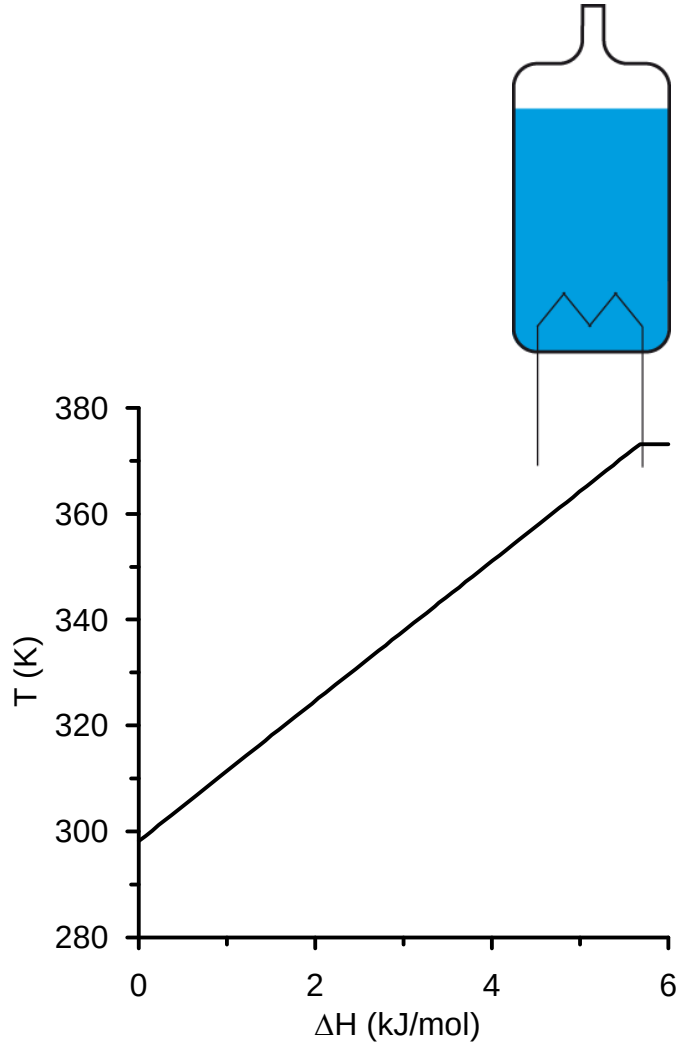
Energiebehoud

Calorimetrie

Calorisch equivalent elektrische energie



Klassieke definitie:

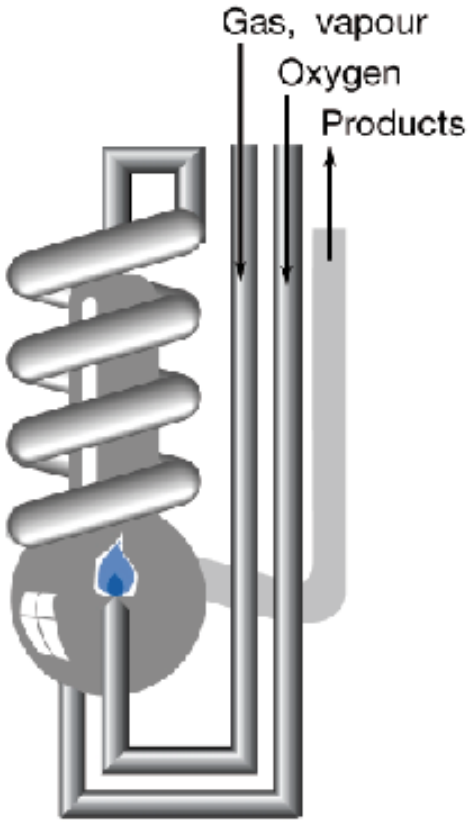
“1 calorie is de hoeveelheid warmte die nodig is om 1 gram water 1^{o}C in temperatuur te doen stijgen.”

(1 cal ≈ 4.184 J)

Calorimetrie

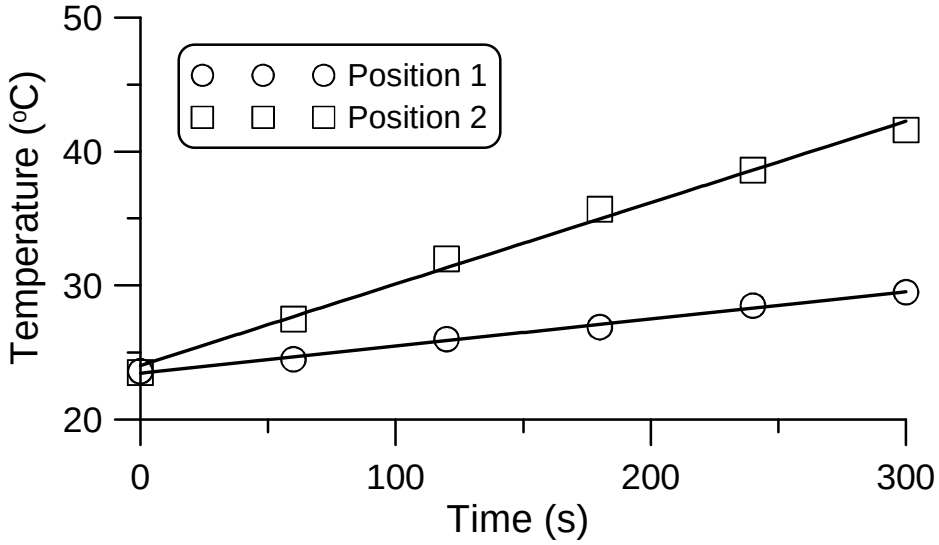
Calorisch equivalent verbrandingsreactie

- Badtemperatuur “warmtemeter”
  - Peltier element: *T* constant
- Druk constant



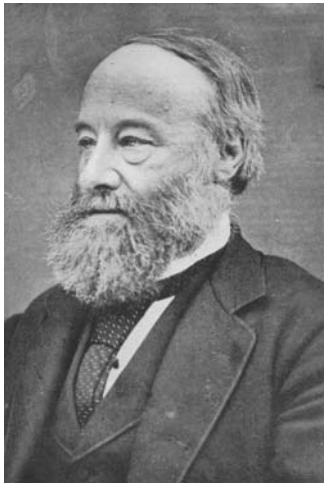
Calorimetrie

Calorisch equivalent straling

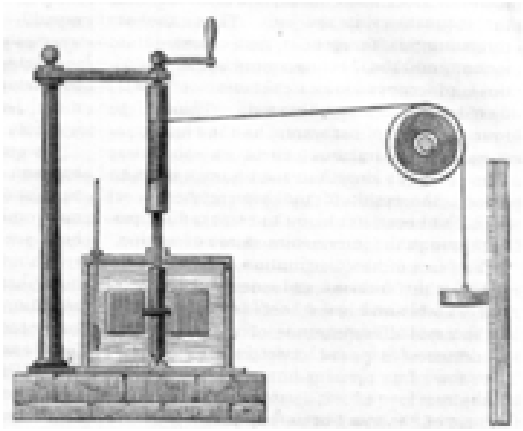


Calorimetrie

Calorisch equivalent mechanische arbeid



James Prescott Joule
(1818 – 1889)



Energiebehoud

1ste Hoofdwet van de Thermodynamica

$$\Delta H = Q + W$$

Hermann von Helmholtz
(1821 – 1894)

- *Q* : alle warmte die wordt toegevoegd aan systeem
- *W* : alle arbeid die op het systeem wordt verricht

Behalve
expansie-arbied

- *H* : enthalpie, “Heat content” (Kamerlingh Onnes, 1853 – 1926)

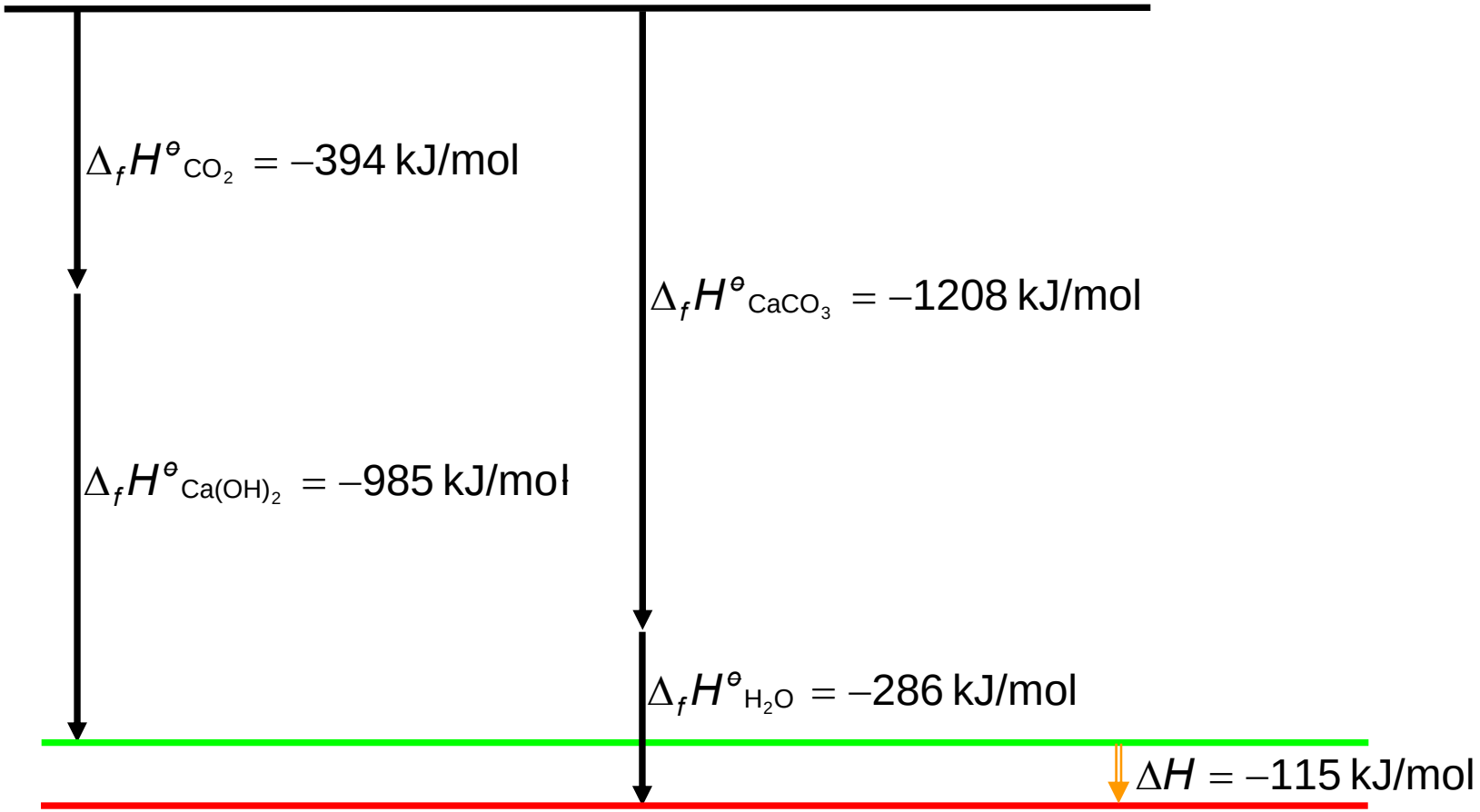
Tabellen voor enthalpie

Gegeven voor standaard temperatuur en druk (STP)

		Crystal				Liquid				Gas			
Molecular formula	**Name**	$\Delta_f H°$ kJ/mol	$\Delta_f G°$ kJ/mol	$S°$ J/mol K	C_p J/mol K	$\Delta_f H°$ kJ/mol	$\Delta_f G°$ kJ/mol	$S°$ J/mol K	C_p J/mol K	$\Delta_f H°$ kJ/mol	$\Delta_f G°$ kJ/mol	$S°$ J/mol K	C_p J/mol K
BF_3H_3P	Trihydro(phosphorus trifluoride)boron									-854.0			
BF_4Na	Sodium tetrafluoroborate	-1844.7	-1750.1	145.3	120.3								
BH	Borane(1)									442.7	412.7	171.8	29.2
BHO_2	Metaboric acid (β, monoclinic)	-794.3	-723.4	38.0						-561.9	-551.0	240.1	42.2
BH_3	Borane(3)									89.2	93.3	188.2	36.0
BH_3O_3	Boric acid	-1094.3	-968.9	90.0	86.1					-994.1			
BH_4K	Potassium borohydride	-227.4	-160.3	106.3	96.1								
BH_4Li	Lithium borohydride	-190.8	-125.0	75.9	82.6								
BH_4Na	Sodium borohydride	-188.6	-123.9	101.3	86.8								
BI_3	Boron triiodide									71.1	20.7	349.2	70.8

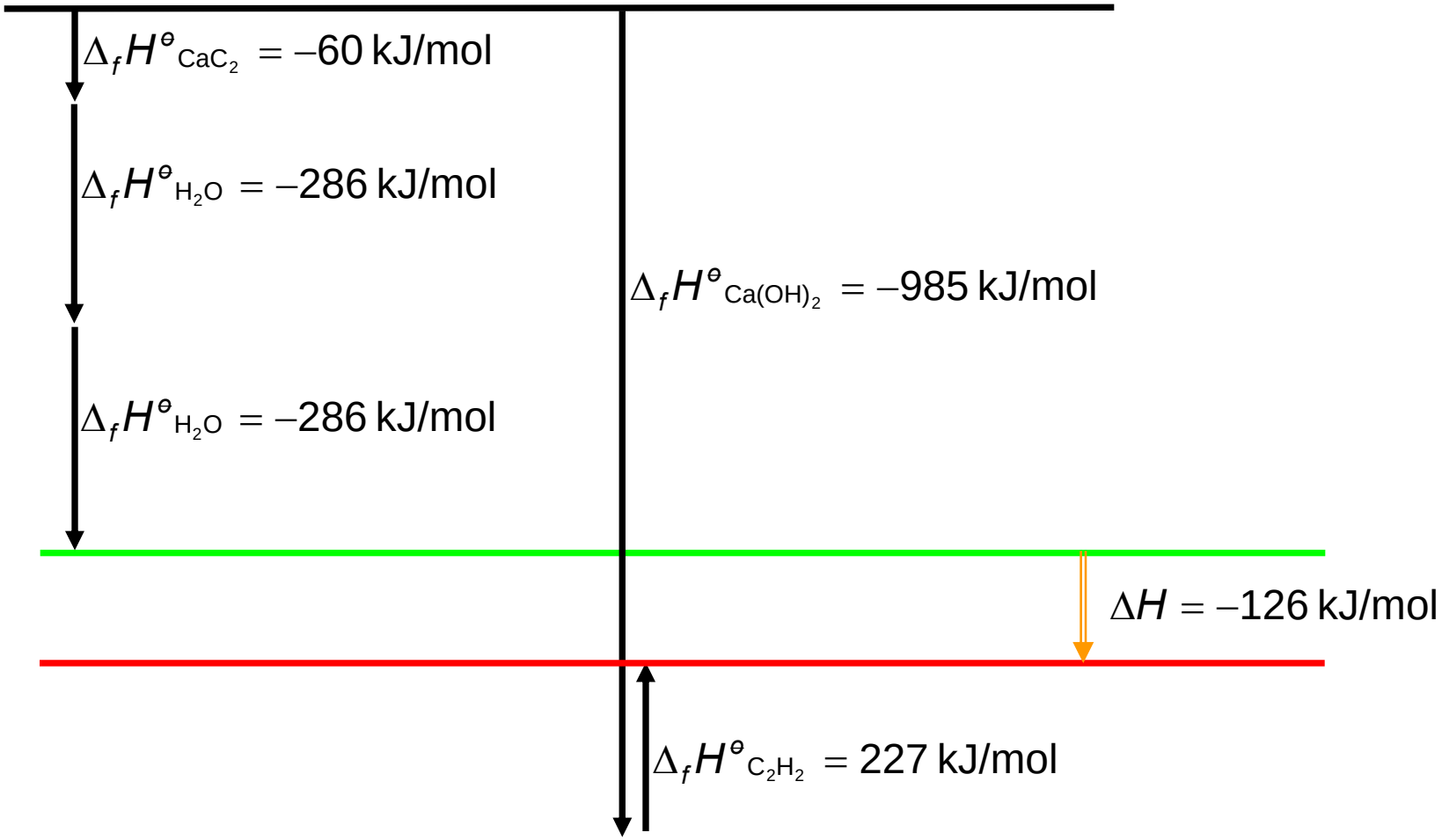
Enthalpie is additief

Voorbeeld: $Ca(OH)_2 + CO_2(g) \rightarrow CaCO_3 + H_2O(l)$: uitharden cement



Enthalpie is additief

Voorbeeld: $CaC_2 + 2\ H_2O\ (l) \rightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2(g)$: productie acetyleen



Enthalpie is additief

Regel:

Voor een reactie

$$\alpha_1 A_1 + \alpha_2 A_{2+} + \ldots + \alpha_n A_n \rightarrow \beta_1 B_1 + \beta_2 B_{2+} + \ldots + \beta_m B_m$$

wordt het enthalpieverschil berekend volgens

$$\Delta H = \sum_{j=1}^{m} \beta_j \Delta_f H^{\ominus}_{B_j} - \sum_{j=1}^{n} \alpha_j \Delta_f H^{\ominus}_{A_j}$$

Temperatuurafhankelijkheid enthalpie

Kleine afwijkingen van standaardtemperatuur

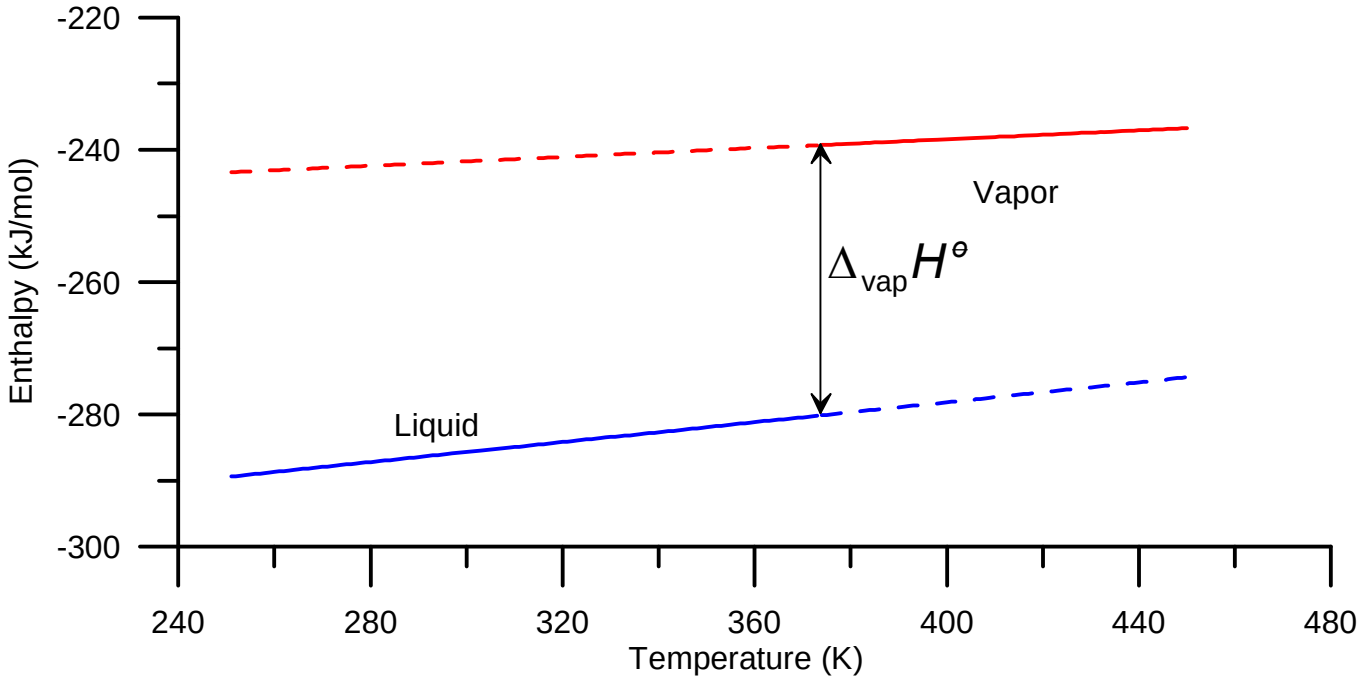
$$\Delta_f H(T, p^\ominus) \approx \Delta_f H^\ominus(T^\ominus, p^\ominus) + (T - T^\ominus)c_p$$

		Crystal				Liquid				Gas			
Molecular formula	Name	$\Delta_f H°$ kJ/mol	$\Delta_f G°$ kJ/mol	$S°$ J/mol K	C_p J/mol K	$\Delta_f H°$ kJ/mol	$\Delta_f G°$ kJ/mol	$S°$ J/mol K	C_p J/mol K	$\Delta_f H°$ kJ/mol	$\Delta_f G°$ kJ/mol	$S°$ J/mol K	C_p J/mol K
BF_3H_3P	Trihydro(phosphorus trifluoride)boron									-854.0			
BF_4Na	Sodium tetrafluoroborate	-1844.7	-1750.1	145.3	120.3								
BH	Borane(1)									442.7	412.7	171.8	29.2
BHO_2	Metaboric acid (β, monoclinic)	-794.3	-723.4	38.0						-561.9	-551.0	240.1	42.2
BH_3	Borane(3)									89.2	93.3	188.2	36.0
BH_3O_3	Boric acid	-1094.3	-968.9	90.0	86.1					-994.1			
BH_4K	Potassium borohydride	-227.4	-160.3	106.3	96.1								
BH_4Li	Lithium borohydride	-190.8	-125.0	75.9	82.6								
BH_4Na	Sodium borohydride	-188.6	-123.9	101.3	86.8								
BI_3	Boron triiodide									71.1	20.7	349.2	70.8

Temperatuurafhankelijkheid enthalpie

Voorbeeld: water en waterdamp

Form	$\Delta_f H^{\ominus}$ (kJ/mol)	c_p (J/(K mol))
liquid	-285.8	75.3
vapor	-241.8	33.6



Drukafhankelijkheid enthalpie

Afwijkingen van standaarddruk $\Delta_f H(p,T^\ominus) \approx \Delta_f H(p^\ominus,T) + (p - p^\ominus)(1 - \alpha T)V_m$

voor vloeistoffen en vaste stoffen $\alpha = \frac{1}{V}\frac{dV}{dT}$

Molecular formula	Name	Isothermal compressibility t/°C	$\kappa \times 10^4$/MPa^{-1}	Cubic thermal expansion t/°C	$\alpha \times 10^3$/°C^{-1}
Cl_3P	Phosphorus trichloride	20	9.45	20	1.9
H_2O	Water	20	4.591	20	0.206
		25	4.524	25	0.256
		30	4.475	30	0.302
Hg	Mercury	20	0.401	20	0.1811
CCl_4	Tetrachloromethane	20	10.50	20	1.14
		40	12.20	40	1.21
		70	15.6	70	1.33

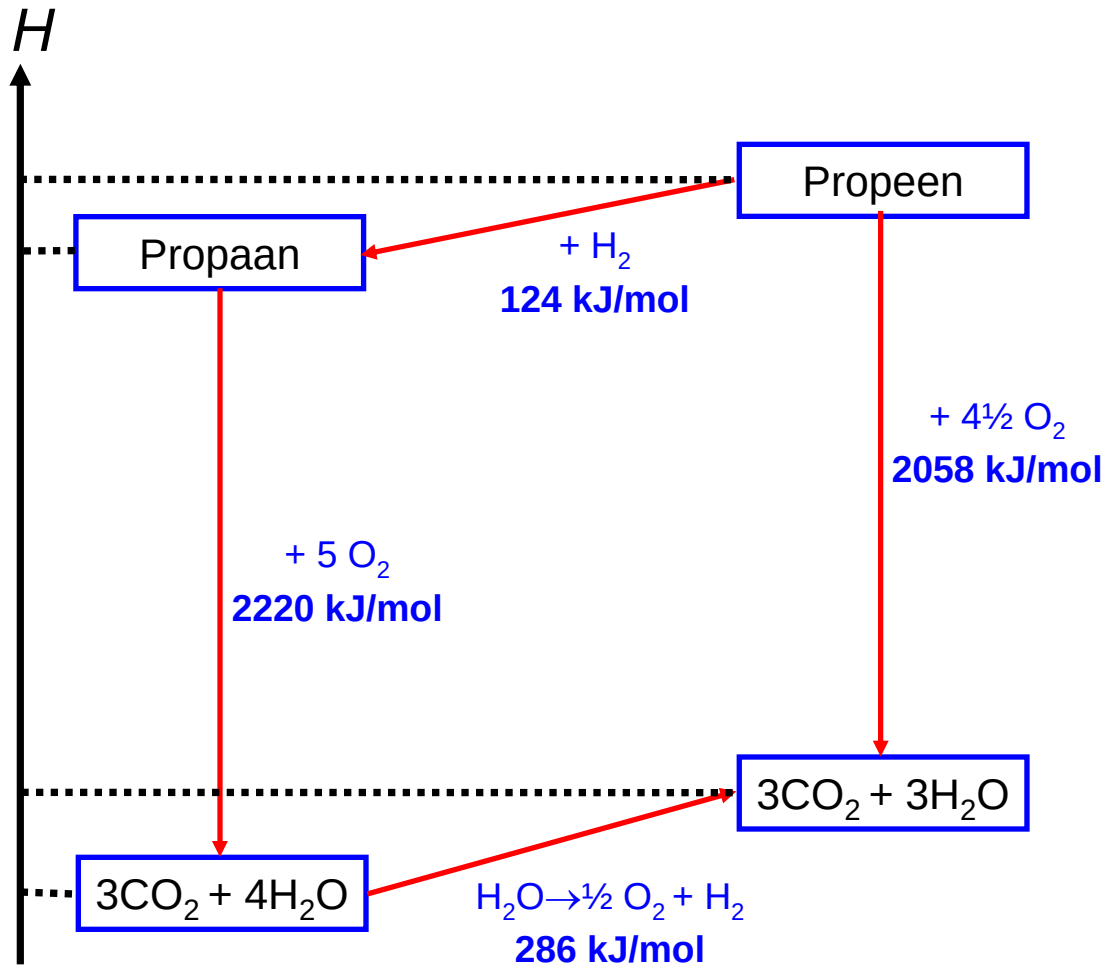
voor vaste stoffen: lineaire uitzettingscoefficient $\lambda = \alpha/3$

Drukafhankelijkheid enthalpie

Voor gassen: heel klein effect

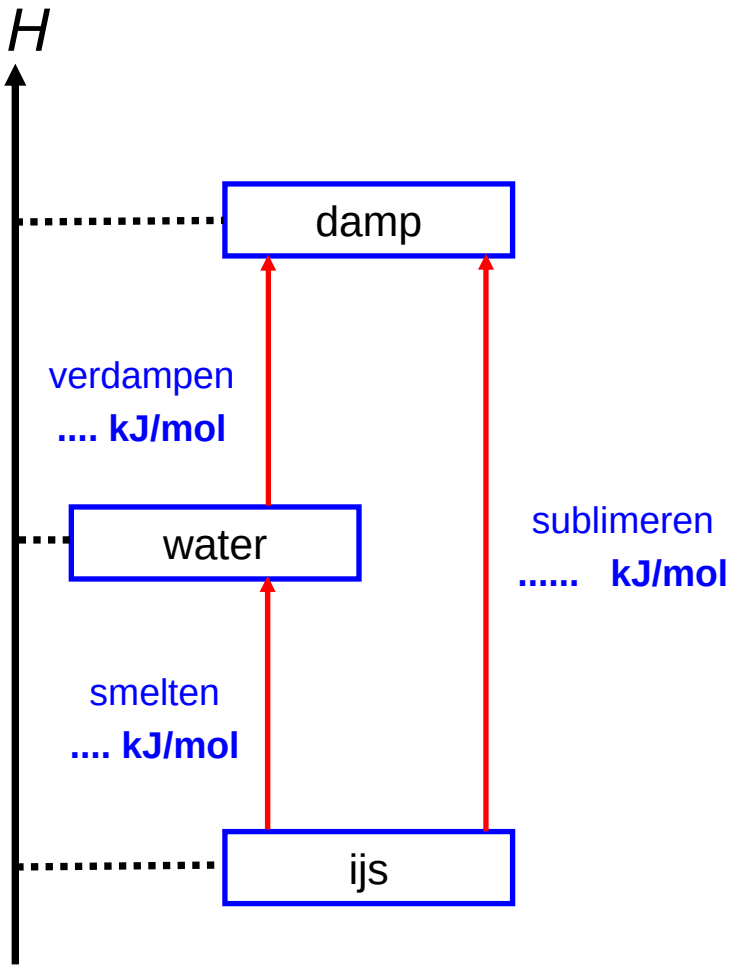
Wet van Hess

Chemische kringprocessen



Wet van Hess

Fysische kringprocessen



Methaan verbranding

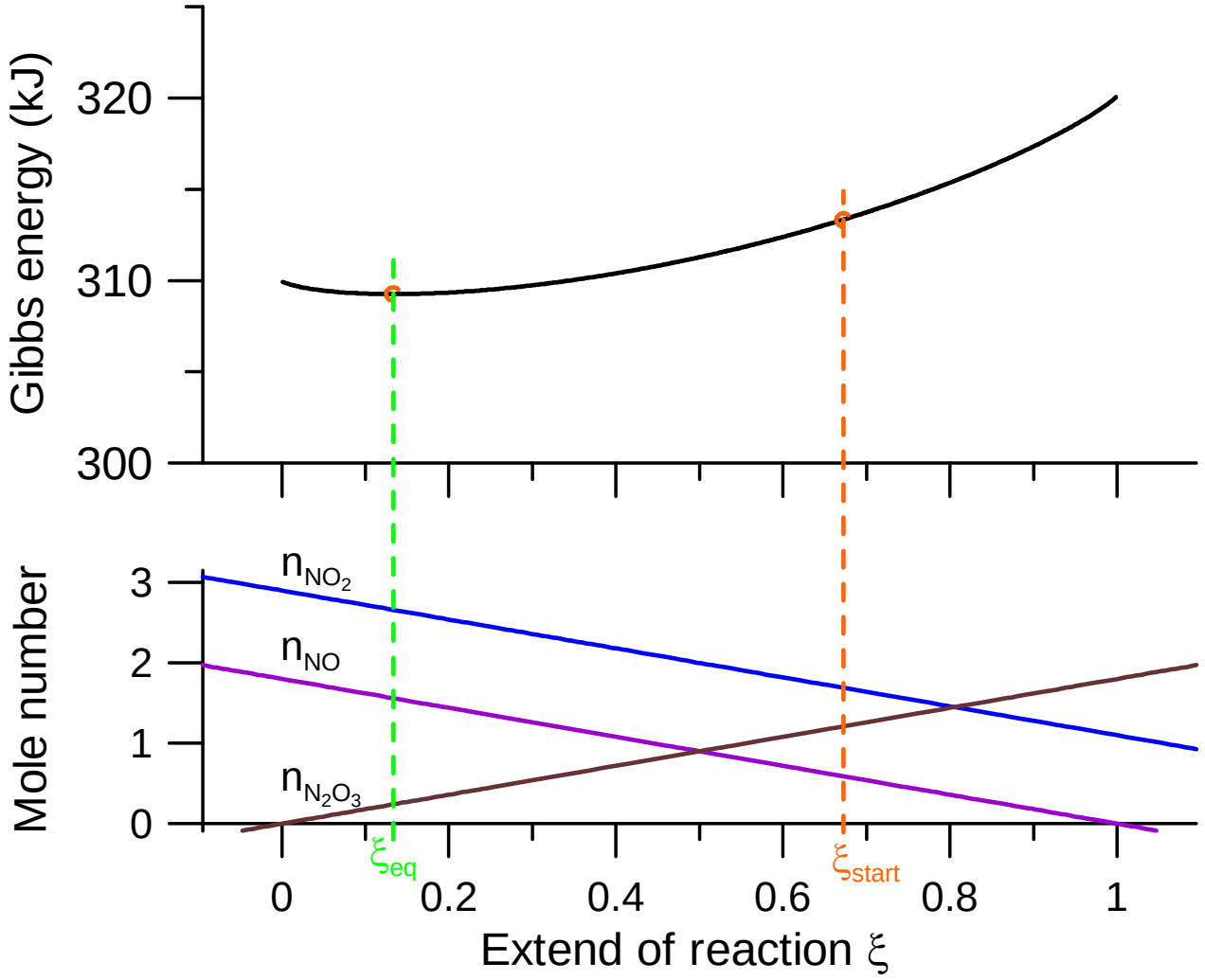
Reactie

$CH_4\ (g) + 2\ O_2\ (g) \rightarrow 2\ H_2O\ (g) + CO_2\ (g)$

	$\Delta_f H^{\ominus}$ (kJ/mol)	c_p (J/(Kmol))
CH_4	-74.6	35.1
O_2	0	29.4
H_2O	-241.8	33.6
CO_2	-393.5	37.1

Stikstofconversie

Voorbeeld NO + NO_2 ⇔ N_2O_3



Stikstofconversie

Voorbeeld NO + NO_2 ⇔ N_2O_3