\text{vol}}$, d.w.z. $w' = 0$ (er zijn geen andere arbeids-uitwisselingen met de omgeving dan de volume-arbeid);
- (ii) $p = p_{\text{ex}} = \text{constant}$.

Met deze randvoorwaarden wordt (1) met behulp van (3):

$$U_2 - U_1 = \Delta U = q_p - p\Delta V \quad (\text{randvoorwaarden}) \quad (4)$$

waarin q_p de betekenis heeft van "uitgewisselde warmte met de omgeving bij constante systeemdruk". Met dezelfde randvoorwaarden gaat definitie (2) over in:

$$H_2 - H_1 = \Delta H = \Delta U + p\Delta V \quad (\text{randvoorwaarden}) \quad (5)$$

Combinatie van (4) en (5) geeft:

$$q_p = \Delta H \quad \text{mits } w' = 0 \\ p = p_{\text{ex}} = \text{constant} \quad (6)$$

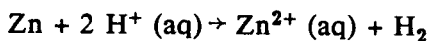
In woorden luidt (6): onder de voorwaarden dat volume-arbeid de

enige arbeidsuitwisselingsmogelijkheid is en de systeemdruk gelijk blijft aan de constante, atmosferische druk, is de tijdens het proces met de omgeving uitgewisselde warmte gelijk aan de verandering van de toestandsfunctie enthalpie.

Hoe belangrijk de voorwaarde $w' = 0$ voor de relatie (6) is⁵⁾, blijkt als we proces B ook in de beschouwing betrekken. Het schema van een mogelijke cel⁶⁾ is:



Chemisch gezien speelt zich hierin dezelfde reactie af als bij proces A:



Maar thermodynamisch gezien gaat het om een ander proces omdat bij B niet alleen volume-arbeid in het spel is, maar ook een *elektrische arbeidsverrichting* (w_{el}).

Indien bij dezelfde temperatuur en druk als bij proces A dezelfde hoeveelheid zink is opgelost in dezelfde hoeveelheid verdund zwavelzuur onder vorming van dezelfde hoeveelheid waterstofgas, en dus via beide processen dezelfde eindtoestand is bereikt, moet gelden: $\Delta U_{\text{A}} = \Delta U_{\text{B}}$ en $\Delta H_{\text{A}} = \Delta H_{\text{B}}$. Hieruit volgt - als we het symbool q niet ook belasten met de index p om aan te geven dat de druk van het systeem constant blijft - :

$$\begin{aligned} \Delta U_{\text{A}} &= \Delta U_{\text{B}} \\ \Delta U_{\text{A}} &= q_{\text{A}} + w_{\text{vol}} & q_{\text{A}} &= q_{\text{B}} + w_{\text{el}} & q_{\text{A}} &\neq q_{\text{B}} & (7) \\ \Delta U_{\text{B}} &= q_{\text{B}} + w_{\text{vol}} + w_{\text{el}} \end{aligned}$$

De warmte-uitwisseling met de omgeving is dus langs de twee wegen A en B verschillend ondanks de constante druk bij beide. Voor proces A hadden we (6) afgeleid:

$$q_{\text{A}} = \Delta H \quad (w' = 0 ; p = p_{\text{ex}} = \text{constant}) \quad (8)$$

Uit $\Delta H_{\text{A}} = \Delta H_{\text{B}} = \Delta H$ volgt dan met (7) en (8):

$$q_{\text{B}} \neq \Delta H \quad (p = p_{\text{ex}} = \text{constant}) \quad (9)$$

Uit (9) blijkt dus dat hoewel de systeemdruk gelijk blijft aan de

atmosferische druk, toch niet geldt dat de bij proces B met de omgeving uitgewisselde warmte gelijk is aan de verandering van de enthalpie van het systeem omdat er ook elektrische arbeid in het spel is.

Maken we wel gebruik van het symbool q_p dan kunnen we voor de processen A en B respectievelijk (6) en (9) herschrijven als:

$$(q_p)_A = \Delta H ; (q_p)_B \neq \Delta H \quad (10)$$

Hoezeer q_A en q_B in het algemeen in grootte kunnen verschillen, blijkt als we ze voor de beschouwde chemische reactie berekenen bij de volgende omstandigheden⁷⁾: temperatuur: 25°C; druk: 1atm; elektrolytoplossingen worden beschouwd als "oneindig verdund"; zowel proces A als proces B verloopt reversibel. Het resultaat is⁸⁾:

$$q_A = -154 \text{ kJ.mol}^{-1} ; q_B = -6,8 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

Met (7) is de vraag, aan het einde van §2 gesteld, of er een behoudswet voor warmte geldt, voor het thermodynamische warmtebegrip⁹⁾ met "neen" beantwoord. Want de met de omgeving uitgewisselde warmte is niet slechts afhankelijk van begin- en eindtoestand, maar ook van het gevolgde proces (de gevolgde weg). Geldt er dan wel een behoudswet voor enthalpie? Aan een voorbeeld willen we deze vraag eveneens ontkennend beantwoorden.

De wet van behoud van energie kan o.a. worden geformuleerd als: in een *geïsoleerd* systeem is de energie U constant. Een geïsoleerd systeem is namelijk omschreven als een systeem dat verstoken is van elke uitwisselingsmogelijkheid voor warmte en arbeid met de omgeving. Dus is ook $w_{\text{vol}} = 0$, met andere woorden een geïsoleerd systeem heeft een constant volume.

Denken we ons als geïsoleerd systeem knalgas - dat is een mengsel van 2 volumedelen waterstof op 1 volumedeel zuurstof - van 25°C en 1 atm (T_1 en p_1 van toestand I). Als we hierin een vonk laten overspringen, treedt een reactie op: er vormt zich water (toestand II). De naam "knalgas" wijst er op dat het systeem zou willen expanderen. De oorzaak hiervan moeten we zoeken in de energie die vrijkomt bij de omzetting van het gasmengsel in water. Maar van een geïsoleerd systeem is het volume constant en de energie kan niet op één of andere wijze

naar de omgeving worden afgevoerd: $U_2 = U_1$. Als resultaat van de reactie zullen de temperatuur en de druk van het systeem toenemen¹⁰⁾: $T_2 > T_1$ en $p_2 > p_1$. Dan geldt met behulp van (2):

$$H_2 - H_1 = U_2 - U_1 + (p_2 - p_1) V > 0 \text{ zodat } H_2 \neq H_1.$$

De conclusie is dat er geen *onvoorwaardelijk* behoud van enthalpie, en dus geen behoudswet voor enthalpie is.

4. Enthalpie in v.w.o.-chemie?

We zagen in §2 dat noch in het leerplan Rijksscholen v.w.o.-scheikunde noch in het Binas-boekje de termen warmte, energie en enthalpie onderscheidend worden gebruikt. De laatste term is overgenomen uit een chemisch thermodynamische context. Uit (2) blijkt dat $H \neq U$ en uit (6) volgt dat slechts bij geldigheid van *twee randvoorwaarden* tussen de enthalpieverandering bij een proces en de bij dit proces met de omgeving "uitgewisselde warmte" een eenvoudig verband bestaat.

In de afdelingen natuurkunde en biologie van het Binas-boekje komt "enthalpie" niet voor. Uit ervaringen met een zestigtal eerstegraads scheikundeleraren opgedaan tijdens drie nascholingscursussen thermodynamica concluderen we dat "warmte", "energie" en zeker "enthalpie" voor hen toen geen probleemloze begrippen waren. Bij het beluisteren van eerstejaars chemiestudenten tijdens een voorbereidend onderzoek naar hun wijze van hanteren van thermodynamische termen blijkt dat (6) blokkerend werkt bij hun begrijpen van (2). Opvallend is dat de meeste studenten de randvoorwaarden bij (6) volledig negeren. Wij vragen ons daarom af of v.w.o.-leerlingen het modewoord "enthalpie" echt als begrip nodig hebben. Wat voegt dit naast "warmte" en "energie" wezenlijk toe aan hun inzicht in energetische relaties op chemisch gebied?

In de "lijst van chemische onderwerpen voor 5- en 6-v.w.o." uit het leerplan Rijksscholen (1984) lezen we onder "1. Energie en entropie": "De bedoeling van dit onderwerp is niet een inleiding in de thermodynamica te geven". Eén van de bij "dit onderwerp" te bespreken begrippen is "enthalpie". Deze term komt, in tegenstelling tot "energie" en "warmte", in de leefwereld niet voor, maar is afkomstig uit de chemische thermodynamica. Uit §3 blijkt dat in die context aan "enthalpie" een van "energie" en "warmte" te onderscheiden betekenis moet worden gegeven.

Volgens het leerplan moet "enthalpie" echter worden ingevoerd *zonder* die context. Dan vervalt men, zoals uit schoolboeken blijkt, in een vage gelijkstelling aan "energie" en aan "warmte", waarmee het een *overbodige* term wordt. Gelet op de zojuist uit het leerplan aangehaalde bedoeling is onze conclusie dat "enthalpie" uit dit plan verwijderd dient te worden.

Noten

1. De uitdrukking "chemische thermodynamica" vergt wellicht enige toelichting. Hierin wil "chemische" niet uitdrukken dat chemici menen dat er twee soorten thermodynamica moeten worden onderscheiden, een fysische en een chemische. Wel willen zij er mee te kennen geven dat toepassing van de hoofdwetten van de thermodynamica op chemische reacties een aantal voor dit gebied specifieke problemen kent en kenmerkende begrippen heeft doen ontstaan, die in wat 'chemische thermodynamica' wordt genoemd aan de orde komen. Zie de titel van het boek van Bijvoet c.s. (1973).
2. Vergelijking van de 'verdampingswarmten' uit tabel 59 met die uit de tabellen 11 en 12 is moeilijk. In tabel 59 zijn ze gegeven bij 298 K en 1 atm, in tabel 11 en 12 bij het kookpunt onder 1 atm druk. Voor omrekening van de waarden in elkaar zijn dus soortelijke warmtes van vloeistof en damp nodig in het betrokken temperatuurgebied. Deze zijn alleen, en dan nog globaal, voor water en waterdamp in tabel 11 en 12 gegeven. Hiermee rekening houdende, is er tussen de gegeven verdampingswarmten van water een overeenstemming binnen 1%.
 Het omrekenen van de verbrandingswarmte (stookwaarde) van methaan en waterstof uit tabel 28 m.b.v. het molaire volume van een ideaal gas bij 273 K en 1 atm (tabel 7) tot waarden in de eenheid gebruikt in tabel 55, rekening houdende met de aggregatietoestand van het gevormde water, levert dezelfde getalwaarden op (verbrandingsenthalpie waterstof = vormings-enthalpie waterdamp; tabel 59).
 Voor zover in de tabellen 55 en 76 dezelfde stoffen voorkomen, kloppen de getalwaarden van de verbrandingswarmten na omrekening op dezelfde eenheid met elkaar, afgezien soms van het laatste van de vier significante cijfers.
 Na omrekening van de ionisatie-energieën in eV naar 10^5 J/mol m.b.v. de tabellen 6 en 7 leveren de getalwaarden uit tabel 22 na afronding de waarden van de ionisatie-enthalpieën uit tabel 62.
3. Bijvoorbeeld: Bijvoet et al. (1973), p.8.
4. De veronderstelling dat begin- en eindtoestand dezelfde temperatuur hebben, is voor deze beschouwing niet wezenlijk. Zij vormt wél een onderdeel van de gebruikelijke omschrijving van reactiewarmte.
5. In de schoolboeken die we op hun omschrijving van enthalpie bekeken, wordt de voorwaarde $w' = 0$ genegeerd. Zo lezen we in Chemie (1985), p.15: "Het maakt dus verschil of we de warmte die vrijkomt bij een proef meten in een dicht vat (bij constant volume) of in een open vat (bij constante druk). In het geval van een open vat spreken we van de *reactie-enthalpie*." Groen c.s. (1986), p.178 schrijven: "De *enthalpie* verandering bij een chemische reactie is de warmte die vrijkomt of die nodig is als de reactie bij constante druk

verloopt." Van Keulen c.s. (1984), p.15: "Voor reacties die bij constante druk (...) verlopen, geldt dat het warmte-effect (Q_p) gelijk is aan de verandering van ... de *enthalpie*."

Wij vinden het dan ook opvallend dat deze auteurs bij het bespreken van "elektrochemische cellen" (onderwerpenlijst 4b), als elektrische arbeid een rol gaat spelen, slechts vaag over een rendement spreken (Groen. p.80; Van Keulen, p.140) of suggereren dat dit rendement 100% zou zijn ("De reactie-enthalpie wordt direct omgezet in elektrische energie.", Chemie, p.134).

6. Als het zink aan het oppervlak wordt geamalgameerd, blijkt het rechtstreeks oplossen van het zink in het verdunde zwavelzuur praktisch gesproken achterwege te blijven. Bij geopende cel is er aan de zinkelektrode geen waterstofontwikkeling zichtbaar. Als de cel door het motortje wordt gesloten, vindt aan de platina-elektrode wel, aan de zinkelektrode geen waterstofontwikkeling plaats. De zinkelektrode lost geleidelijk op.
7. Deze omstandigheden zijn gekozen omdat numerieke waarden van thermodynamische functies van chemicaliën en van hun waterige oplossingen veelal voor de eerste drie genoemde omstandigheden zijn getabelleerd. Het reversibel verloop van de processen A en B ten aanzien van de volume-arbeid is verwerkt in de randvoorwaarde: $p = p_{ex} = \text{constant}$. Het reversibel verloop van proces B ten aanzien van de elektrische arbeidsverrichting is als voorwaarde gesteld, omdat onder de omstandigheden p en T constant in het algemeen geldt: $\Delta G_{p,T} = w'_{rev}$. Voor proces B is $w'_{rev} = (w_{el})_{rev}$. ΔG , de verandering van de Gibbsenergie bij deze reactie, kan uit tabelwaarden worden berekend. Volgens (6) is $q_A = \Delta H$ en volgens (7) is $(q_B)_{rev} = q_A - (w_{el})_{rev} = \Delta H - \Delta G$ (11).
8. Hierbij is gebruik gemaakt van thermodynamische gegevens zoals die o.a. voorkomen in Atkins (1986), tabel 4.1. Met het symbool $\Delta_f H$ voor 'vormingsenthalpie' wordt de enthalpieverandering bij de beschouwde reactie: $\Delta H = \Delta_f H (\text{Zn}^{2+}) + \Delta_f H (\text{H}_2) - \Delta_f H (\text{Zn}) - 2 \Delta_f H (\text{H}^+) = -153,89 + 0 - 0 - 0 = -153,89 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Analoo $\Delta G = -147,06 + 0 - 0 - 0 = -147,06 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Met (11) uit noot 7 volgt hieruit q_B .
9. Bij calorimetrische bepaling van allerlei soorten 'warmte-effecten' wordt óf het volume van het systeem constant gehouden (bijv. 'verbrandingswarmte' in een bomcalorimeter), óf de druk blijft gelijk aan de atmosferische druk (bijv. 'smeltwarmte' en 'neutralisatiewarmte'). De enige arbeids-uitwisseling die in het tweede geval in het spel is, is de volume-arbeid. Onder deze omstandigheden geldt voor de tussen systeem en omgeving uitgewisselde warmte óf $qv = \Delta U$, óf $q_p = \Delta H$. Dit is een thermodynamische formulering van de wet van Hess: de warmte-uitwisseling kan t.g.v. zekere randvoorwaarden worden gekoppeld aan de verandering van een toestandsfunctie van het systeem en is daardoor in deze gevallen *schijnbaar* geen wegfunctie meer. Als bij een proces A, met randvoorwaarden $w' = 0$ en $p = p_{ex} = \text{constant}$, het betrokken systeem eerst van een toestand I in een toestand II is gebracht, en het is vervolgens mogelijk via een proces B, met dezelfde randvoorwaarden, met het systeem weer van toestand II in toestand I te komen, dan moet gelden: $\Delta H_B = -\Delta H_A$. Maar dan geldt ook: $(q_p)_B = -(q_p)_A$ of $(q_p)_A + (q_p)_B = 0$, onafhankelijk van de gevolgde wegen die echter wel aan de *genoemde randvoorwaarden* moeten voldoen. 'Voorwaardelijk' zou hier dan over 'behoud van warmte' kunnen worden gesproken. Dit lijkt niet aanbevelenswaardig. De

bekende behoudswetten van energie en van massa gelden *onvoorwaardelijk*. Juist deze onvoorwaardelijkheid heeft Einstein met de formule $E = m c^2$ t.a.v. die twee behoudswetten ter discussie gesteld.

10. Een geïsoleerd systeem is een denkbeeldig systeem met als omgeving volstrekt starre wanden met warmtecapaciteit nul. Bij de omzetting van knalgas in water bij constant volume komt bij 25 °C per mol water 282 kJ vrij. Die zou als warmte moeten worden afgevoerd om de temperatuur constant te houden. Nu veroorzaakt zij een temperatuurstijging van het water. Een berekening met als constant veronderstelde soortelijke warmte van water en waterdamp: resp. 75,3 en 33,6 J.K⁻¹.mol⁻¹, als verdampingswarmte: 40,7 kJ.mol⁻¹ en ideaal verondersteld gedrag van de waterdamp heeft als resultaat: $T_2 = 7100$ °C en $p_2 = 16,6$ atm. De waterdamp zal echter lang voordat T_2 is bereikt al weer gaan dissociëren in waterstof en zuurstof - en deze moleculen in geringere mate in waterstof- en zuurstofatomen - hetgeen energie kost. Bij de gegeven energie van het systeem zal zich een zodanige verdeling over alle deeltjessoorten instellen dat de entropie van het systeem een maximale waarde krijgt.

Literatuur

- Atkins, P.W. (1986) *Physical Chemistry*, Oxford: Oxford University Press, third edition.
- Bijvoet, J.M., A.F. Peerdeman, A. Schuijff & E.H. Wiebenga (1973) *Korte inleiding tot de chemische thermodynamica*, Groningen: Tjeenk Willink, vierde druk.
- Binas, Informatieboek vwo-havo voor het onderwijs in de natuurwetenschappen (1986), Groningen: Wolters-Noordhoff.
- Chemie 5/6 VWO; 1-8 (1985), Groningen: Wolters-Noordhoff, tweede druk
- Groen, J., H. Hamann & J.W. Schuijl (1986) *Scheikunde voor voortgezet onderwijs 3 V*, Zeist: NIB.
- Keulen, H.P. van, L.F.J. van Gastel & R.H. Smit (1984) *Chemie in theorie en praktijk 3 V*, 's-Gravenhage: Nijgh & Van Ditmar.
- Leerplan Scheikunde Rijksscholen voor v.w.o. (1984), Bijlage bij circulaire C 840121 VO/AV/RVO - 804.359.
- Tabellenboekje voor onderwijs in de natuur- en scheikunde (1969), Groningen: Wolters-Noordhoff.
- Voorstel leerplan Rijksscholen, j. Scheikunde (v.w.o. en h.a.v.o.) (1968) Publikatie van het Ministerie van Onderwijs en Wetenschappen.