

## Termokémia

- 5-1 Terminológia
- 5-2 Hő
- 5-3 Reakcióhő, Kalorimetria
- 5-4 Munka
- 5-5 A termodinamika első főtétele
- 5-6 Reakcióhő:  $\Delta U$  és  $\Delta H$
- 5-7  $\Delta H$  indirekt meghatározása: Hess-tétele

Termokémia

Dia 1 /55

## Termokémia

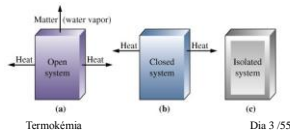
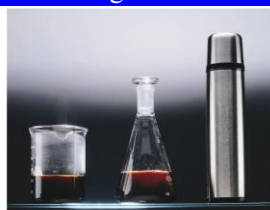
- 5-8 Standard képződési entalpia
- 5-9 Üzemyanyagok mint energiaforrások

Termokémia

Dia 2 /55

## 5-1 Terminológia

- System –rendszer
  - Nyílt
  - Zárt
  - Izolált
- Surroundings környezet



## Terminologia

- Energia, U
  - A rendszer munkavégzőképessége.
- Munka
  - Az erő és az irányába eső elmozdulás szorzata (rendezett mozgás esetén).
- Kinetikus Energia
  - A mozgásból adódó energia.

Termokémia

Dia 4 /55

## Energia

- Kinetikus Energia

$$e_k = \frac{1}{2} m \cdot v^2 \quad [e_k] = \frac{\text{kg m}^2}{\text{s}^2} = \text{J}$$

- Munka

$$w = F \cdot s \quad [w] = \frac{\text{kg m}}{\text{s}^2} \text{ m} = \text{J}$$

Termokémia

Dia 5 /55

## Energia

- Potenciális energia

Az állapotból, helyzetből, összetételből adódó energia.

– A testek között fellépő vonzással és taszítással kapcsolatos

- Az energia átalakulhat potenciálisból kinetikusba és fordítva.



Termokémia

Dia 6 /55

## Energia és Hő

- Termikus energia
  - A rendszer molekuláinak véletlen szerű mozgásával kapcsolatos energia.
  - Általában arányos a hőmérséklettel.
  - Intenzív tulajdonság.
- Hő és munka
  - $q$  és  $w$ .
  - Hatásukra a belső energia változik.
  - Extenzív mennyiségek

Termokémia

Dia 7 /55

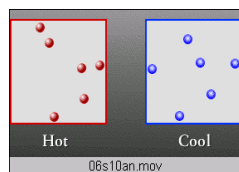
## Hő

- Energia ami a rendszer és a környezet között **átvitelre** kerül a hőmérséklet különbség hatására.
- A hő a melegebb rendszerből a hidegebb felé áramlik.
    - Megváltozhat a hőmérséklet.
    - Megváltozhat a fázis (izoterm folyamat).

Termokémia

Dia 8 /55

## Hőáramlás illusztráció



Termokémia

Dia 9 /55

## A Hő mértékegységei

- Calorie (cal)
  - Az a hőmennyiség ami 1 gram víz hőmérsékletének 1 Celsius fokkal történő megváltoztatásához szükséges.
- Joule (J)
  - SI mértékegység

$$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$$

Termokémia

Dia 10 /55

## Hőkapacitás

- Az a hőmennyiség ami a rendszer hőmérsékletének 1 Celsius fokkal történő megváltoztatásához szükséges.
  - Moláris hőkapacitás.
    - A rendszer 1 mol anyag.
  - Fajhő,  $c$ .
    - A rendszer 1 gramm anyag.
  - Hőkapacitás
    - tömeg · fajhő.

$$q = mc\Delta T$$

$$q = C\Delta T$$

Termokémia

Dia 11 /55

## Energia megmaradás

- A rendszer és a környezet kölcsönhatása során az energia változatlan marad *állandó*— *energia nem keletkezik és nem semmisül meg.*

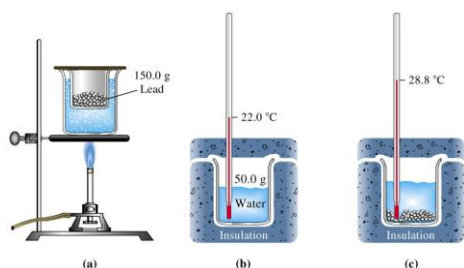
$$q_{\text{system}} + q_{\text{surroundings}} = 0$$

$$q_{\text{system}} = -q_{\text{surroundings}}$$

Termokémia

Dia 12 /55

### A fajhő meghatározása



Termokémia

Dia 13 /55

### Példa 5-1

Fajhő meghatározása kísérleti adatokból.

Használjuk fel az előző dián mutatott adatokat az ólom (lead) fajhőjének meghatározására.

$$q_{\text{lead}} = -q_{\text{water}}$$

$$q_{\text{water}} = m \cdot c \cdot \Delta T = (50.0 \text{ g})(4.184 \text{ J/g } ^\circ\text{C})(28.8 - 22.0)^\circ\text{C}$$

$$q_{\text{water}} = 1423 \text{ J}$$

$$q_{\text{lead}} = -1423 \text{ J} = m \cdot c \cdot \Delta T = (150.0 \text{ g})(c)(28.8 - 100.0)^\circ\text{C}$$

$$c_{\text{lead}} = 0.1332 \text{ Jg}^{-1}\text{C}^{-1}$$

Termokémia

Dia 14 /55

### 5-3 Reakcióhő és kalorimetria

- Kémiai energia.
  - A rendszer belső energiájának része.
- Reakcióhő,  $q_{\text{rxn}}$ .
  - Az a hőmennyiség amit a rendszer és a környezete cserél ki kémiai reakció lejátszódása során *állandó hőmérsékleten* ( $T = \text{const.}$ ).

Termokémia

Dia 15 /55

### Reakcióhő mérése

- Exotherm reakció.
  - Hőt termel,  $q_{\text{rxn}} < 0$ .
  - $\text{CaO(s)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$
- Endotherm reakció.
  - Hőt von el,  $q_{\text{rxn}} > 0$ .
  - $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_4\text{Cl(s)} \rightarrow \text{BaCl}_2\text{(s)} + 2\text{NH}_3\text{(aq)} + 8\text{H}_2\text{O(l)}$



(a)



(b)

Dia 16 /55

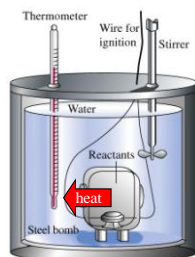
### Bomba Calorimeter

$$q_{\text{rxn}} = -q_{\text{cal}}$$

$$q_{\text{cal}} = q_{\text{bomb}} + q_{\text{water}} + q_{\text{wires}} + \dots$$

Szükség van a kaloriméter hőkapacitására:

$$q_{\text{cal}} = \sum_{\text{all}} m_i c_i \Delta T = C \Delta T$$



Termokémia

Dia 17 /55

### Példa 5-2

Reakcióhő meghatározása bomba kalorimetriás adatokból.

Elégetünk 1.010 g cukrot, bomba kaloriméteren, ami 24.92 °C-ról 28.33°C-ra emeli a kaloriméter és a minta együttes hőmérsékletét. A kaloriméter hőkapacitása: 4.90 kJ/°C.

- Mennyi a  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$  cukor égéshője kJ/mol-ban?
- Ellenőrizzük, hogy egy teáskanál cukor (4.8 g) csak 19 kalóriát tartalmaz.

Termokémia

Dia 18 /55

**Példa 5-2**

Számítandó:  $q_{\text{calorimeter}}$

$$q_{\text{cal}} = C\Delta T = (4.90 \text{ kJ/}^\circ\text{C})(28.33-24.92)^\circ\text{C} = (4.90)(3.41) \text{ kJ} = 16.7 \text{ kJ}$$

Számítandó:  $q_{\text{rxn}}$

$$q_{\text{rxn}} = -q_{\text{cal}} = -16.7 \text{ kJ per 1.010 g}$$

Termokémia

Dia 19 /55

**Példa 5-2**

$q_{\text{rxn}}$  1 mol esetében:

$$q_{\text{rxn}} = -q_{\text{cal}} = \frac{-16.7 \text{ kJ}}{1.010 \text{ g}} = -16.5 \text{ kJ/g}$$

$$q_{\text{rxn}} = -16.5 \text{ kJ/g} \cdot \frac{343.3 \text{ g}}{1.00 \text{ mol}} = -5.65 \cdot 10^3 \text{ kJ/mol} \quad (a)$$

$q_{\text{rxn}}$  1 teáskanál (tsp):

$$q_{\text{rxn}} = (-16.5 \text{ kJ/g}) \left( \frac{4.8 \text{ g}}{1 \text{ tsp}} \right) \left( \frac{1.00 \text{ Cal}}{4.184 \text{ J}} \right) = -19 \text{ Cal/tsp} \quad (b)$$

Termokémia

Dia 20 /55

**Hőszigetelő pohár kaloriméter**

- Egyszerű.
  - Jól szigetelt ezért *izolált*.
  - Mérjük meg a hőmérséklet változást.

$$q_{\text{rxn}} = -q_{\text{cal}}$$

Az 5-2 példához hasonlóan lehet számolni Kalibrálás, a hőkapacitás meghatározása után.



Termokémia

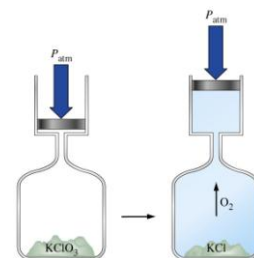
Dia 21 /55

**5-4 Munka**

- A kémiai reakciók munkát is végezhetnek.

- Gáznyomás amely a légnyomással tart egyensúlyt.
- Térfogatváltozás.

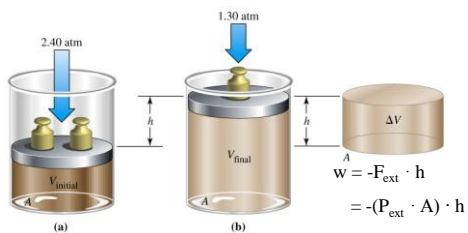
- $p$ - $V$ : *térfogati munka*.



Termokémia

Dia 22 /55

**Térfogati munka**



Térfogat növekedés esetén negatív csökkenés esetén pozitív.

$$\begin{aligned} w &= -F_{\text{ext}} \cdot h \\ &= -(P_{\text{ext}} \cdot A) \cdot h \\ &= -P_{\text{ext}}(V_f - V_i) \\ w &= -P_{\text{ext}}\Delta V \end{aligned}$$

Termokémia

Dia 23 /55

**Példa 5-3**

Térfogati munka kiszámítása.

0.100 mol He 298 K. Mennyi munkát végez az előző ábra alapján Joule-ban kifejezve. ( $P_i = 243.18 \text{ kPa}$ ,  $P_f = 131.72 \text{ kPa}$ )

Tételezzük fel, hogy ideális gázzal van szó és számítsuk ki a térfogat változást:

$$V_i = nRT/P_i = 1.02 \text{ l} \quad R = 8.3145 \text{ J/mol K}$$

$$V_f = nRT/P_f = 1.88 \text{ l}$$

$$\Delta V = 1.88 - 1.02 \text{ l} = 0.86 \text{ l}$$

Termokémia

Dia 24 /55

Példa 5-3

A rendszer által végzett munka:

$$\begin{aligned}
 w &= -P_f \Delta V \\
 &= -(131.72 \text{ kPa})(0.86 \text{ l}) \\
 &= -113.6 \text{ J}
 \end{aligned}$$

Trükk: nyomás kPa és térfogat liter (l) Joule.

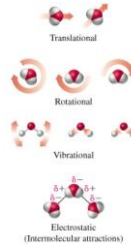
Termokémia

Dia 25 /55

5-5 A termodinamika első főtétele

Belső energia, U.

- A rendszer teljes energiája (potential and kinetic)

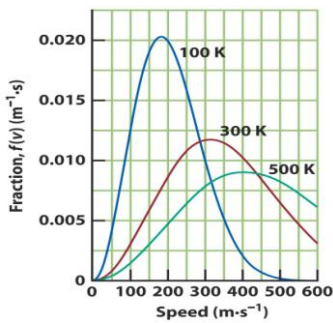


- Translational kinetikus.
- Molekula forgás.
- Kötés rezgés.
- Molekulák közötti vonzás.
- Kémiai kötés.
- Elektronok.

Termokémia

Dia 26 /55

Maxwell sebességeloszlás M=50 g/mol



Termokémia

Dia 27 /55

A termodinamika első főtétele

- A rendszernek *csak* belső energiája van.
  - A rendszerben nincs munka vagy hő.
  - Munka vagy hőközlés változtatja meg a belső energiát.

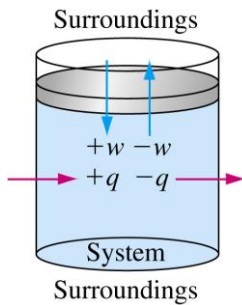
$$\Delta U = q + w$$

- Az energia megmaradás törvénye:
  - Az izolált rendszer energiája állandó

Termokémia

Dia 28 /55

A termodinamika első főtétele



Termokémia

Dia 29 /55

Állapot függvény

- Olyan mennyiség, amit az állapotjelzők értékei határoznak meg. Megváltozása csak az állapotjelzők kezdeti és végértékétől függ és független attól, hogy az állapotjelzők a változás során milyen értékeken mentek át.

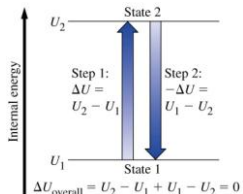
- Viz : T=293.15 K és p=1.00 atm.
- Sűrűsége d = 0.99820 g/mL
- Ez a sűrűség állapotfüggvény.
- Független attól, hogy a vizet hogyan juttattuk ebbe az állapotba.

Termokémia

Dia 30 /55

### A belső energia állapotfüggvény

- A belső energia **állapotfüggvény**:  $U(p, V, T)$ .
  - Az értéke a viszonyítási alaptól függ.
- $\Delta U$  egyértelműen.
  - Könnyen mérhető.



Termokémia

Dia 31 / 55

### Útfüggvények

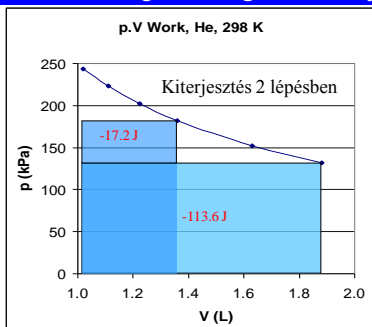
- A hő és a munka útfüggvény.
  - Vegyük az 5-3 példát,  $w = -113.6 \text{ J}$  a gáz a külső nyomást egy lépésben változik 2.40-ről 1.30 atm-ra.
  - Változzon két lépésben először 2.40-ről 1.80-ra és végül 1.30 atm-ra.
  - Nyomások: 243.18 kPa, 182.39 kPa, and 131.72 kPa

$$w = -182.39 \cdot (1.36 - 1.02) - 131.72 \cdot (1.88 - 1.36) \text{ [kPa} \cdot \text{L]} \\ = -130.8 \text{ J}$$

Termokémia

Dia 32 / 55

### 0.1 mol He gáz térfogati munkája



Termokémia

Dia 33 / 55

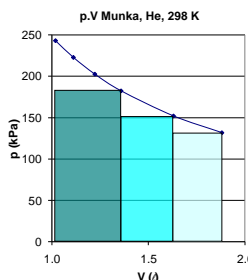
### 0.1 mol He gáz térfogati munkája, 3 lépés

n	p(kPa)	V(ℓ)
1	243.18	1.019
2	182.39	1.359
3	151.99	1.630
4	131.72	1.881

W (J)	Lépések
-113.6	$-p_4^*(V_4 - V_1)$
-130.8	$-p_3^*(V_3 - V_1) - p_4^*(V_2 - V_3)$
-136.3	$-p_2^*(V_2 - V_1) - p_3^*(V_3 - V_2) - p_4^*(V_4 - V_3)$

$$w = - \int_{V_{kezdet}}^{V_{veg}} p_{ex}(V) dV$$

A térfogati munka útfüggvény



Termokémia

Dia 34 / 55

### 5-6 Reakcióhő: $\Delta U$ and $\Delta H$

Reagensek  $\rightarrow$  Termékek

$$U_i \quad U_f$$

$$\Delta U = U_f - U_i$$

$$\Delta U = q_{rxn} + w$$

Állandó térfogatú rendszer esetében:

$$\Delta U = q_{rxn} + 0 = q_{rxn} = q_v$$

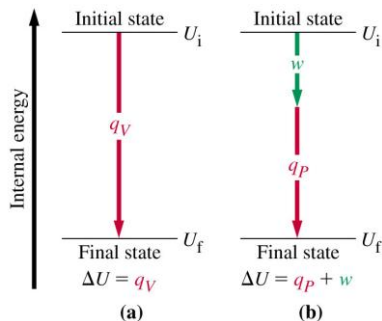
De mi egy állandó nyomású világban élünk!

Hogy viszonyul  $q_p$  és  $q_v$ ?

Termokémia

Dia 35 / 55

### Izosztér és izobár reakcióhő



Termokémia

Dia 36 / 55

### Entalpia – reakcióhő, $p = \text{const.}$

$$q_v = q_p + w$$

$w = -p \cdot \Delta V$  és  $\Delta U = q_v$ , ezért:

$$\Delta U = q_p - p \cdot \Delta V$$

$$q_p = \Delta U + p \cdot \Delta V$$

A jobb oldalon állapotfüggvények szerepelnek mert a **térfogati munka állandó nyomáson állapotfüggvény.**

Legyen  $H = U + p \cdot V$

Ekkor  $\Delta H = H_f - H_i = \Delta U + \Delta(p \cdot V)$

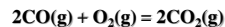
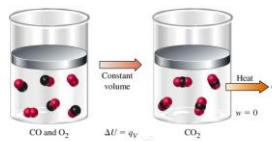
**Állandó nyomáson a reakcióhő állapotfüggvény:**

$$\Delta H = \Delta U + p \cdot \Delta V = q_p$$

Termokémia

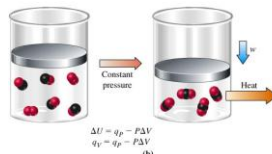
Dia 37 / 55

### Reakcióhők összehasonlítása ( $T = 300 \text{ K}$ )



$$q_v = \Delta U = -563.5 \text{ kJ}$$

$$w = -p \cdot \Delta V = -p \cdot (V_f - V_i) = -RT \cdot (n_f - n_i) = 2.5 \text{ kJ}$$



$$q_p = \Delta H = \Delta U - w = -566 \text{ kJ}$$

Termokémia

Dia 38 / 55

### Halmazállapot változás

*Moláris párolgási entalpia ( $p = 1 \text{ atm}$ ):*



*Moláris fagyási entalpia ( $p = 1 \text{ atm}$ ):*



Termokémia

Dia 39 / 55

### Példa 5-7

*Fázisátalakulást kísérő entalpia változás.*

Számítsuk ki  $\Delta H$ -t ha 50.0 g  $10.0^\circ\text{C}$  víz alakul  $25.0^\circ\text{C}$ -os gőzzé.

*Bontsuk két lépésre:* Melegítsük fel a vizet, majd párologtassuk el. A teljes entalpia változás a két entalpia változás összege lesz.

*Írjuk fel az egyenletet:*

$$\begin{aligned} q_p &= mc_{\text{H}_2\text{O}}\Delta T + n \cdot \Delta H_{\text{vap}} \\ &= (50.0 \text{ g})(4.184 \text{ J/g } ^\circ\text{C})(25.0 - 10.0)^\circ\text{C} + \frac{50.0 \text{ g}}{18.0 \text{ g/mol}} 44.0 \text{ kJ/mol} \\ &= 3.14 \text{ kJ} + 122 \text{ kJ} = \mathbf{125 \text{ kJ}} \end{aligned}$$

Termokémia

Dia 40 / 55

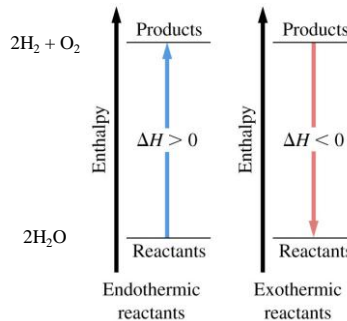
### Standard állapotok és standard entalpia változások

- Definiáljunk egy adott állapotot mint standardot.
- Standard reakció entalpia,  $\Delta H^\circ$ 
  - A reakció entalpia változása amikor minden reagens és termék standard állapotában van.
- Standard állapot
  - 1 atm nyomás, 1 mol vagy aktivitásnyi anyag az adott hőmérsékleten.

Termokémia

Dia 41 / 55

### Entalpia diagramok

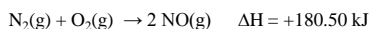


Termokémia

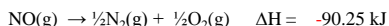
Dia 42 / 55

### 5-7 $\Delta H$ indirekt meghatározása: Hess-tétele

- $\Delta H$  extenzív tulajdonság.
  - Az entalpia változás egyenesen arányos a rendszerben lévő anyag mennyiségével.



- $\Delta H$  előjelet vált, ha a reakció ellenkező irányban van felírva:

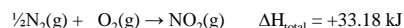
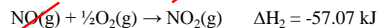


Termokémia

Dia 43 /55

### Hess-tétele

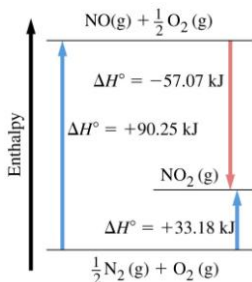
- Entalpia összegzés:
  - Az eredő reakció entalpia azon reakciók entalpiájának összege, amelyekre a bruttó reakció felbontható.



Termokémia

Dia 44 /55

### Hess-tétel entalpia diagramon



Termokémia

Dia 45 /55

### 5-8 Standard képződési entalpia

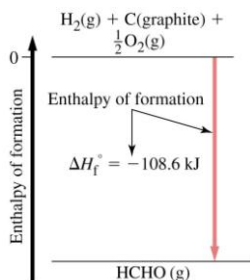
$$\Delta H_f^\circ$$

- 1 mol standard állapotú anyag referencia állapotú stabilis elemeiből való képződése során fellépő entalpia változás.
- Elemek képződési entalpiája referencia állapotban 0.
- Referencia állapot alatt az adott hőmérsékleten és  $10^5$  Pa nyomáson létező legstabilabb halmaz szerkezetet értjük- 298K: C(grafit),  $\text{O}_2(\text{g})$ ,  $\text{Br}_2(\ell)$

Termokémia

Dia 46 /55

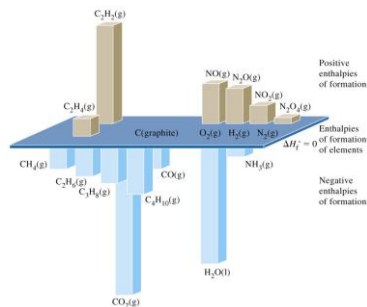
### HCHO (g) standard képződési entalpiája (298 K)



Termokémia

Dia 47 /55

### Standard képződési entalpiák (298 K)



Termokémia

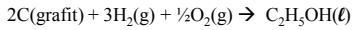
Dia 48 /55



TABLE 15-1 Selected Standard Molar Enthalpies of Formation at 298 K

Substance	$\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol)	Substance	$\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol)
Br <sub>2</sub> (l)	0	HgS(s) red	-58.2
Br <sub>2</sub> (g)	30.91	H <sub>2</sub> (g)	0
C(diamond)	1.897	HBr(g)	-36.4
C(graphite)	0	H <sub>2</sub> O(l)	-285.8
CH <sub>4</sub> (g)	-74.81	H <sub>2</sub> O(g)	-241.8
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g)	52.26	NO(g)	90.25
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g)	49.03	Na(s)	0
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH(l)	-277.7	NaCl(s)	-411.0
CO(g)	-110.5	O <sub>2</sub> (g)	0
CO <sub>2</sub> (g)	-393.5	SO <sub>2</sub> (g)	-296.8
CaO(s)	-635.5	SiH <sub>4</sub> (g)	34.0
CaCO <sub>3</sub> (s)	-1207.0	SiCl <sub>4</sub> (g)	-657.0
Cl <sub>2</sub> (g)	0	SiO <sub>2</sub> (s)	-910.9

© 2004 ThomsonBrooks Cole

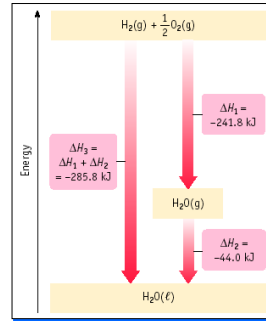


Termokémia

Dia 49 / 55

### H<sub>2</sub>O (g) és (l)

- 298 K
- 1 atm

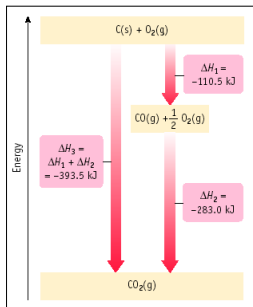


Termokémia

Dia 50 / 55

### C(grafit) + O<sub>2</sub> (g) = CO<sub>2</sub>(g)

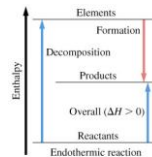
- 298 K
- 1 atm



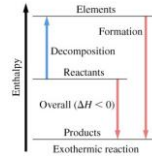
Termokémia

Dia 51 / 55

### Reakció entalpia Hess-tételt alkalmazva



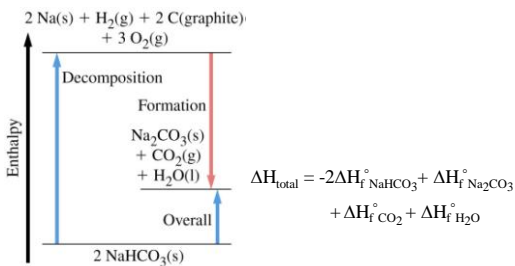
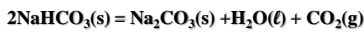
$$\Delta H_{\text{rxn}} = \sum \Delta H_f^\circ \text{ termékek} - \sum \Delta H_f^\circ \text{ reagensek}$$



Termokémia

Dia 52 / 55

### Standard reakció entalpia



Termokémia

Dia 53 / 55

TABLE 7.3 Some Standard Enthalpies of Formation of Ions in Aqueous Solution

Ion	$\Delta H_f^\circ$ , 298, kJ/mol	Ion	$\Delta H_f^\circ$ , 298, kJ/mol
H <sup>+</sup>	0	OH <sup>-</sup>	-230.0
Li <sup>+</sup>	-278.5	Cl <sup>-</sup>	-167.2
Na <sup>+</sup>	-240.1	Br <sup>-</sup>	-121.6
K <sup>+</sup>	-252.4	I <sup>-</sup>	-55.19
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-132.5	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-205.0
Ag <sup>+</sup>	+105.6	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-677.1
Mg <sup>2+</sup>	-466.9	S <sup>2-</sup>	+33.05
Ca <sup>2+</sup>	-542.8	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-909.3
Ba <sup>2+</sup>	-537.6	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-648.5
Cu <sup>2+</sup>	+64.77	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	-1277
Al <sup>3+</sup>	-531		

Termokémia

Dia 54 / 55

## 5-9 Üzemanyagok mint energiaforrások

- Fosszilis üzemanyagok.
  - Égetésük exotherm.
  - Nem megújuló.
  - Környezeti problémák
- Fúzió: 1ℓ tengervíz (33 mg deutérium) + 5 g Li érc (50 mg trícium) ugyanannyi energiát termel mint 360ℓ kőolaj.
- <http://fusionforenergy.europa.eu>

TABLE 7.4 Approximate Heats of Combustion of Some Fuels

Fuel	Heat of Combustion kJ/g
Municipal waste	-12.7
Cellulose	-17.5
Pinewood	-21.2
Methanol	-22.7
Peat	-20.8
Bituminous coal	-28.3
Isooctane (a component of gasoline)	-47.8
Natural gas	-49.5

Termokémia

Dia 55 /55