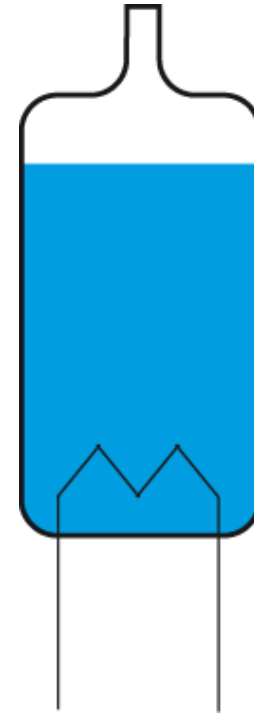
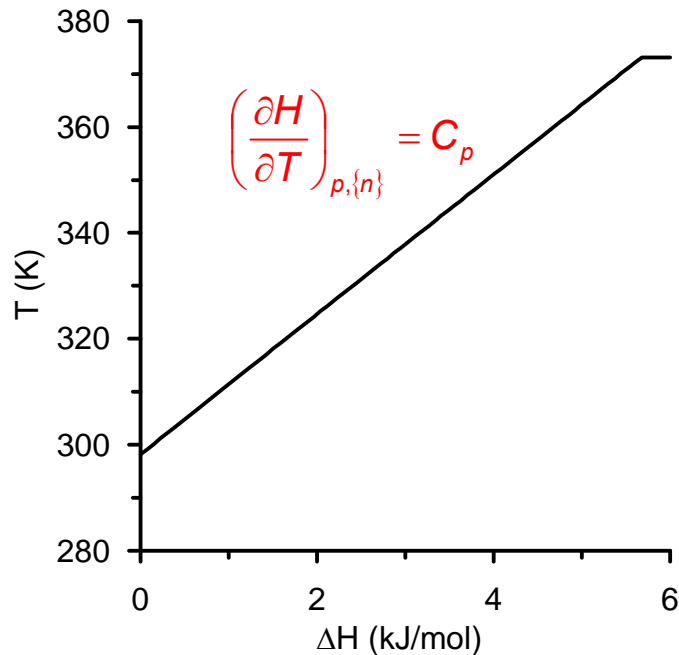


Energiebehoud

Calorimetrie

Calorisch equivalent elektrische energie



Klassieke definitie:

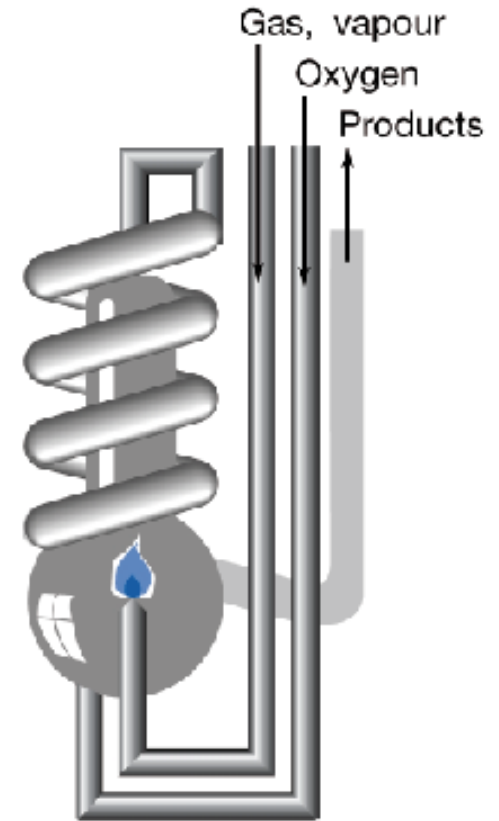
“1 calorie is de hoeveelheid warmte die nodig is om 1 gram water 1°C in temperatuur te doen stijgen.”

(1 cal \approx 4.184 J)

Calorimetrie

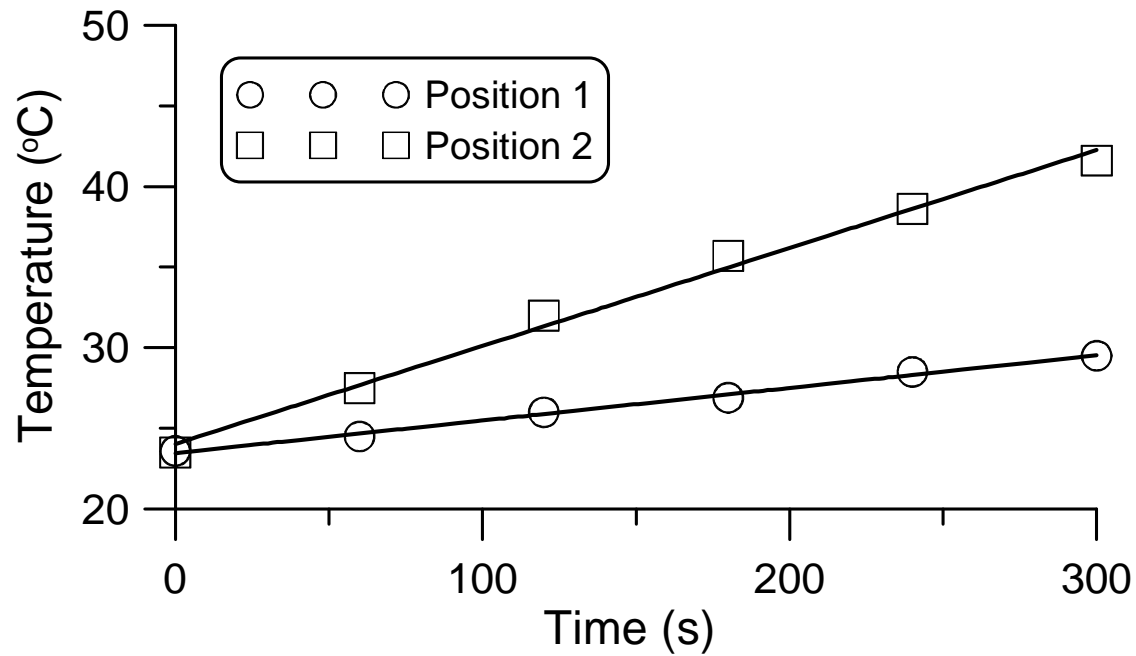
Calorisch equivalent verbrandingsreactie

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



Calorimetrie

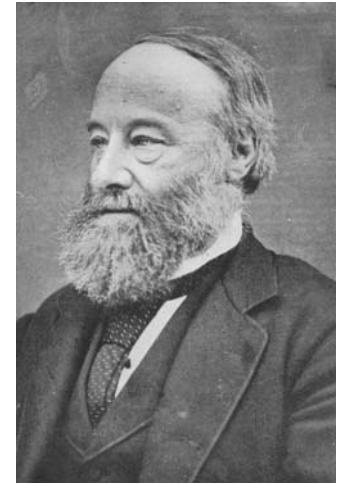
Calorisch equivalent straling



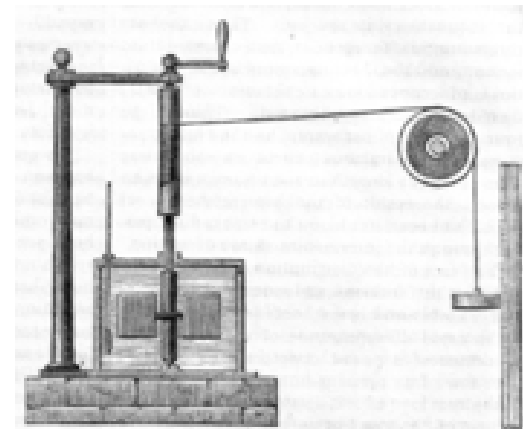
Calorimetrie

Calorisch equivalent mechanische arbeid

- Potentiële energie
- Roeren
- Temperatuur



James Prescott Joule
(1818 – 1889)



Energiebehoud

1^{ste} Hoofdwet van de Thermodynamica

$$\Delta H = Q + W$$

- 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)



Hermann von Helmholtz
(1821 – 1894)

Tabellen voor enthalpie

Gegeven voor standaard temperatuur en druk (STP)

298.15 K

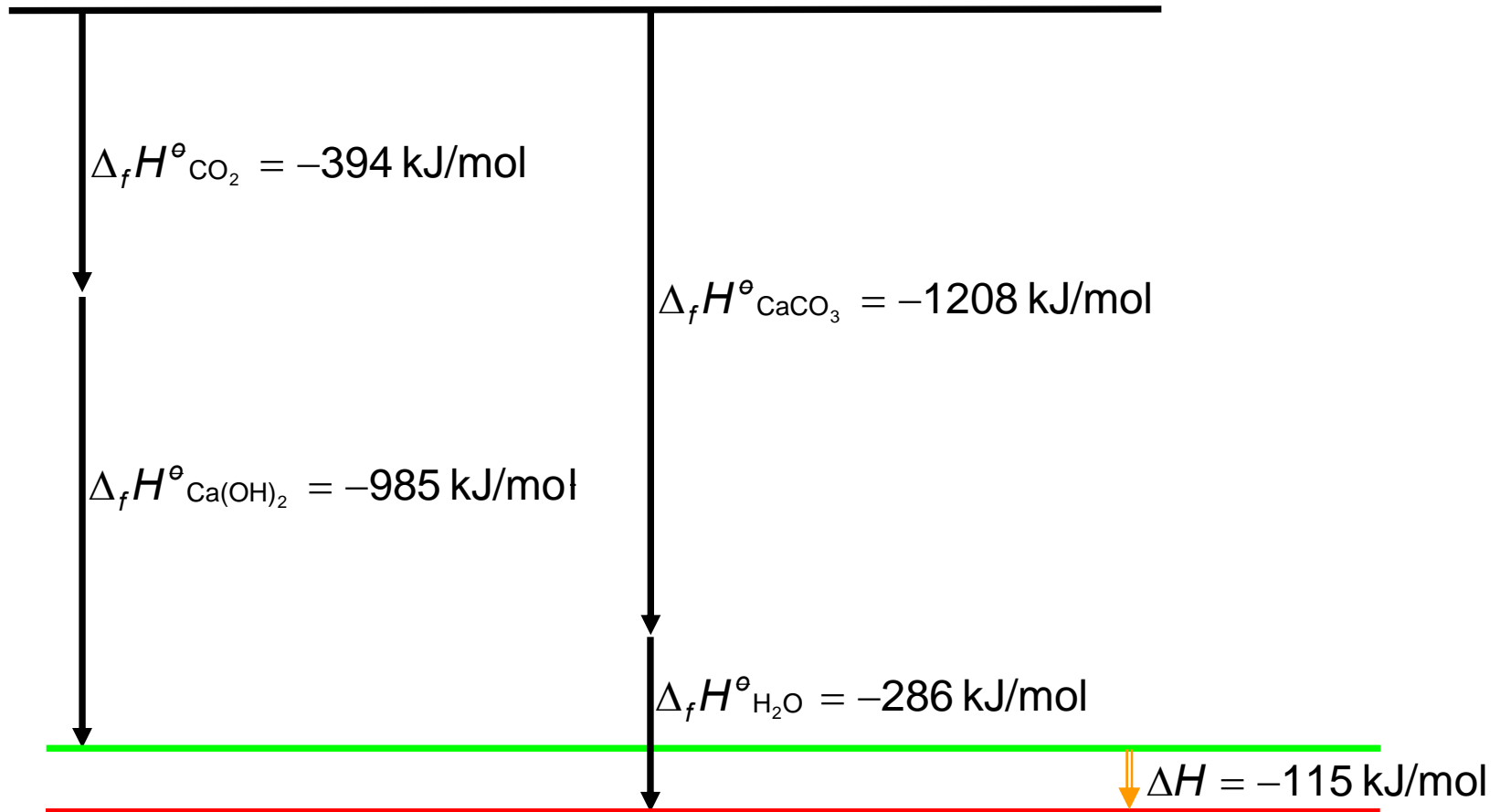
10^5 Pa of 1 Bar

Vormingsenthalpie

Molecular formula	Name	Crystal				Liquid				Gas			
		$\Delta_f H^\circ$ kJ/mol	$\Delta_f G^\circ$ kJ/mol	S° J/mol K	C_p J/mol K	$\Delta_f H^\circ$ kJ/mol	$\Delta_f G^\circ$ kJ/mol	S° J/mol K	C_p J/mol K	$\Delta_f H^\circ$ kJ/mol	$\Delta_f G^\circ$ kJ/mol	S° J/mol K	C_p J/mol K
BF ₃ H ₃ P	Trihydro(phosphorus trifluoride)boron									-854.0			
BF ₄ Na	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 ₃ O ₃	Boric acid	-1094.3	-968.9	90.0	86.1					-994.1			
BH ₄ K	Potassium borohydride	-227.4	-160.3	106.3	96.1								
BH ₄ Li	Lithium borohydride	-190.8	-125.0	75.9	82.6								
BH ₄ Na	Sodium borohydride	-188.6	-123.9	101.3	86.8								
Bl ₃	Boron triiodide									71.1	20.7	349.2	70.8

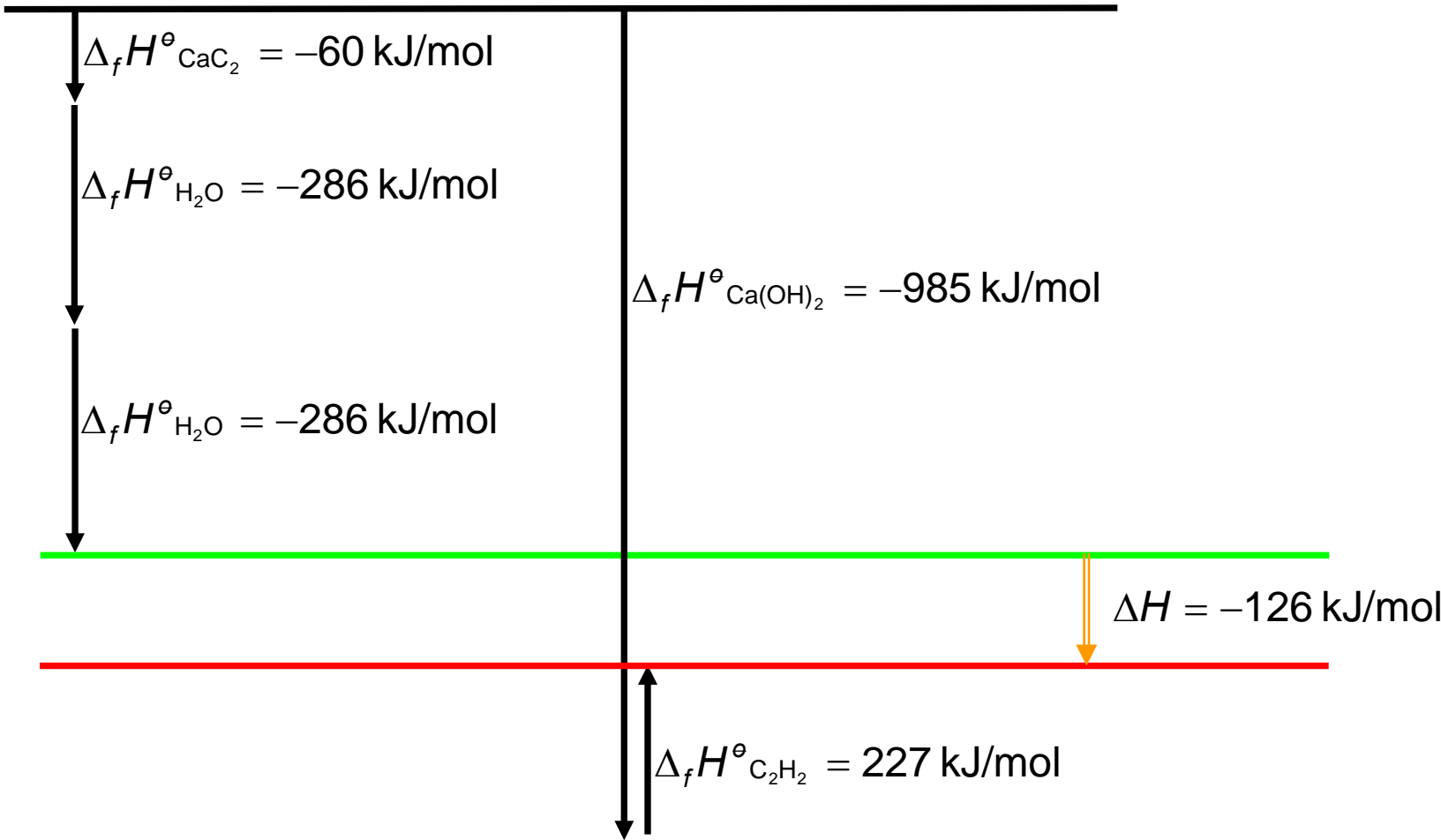
Enthalpie is additief

Voorbeeld: $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$: uitharden cement



Enthalpie is additief

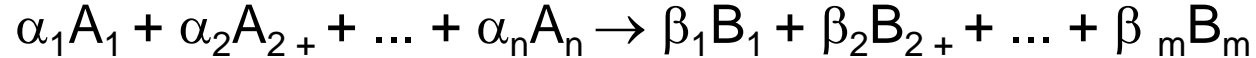
Voorbeeld: $\text{CaC}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$: productie acetyleen



Enthalpie is additief

Regel:

Voor een reactie



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

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

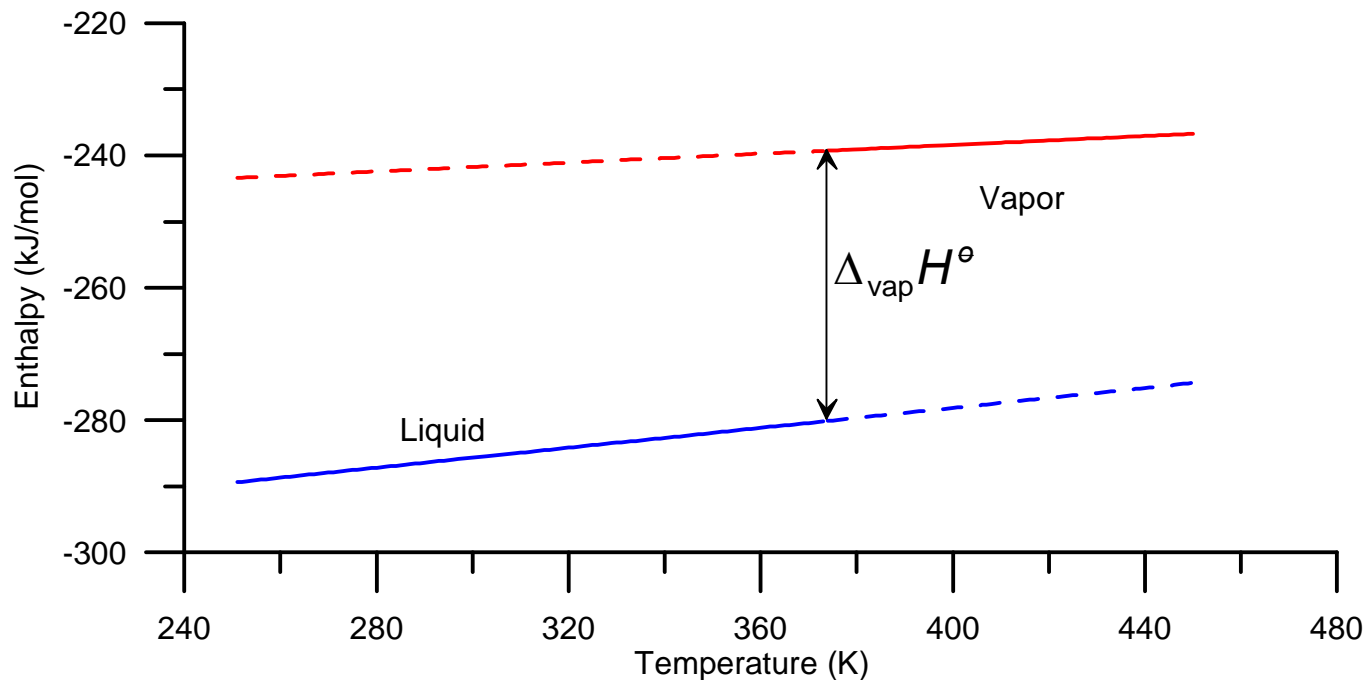
molaire warmtecapaciteit

Molecular formula	Name	Crystal				Liquid				Gas			
		$\Delta_f H^\ominus$ kJ/mol	$\Delta_f G^\ominus$ kJ/mol	S^\ominus J/mol K	C_p J/mol K	$\Delta_f H^\ominus$ kJ/mol	$\Delta_f G^\ominus$ kJ/mol	S^\ominus J/mol K	C_p J/mol K	$\Delta_f H^\ominus$ kJ/mol	$\Delta_f G^\ominus$ kJ/mol	S^\ominus J/mol K	C_p J/mol K
BF ₃ H ₃ P	Trihydro(phosphorus trifluoride)boron									-854.0			
BF ₄ Na	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 ₃ O ₃	Boric acid	-1094.3	-968.9	90.0	86.1					-994.1			
BH ₄ K	Potassium borohydride	-227.4	-160.3	106.3	96.1								
BH ₄ Li	Lithium borohydride	-190.8	-125.0	75.9	82.6								
BH ₄ Na	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		Cubic thermal expansion			
		t/°C	$\kappa \times 10^4/\text{MPa}^{-1}$	t/°C	$\alpha \times 10^3/^\circ\text{C}^{-1}$		
Cl ₃ P	Phosphorus trichloride	20	9.45	20	1.9		
		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 uitzettingscoëfficiënt $\lambda = \alpha/3$

Drukafhankelijkheid enthalpie

Kleine afwijkingen van standaarddruk

$$\Delta_f H(p, T^\circ) \approx \Delta_f H^\circ(p^\circ, T^\circ) + (p - p^\circ)(1 - \alpha T) V_m$$

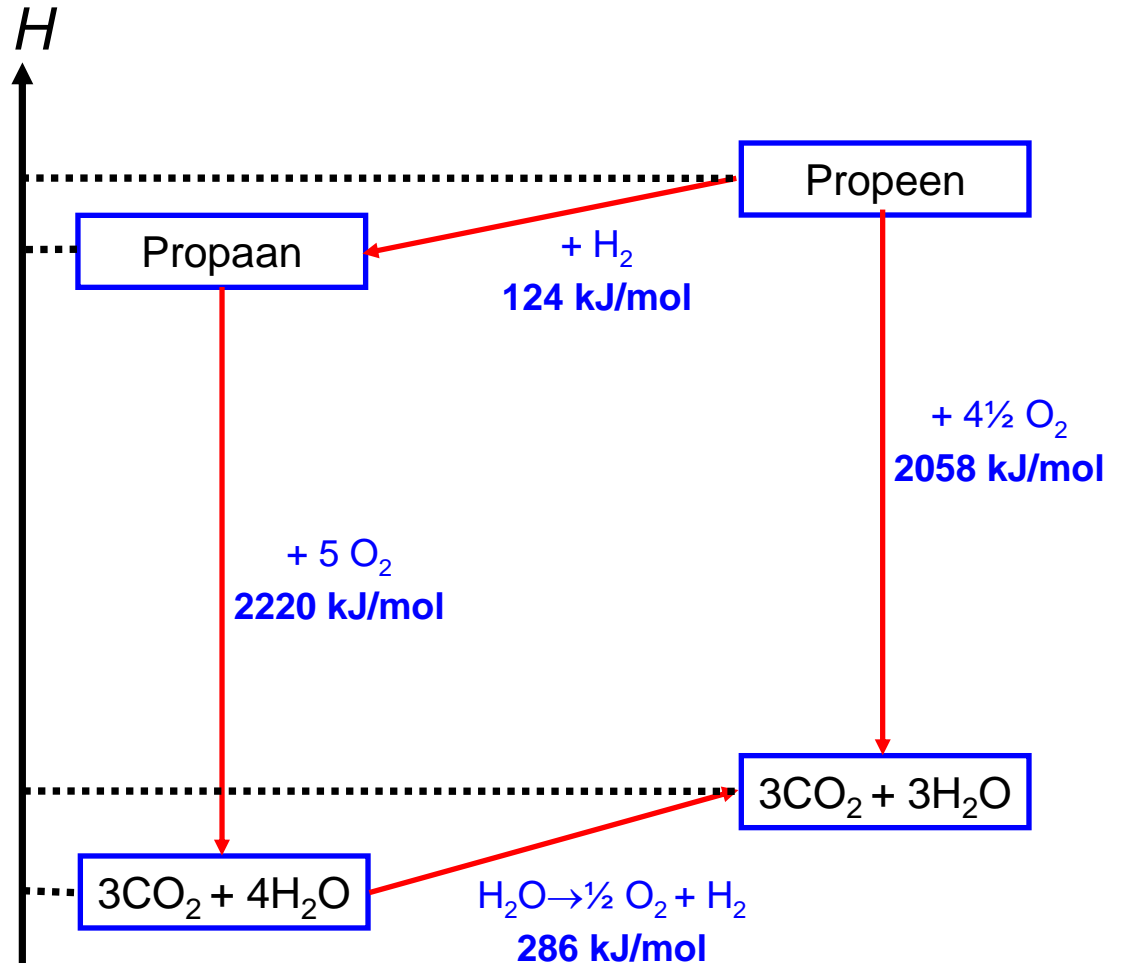
voor gassen $p = \frac{RT}{V_m} \left\{ 1 + \frac{B_2}{V_m} + \dots \right\} \Rightarrow \alpha \approx \frac{1}{T}$

waarmee $\Delta_f H_{\text{gas}}(p, T^\circ) \approx \Delta_f H^\circ_{\text{gas}}(p^\circ, T^\circ) + (p - p^\circ) \left(B_2 + T \frac{dB_2}{dT} \right)$

heel klein

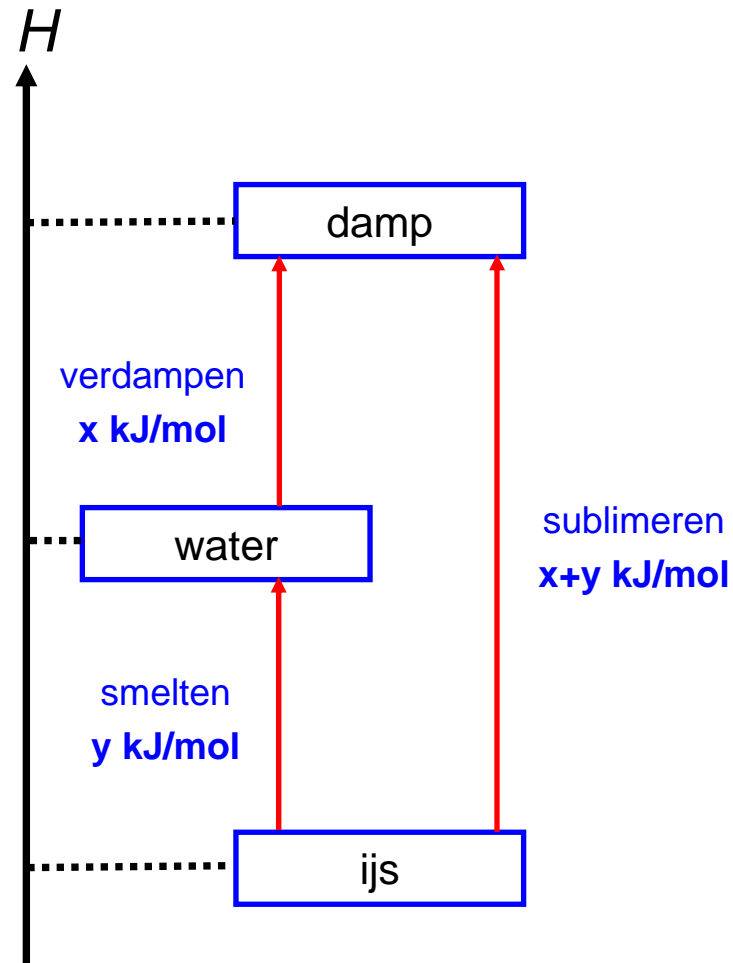
Wet van Hess

Chemische kringprocessen

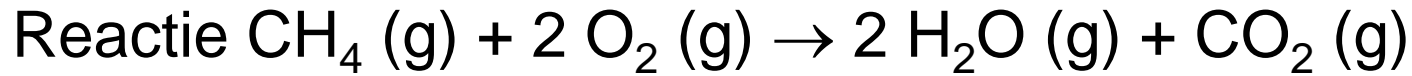


Wet van Hess

Fysische kringprocessen



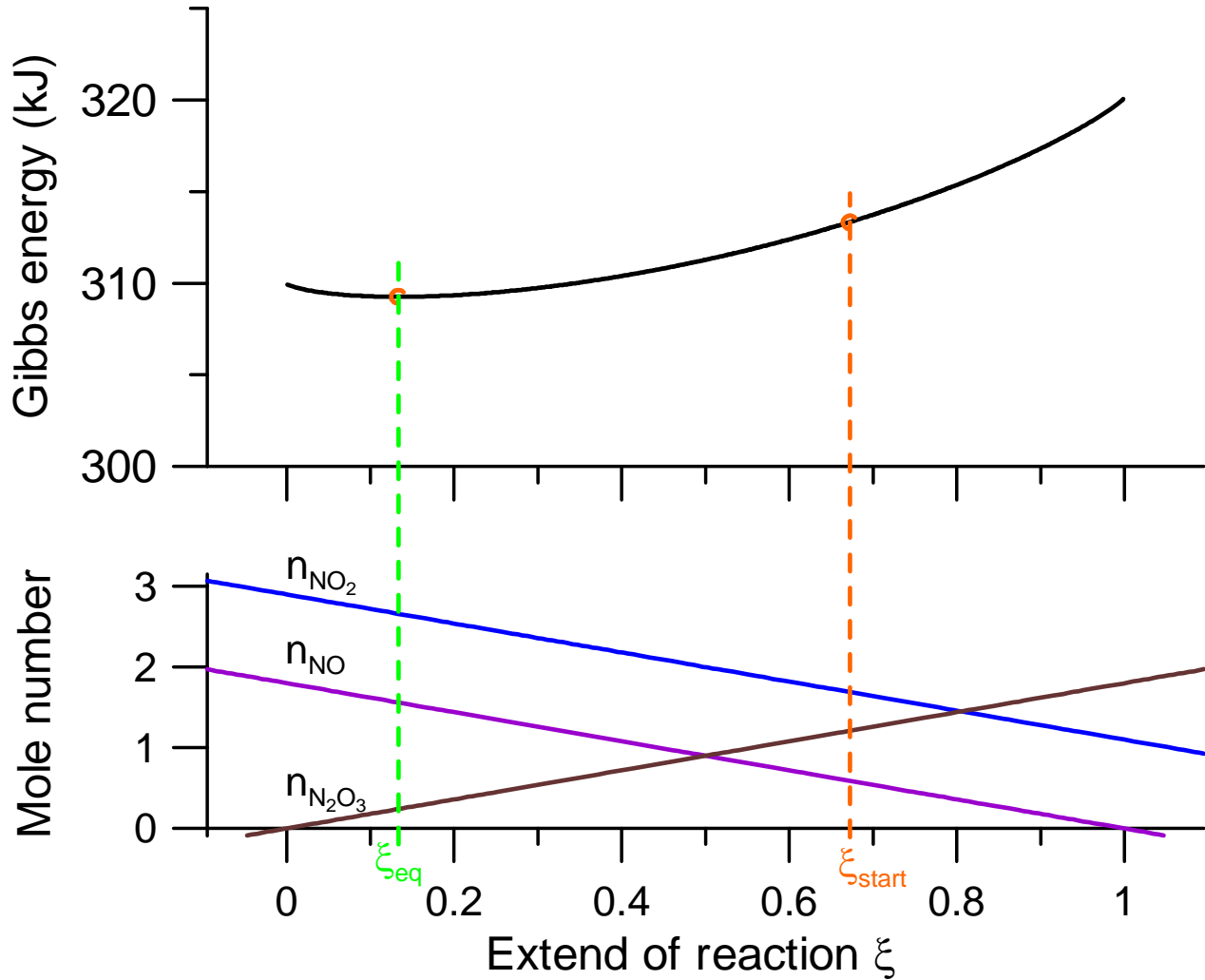
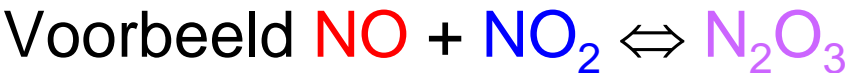
Methaan verbranding



$$\Delta H(373.15 \text{ K}, p^\ominus) = \left\{ \begin{pmatrix} -74.6 \\ 0 \\ -241.8 \\ -393.5 \end{pmatrix} \cdot 10^3 + (373.15 - 298.15) \begin{pmatrix} 35.1 \\ 29.4 \\ 33.6 \\ 37.1 \end{pmatrix} \right\} \cdot \begin{pmatrix} -1 \\ -2 \\ 2 \\ 1 \end{pmatrix} \text{ J/mol}$$

$$= -802 \text{ kJ/mol}$$

Stikstofconversie



Stikstofconversie

