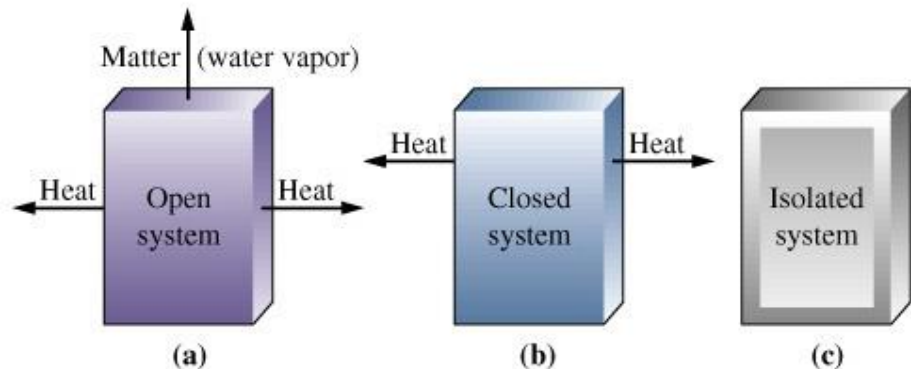


# Termokémia

- 6-1 Terminológia
- 6-2 Hő
- 6-3 Reakcióhő, kalorimetria
- 6-4 Munka
- 6-5 A termodinamika első főtétele
- 6-6 Reakcióhő:  $\Delta U$  és  $\Delta H$
- 6-7  $\Delta H$  indirekt meghatározása: Hess-tétel
- 6-8 Standard képződési entalpia
- 6-9 Üzemanyagok mint energiaforrások

# 6-1 Terminológia

- Rendszer
  - Nyílt
  - Zárt
  - Izolált
- Környezet



# Terminológia

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

# 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

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

# Energia

## ● Potenciális energia

- Az állapotból, helyzetből, összetételből adódó energia.
- A testek között fellépő vonzással és taszítással kapcsolatos.
- Az energia átalakulhat potenciálisból kinetikusba és fordítva.

# Energia és hő

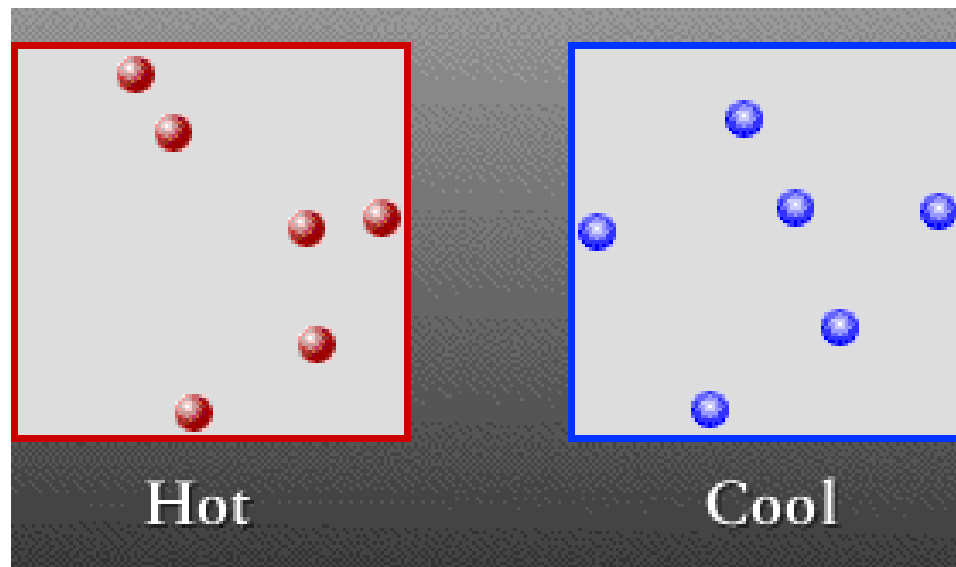
- Termikus energia
  - A rendszer molekuláinak véletlenszerű mozgásával kapcsolatos energia.
  - Általában arányos a hőmérséklettel.
  - Intenzív tulajdonság.
- Hő és munka
  - $Q$  és  $W$ .
  - Hatásukra a belső energia változik.
  - Extenzív mennyiségek.

# 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).

# Hőáramlás illusztráció



# A hő mértékegységei

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

$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$$

# 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,  $C$

- Tömeg · fajhő.

$$Q = mc\Delta T$$

$$Q = C\Delta T$$

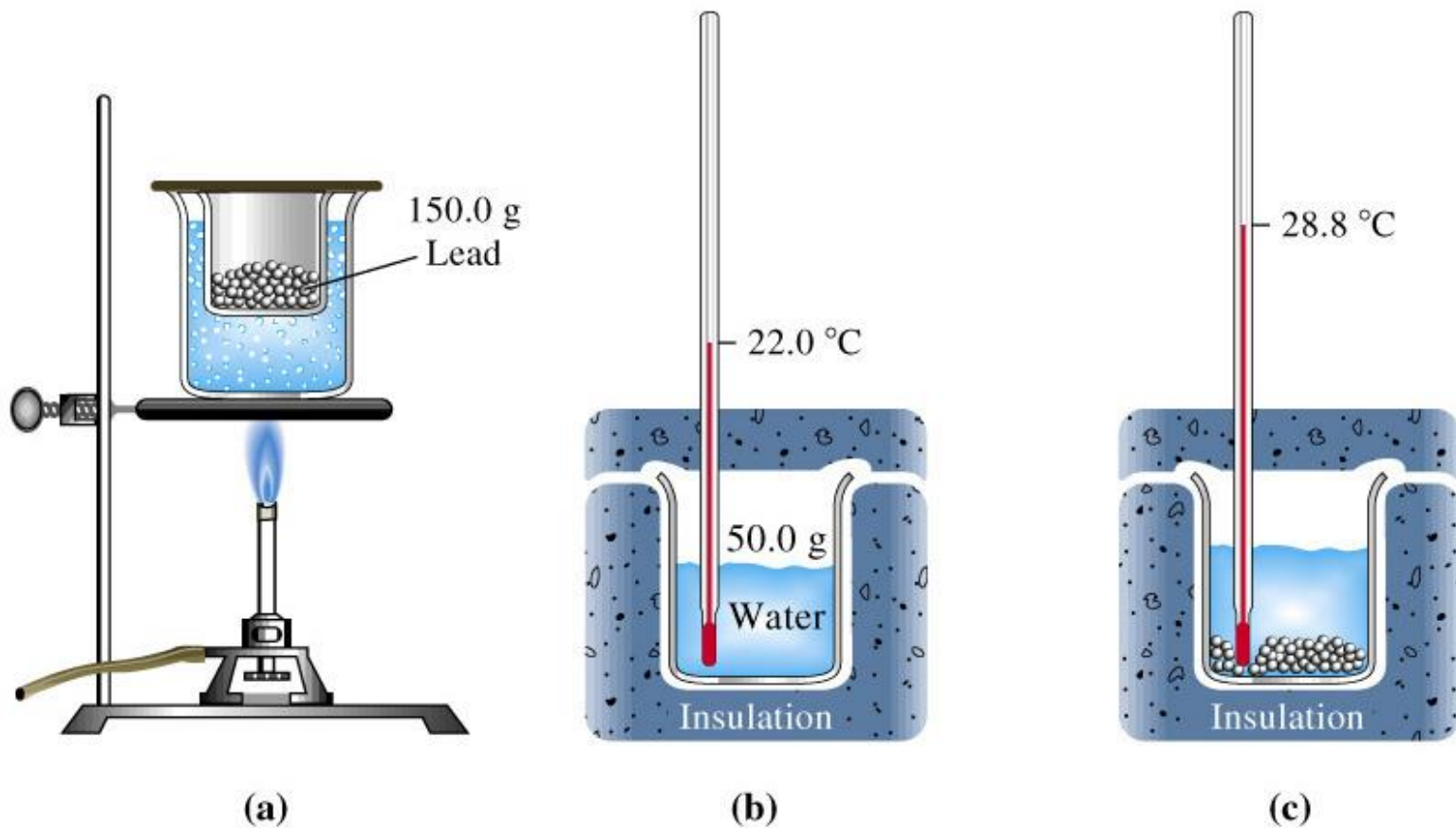
# Energiamegmaradás

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

$$Q_{\text{rendszer}} + Q_{\text{környezet}} = 0$$

$$Q_{\text{rendszer}} = -Q_{\text{környezet}}$$

# A fajhő meghatározása



# Példa 6-1

*Fajhő meghatározása kísérleti adatokból*

Használjuk fel az előző dián mutatott adatokat az ólom fajhőjének meghatározására.

$$Q_{\text{ólm}} = -Q_{\text{víz}}$$

$$Q_{\text{víz}} = m \cdot c \cdot \Delta T = (50,0 \text{ g})(4,184 \text{ J/g } ^\circ\text{C})(28,8 - 22,0)^\circ\text{C}$$

$$Q_{\text{víz}} = 1423 \text{ J}$$

$$Q_{\text{ólm}} = -1423 \text{ J} = m \cdot c \cdot \Delta T = (150,0 \text{ g})(c)(28,8 - 100,0)^\circ\text{C}$$

$$c_{\text{ólm}} = 0,1332 \text{ Jg}^{-1}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$$

## 6-3 Reakcióhő és kalorimetria

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

# Reakcióhő mérése

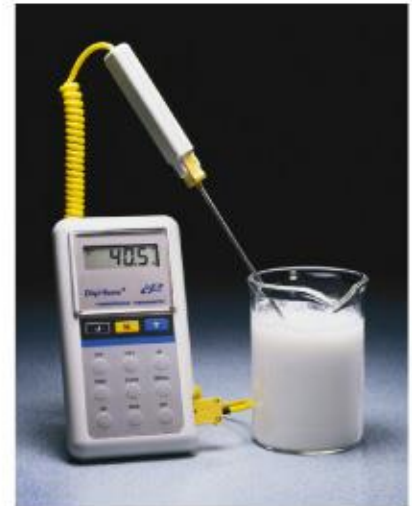
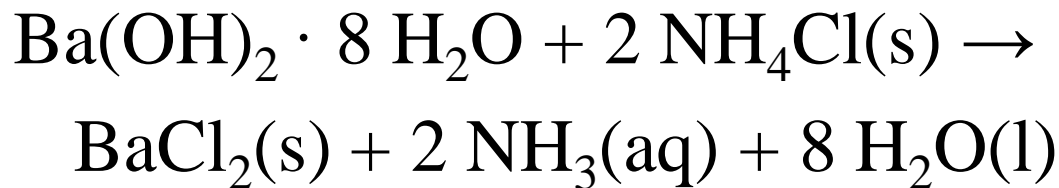
- Exoterm reakció

- Hőt termel,  $Q_{\text{reakció}} < 0$ .

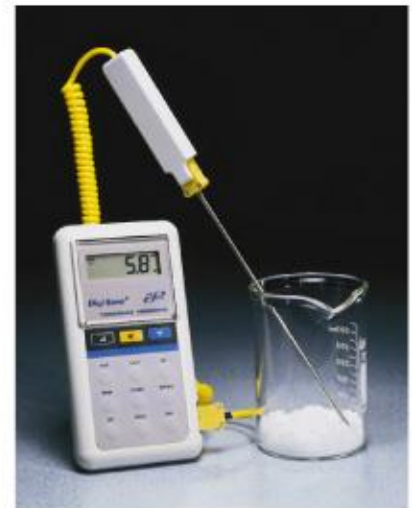


- Endoterm reakció

- Hőt von el,  $Q_{\text{reakció}} > 0$ .



(a)



(b)

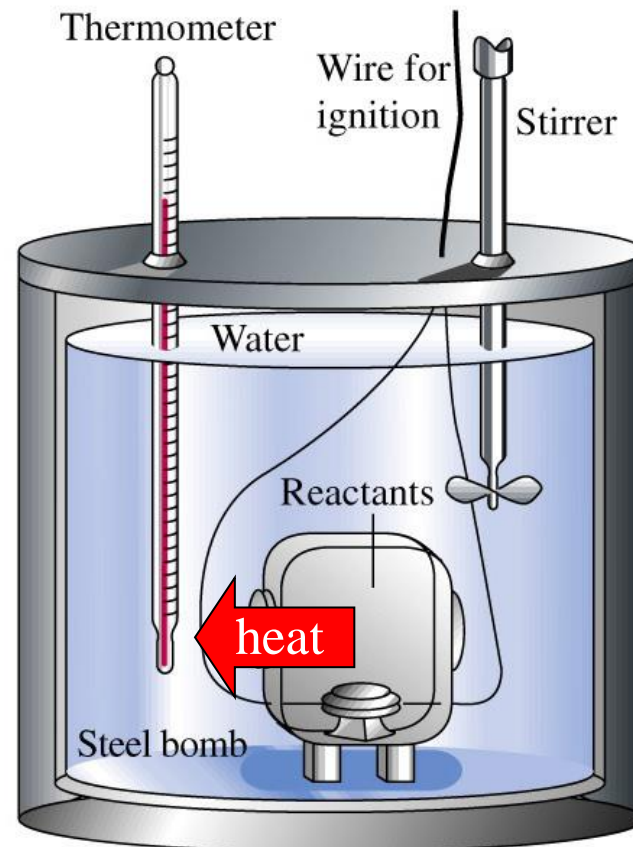
# Bomba kaloriméter

$$Q_{\text{reakció}} = -Q_{\text{kaloriméter}}$$

$$Q_{\text{kal.}} = Q_{\text{bomba}} + Q_{\text{víz}} + Q_{\text{drót}} + \dots$$

*Szükség van a kaloriméter  
hőkapacitására:*

$$Q_{\text{kal.}} = \sum_i m_i c_i \Delta T = C \Delta T$$



## Példa 6-2

*Reakcióhő meghatározása bomba kalorimetriás adatokból*

Elégetünk 1,010 g cukrot, bomba kaloriméterben, ami  $24,92^{\circ}\text{C}$ -ról  $28,33^{\circ}\text{C}$ -ra emeli a kaloriméter és a minta együttes hőmérsékletét. A kaloriméter hőkapacitása:  $4,90 \text{ kJ}/^{\circ}\text{C}$ .

- (a) Mennyi a  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$  cukor égéshője  $\text{kJ/mol}$ -ban?
- (b) Ellenőrizzük, hogy egy teáskanál cukor (4,8 g) csak 19 kalóriát tartalmaz.

## Példa 6-2

*Számítandó:  $Q_{\text{kaloriméter}}$*

$$\begin{aligned} Q_{\text{kal.}} &= C\Delta T = (4,90 \text{ kJ/}^\circ\text{C})(28,33 - 24,92)^\circ\text{C} = (4,90)(3,41) \text{ kJ} \\ &= 16,7 \text{ kJ} \end{aligned}$$

*Számítandó:  $Q_{\text{reakció}}$*

$$Q_{\text{reakció}} = -Q_{\text{kal.}} = -16,7 \text{ kJ } \textit{per 1,010 g}$$

## Példa 6-2

$Q_{reakció}$  1 mol esetében:

$$Q_{reakció} = -Q_{kal.} = \frac{-16,7 \text{ kJ}}{-1,010 \text{ g}} = -16,5 \text{ kJ/g}$$

$$\begin{aligned} Q_{reakció} &= -16,5 \text{ kJ/g} \frac{343,3 \text{ g}}{1,00 \text{ mol}} \\ &= -5,679 \cdot 10^3 \text{ kJ/mol} \end{aligned} \quad (a)$$

$Q_{reakció}$  1 teáskanál (tsp):

$$Q_{reakció} = (-16,5 \text{ kJ/g}) \left( \frac{4,8 \text{ g}}{1 \text{ tsp}} \right) \left( \frac{1,00 \text{ cal}}{4,184 \text{ J}} \right) = -19 \text{ kcal/tsp} \quad (b)$$

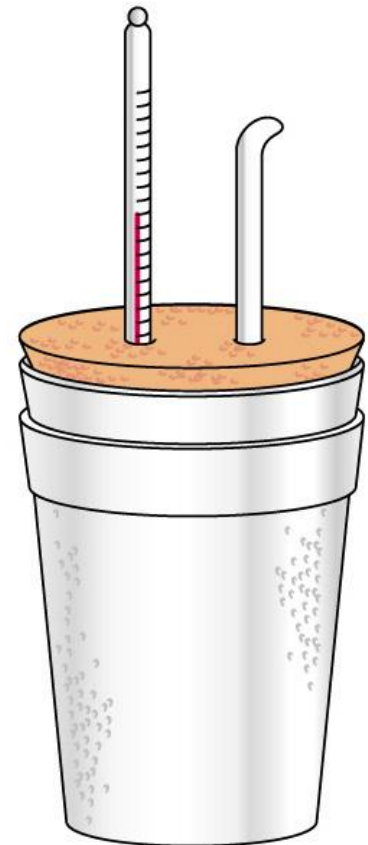
# Hőszigetelő pohár kaloriméter

- Egyszerű pohár kaloriméter
  - Jól szigetelt, ezért *izolált*.
  - Mérjük a hőmérsékletváltozást.

$$Q_{\text{reakció}} = -Q_{\text{kaloriméter}}$$

A 6-2 példához hasonlóan lehet számolni.

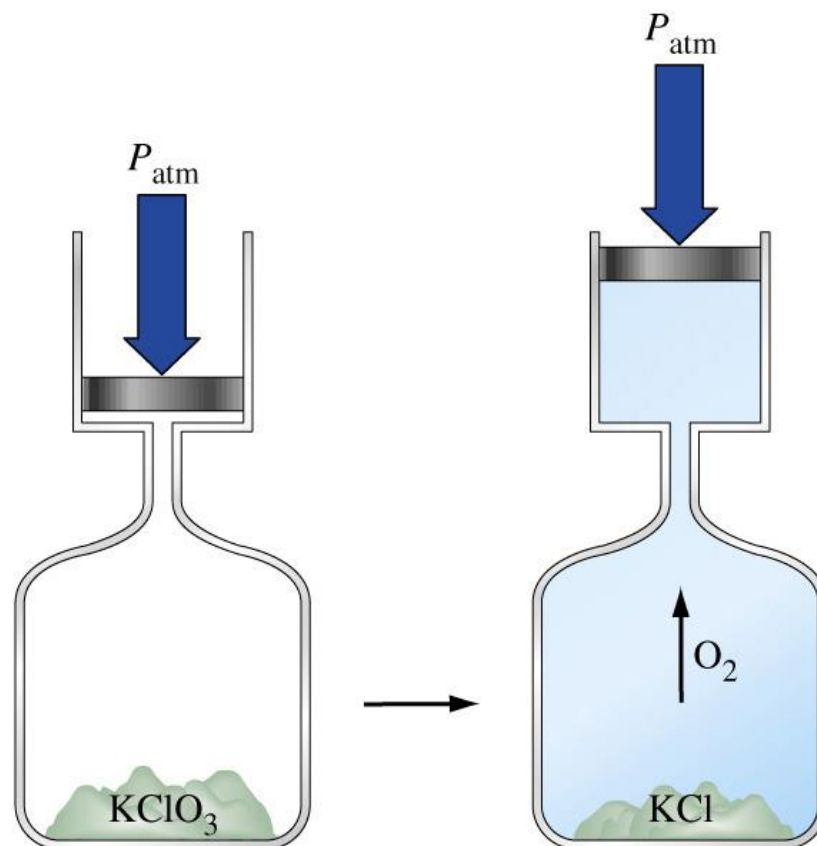
Kalibrálás: a hőkapacitás meghatározása.



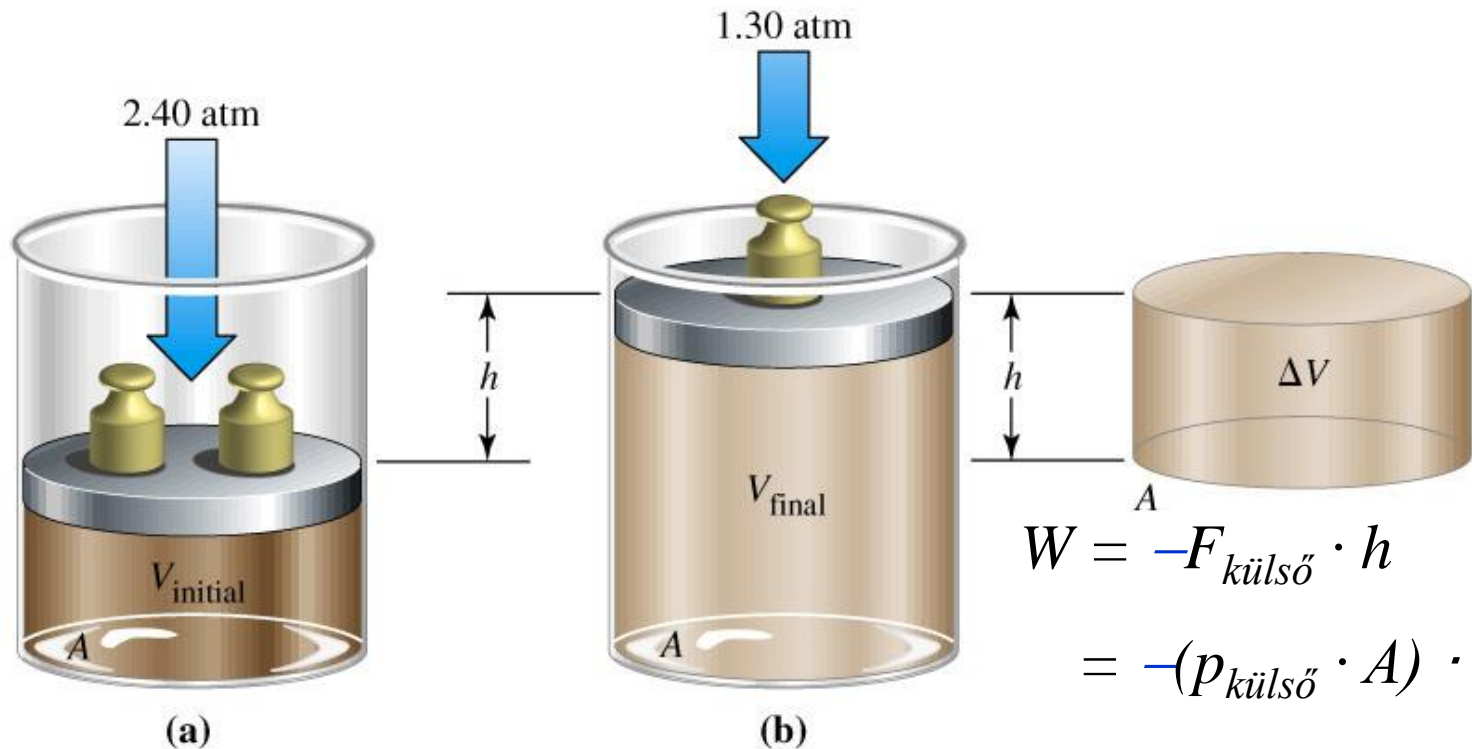
# 6-4 Munka

- A kémiai reakciók munkát is végezhetnek.

- $W = p(-\Delta V)$ : *térfogati munka.*
- $p$ : gáznyomás, amely a légnyomással tart egyensúlyt.
- $\Delta V$ : térfogatváltozás.



# Térfogati munka



Térfogat növekedés esetén negatív,  
csökkenés esetén pozitív.

$$\begin{aligned} W &= -F_{\text{külső}} \cdot h \\ &= -(p_{\text{külső}} \cdot A) \cdot h \\ &= -p_{\text{külső}}(V_{\text{vég}} - V_{\text{kezdet}}) \\ W &= -p_{\text{külső}}\Delta V \end{aligned}$$

## Példa 6-3

### *Térfogati munka kiszámítása*

0,100 mol He 298 K. Mennyi munkát végez az előző ábra alapján Joule-ban kifejezve? ( $p_{kezdet} = 243,18$  kPa,  $p_{vég} = 131,72$  kPa)

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

$$V_{kezdet} = nRT/p_{kezdet} = 1,02 \ell \quad R = 8,3145 \text{ J/mol K}$$

$$V_{vég} = nRT/p_{vég} = 1,88 \ell$$

$$\Delta V = 1,88 - 1,02 \ell = 0,86 \ell$$

## Példa 6-3

*A rendszer által végzett munka:*

$$\begin{aligned}W &= -p_{\text{vég}} \cdot \Delta V \\ &= -(131,72 \text{ kPa})(0,86 \text{ l}) \\ &= -113,6 \text{ J}\end{aligned}$$

*Trükk:*

*a nyomás **kPa**-ban,  
a térfogat **liter**ben  
(**l**), az energiára  
**Joule**-t kapunk.*

# 6-5 A termodinamika első főtétele

- Belső energia,  $U$ 
  - A rendszer teljes energiája (potenciális és kinetikus)



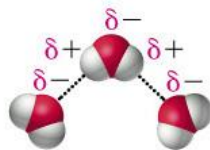
Translational



Rotational



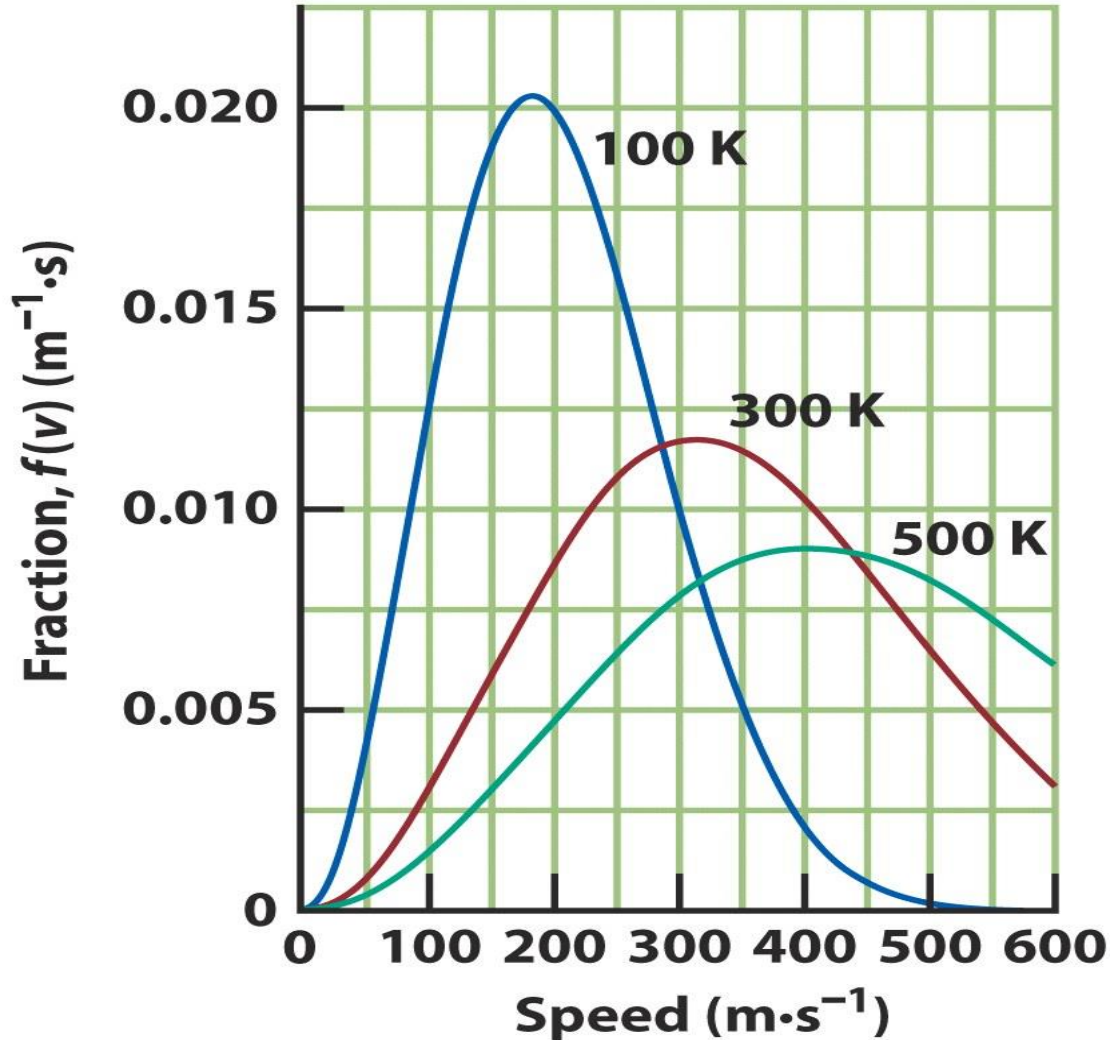
Vibrational



Electrostatic  
(Intermolecular attractions)

- Haladó mozgás.
- Molekula forgás.
- Kötés rezgés.
- Molekulák közötti vonzás.
- Kémiai kötés.
- Elektronok.

# Maxwell sebességeloszlás $M = 50 \text{ g/mol}$



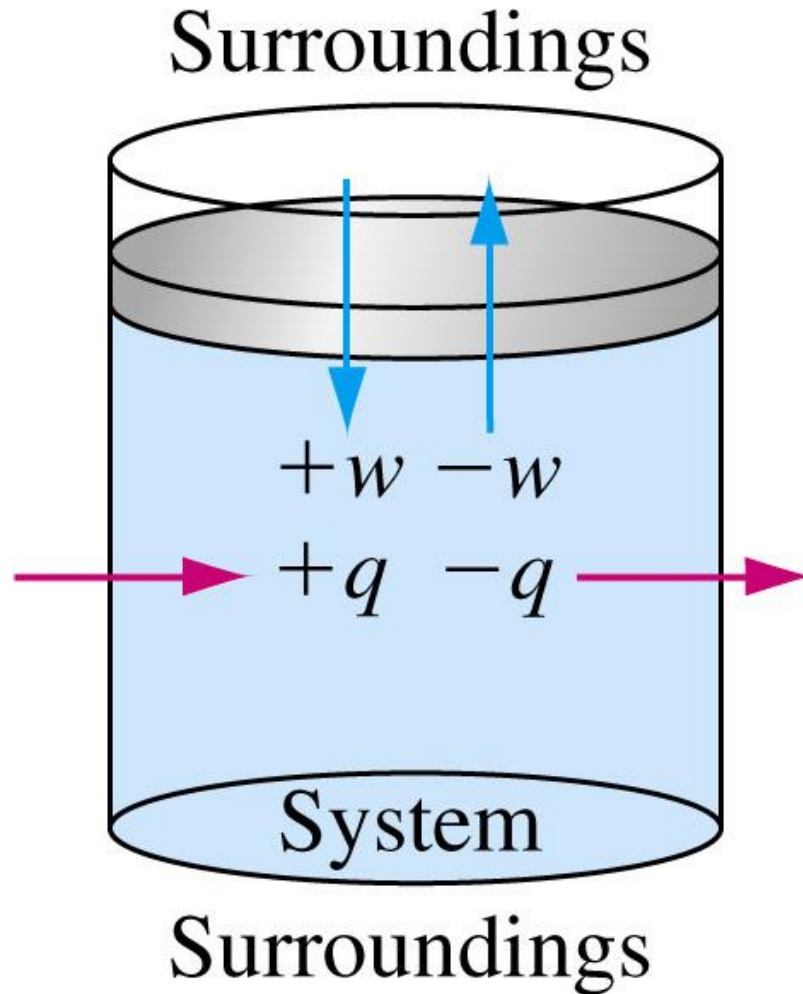
# A termodinamika első főtétele

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

$$\Delta U = Q + W$$

- Energiamegmaradás törvénye:
  - izolált rendszer energiája állandó.

# A termodinamika első főtétele

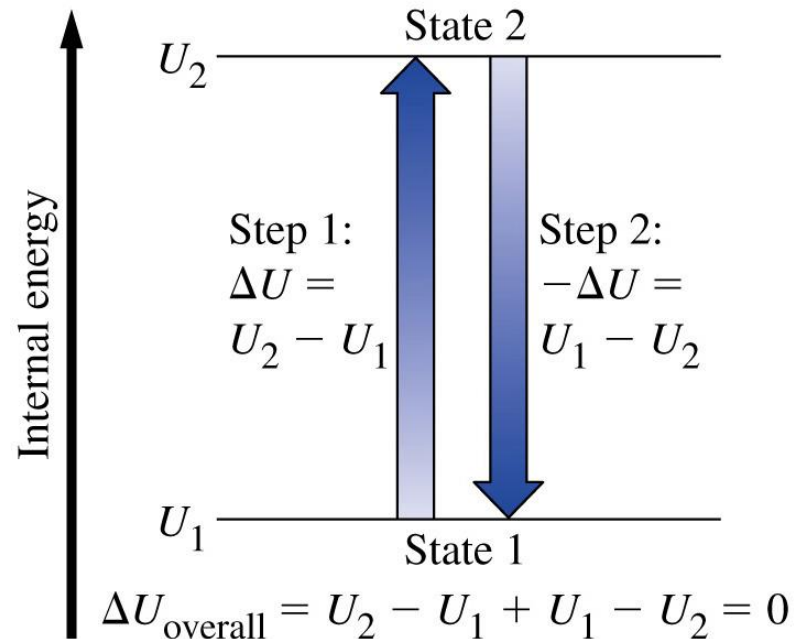


# Állapotfüggvény

- 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.
  - Víz :  $T = 293,15$  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.

# A belső energia állapotfüggvény

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



# Útfüggvények

- A hő és a munka útfüggvény.
  - Vegyük az 6-3 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

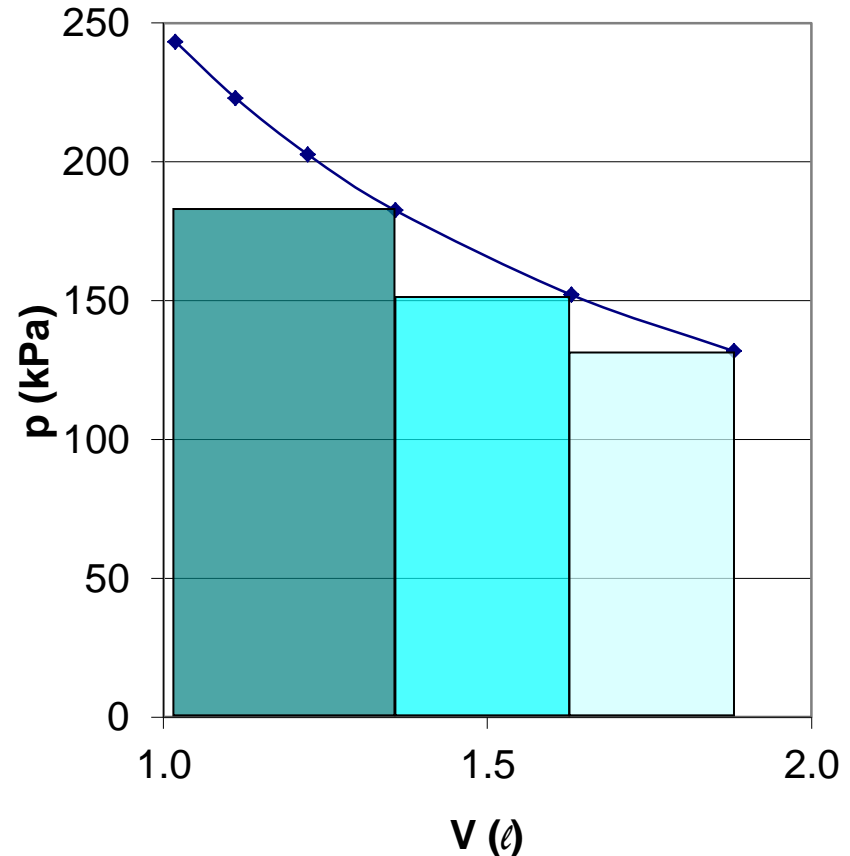
$$W = -182,39 \cdot (1,36 - 1,02) - 131,72 \cdot (1,88 - 1,36) [\text{kPa} \cdot \text{L}]$$
$$= -130,8 \text{ J}$$

# 0,1 mol He gáz térfogati munkája, 3 lépés

$n$	$p(\text{kPa})$	$V(\ell)$
1	243,18	1,019
2	182,39	1,359
3	151,99	1,630
4	131,72	1,881

$W(\text{J})$	Lépések
-113,6	$-p_4^*(V_4 - V_1)$
-130,8	$-p_3^*(V_3 - V_1) - p_4^*(V_4 - V_3)$
-136,3	$-p_2^*(V_2 - V_1) - p_3^*(V_3 - V_2) - p_4^*(V_4 - V_3)$

p.V Munka, He, 298 K



A térfogati munka útfüggvény.

$$W = - \int_{V_{\text{kezdet}}}^{V_{\text{vég}}} p_{\text{külső}}(V) dV$$

## 6-6 Reakcióhő: $\Delta U$ és $\Delta H$

Reagensek  $\rightarrow$  Termékek

$$U_{\text{kezdet}} \qquad U_{\text{vég}}$$

$$\Delta U = U_{\text{vég}} - U_{\text{kezdet}}$$

$$\Delta U = Q_{\text{reakció}} + W$$

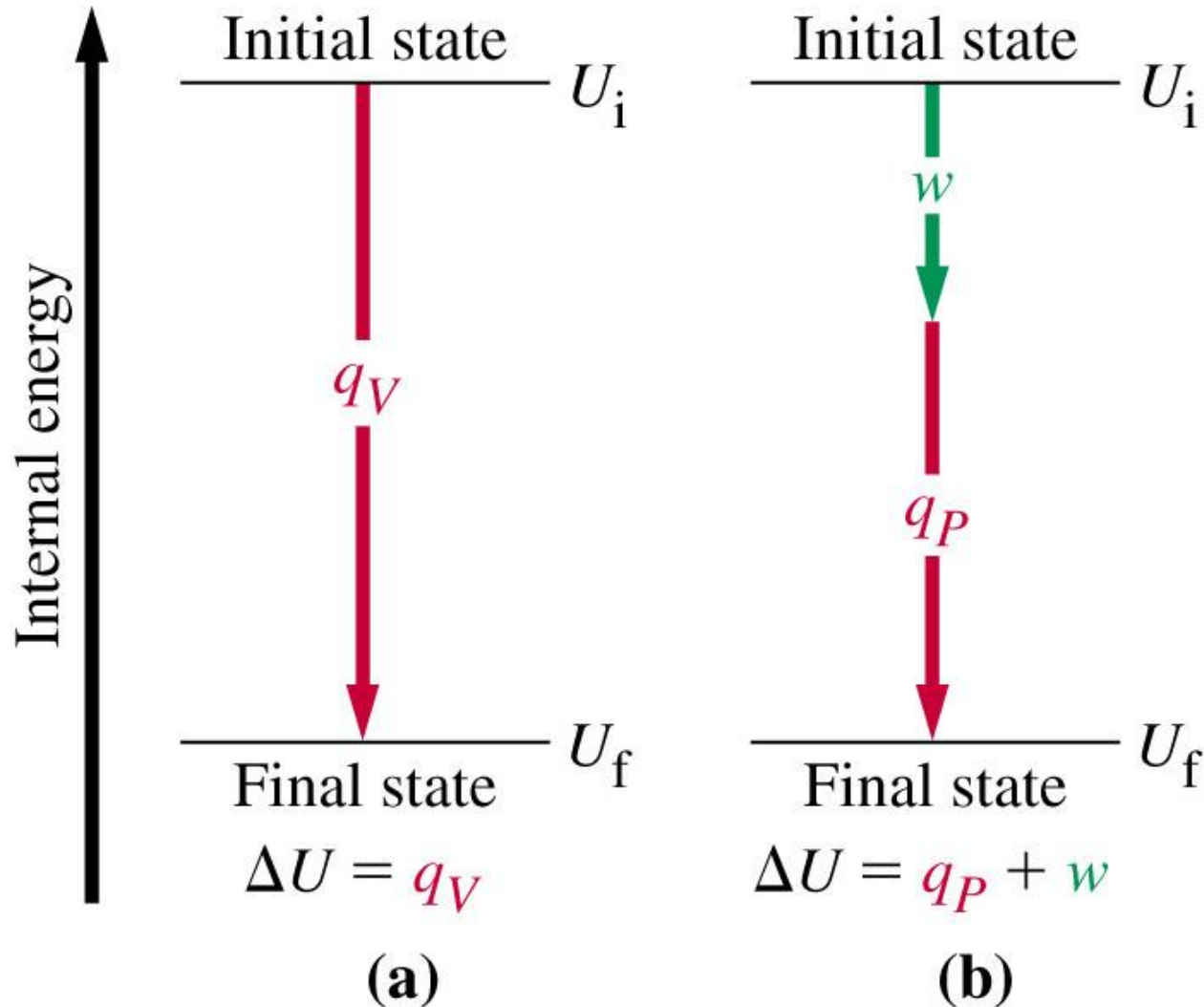
*Állandó térfogatú rendszer esetében:*

$$\Delta U = Q_{\text{reakció}} + 0 = Q_{\text{reakció}} = Q_V$$

De mi egy állandó nyomású világban élünk!

Hogy viszonyul  $Q_p$  és  $Q_V$ ?

# Izostér és izobár reakcióhő



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

$$Q_V = Q_p + W$$

$W = -p \cdot \Delta V$  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.**

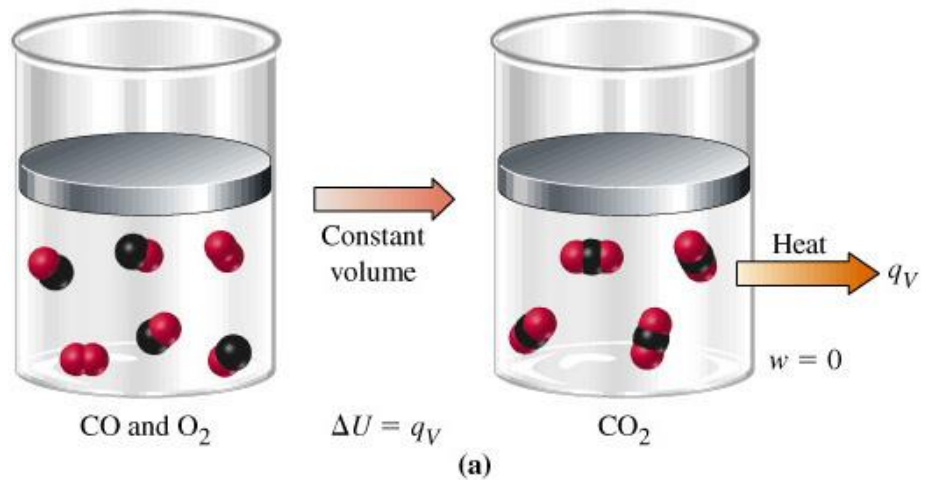
Legyen  $H = U + p \cdot V$

Ekkor  $\Delta H = H_{\text{vég}} - H_{\text{kezdet}} = \Delta U + \Delta(p \cdot V)$

**Állandó nyomáson a reakcióhő állapotfüggvény:**

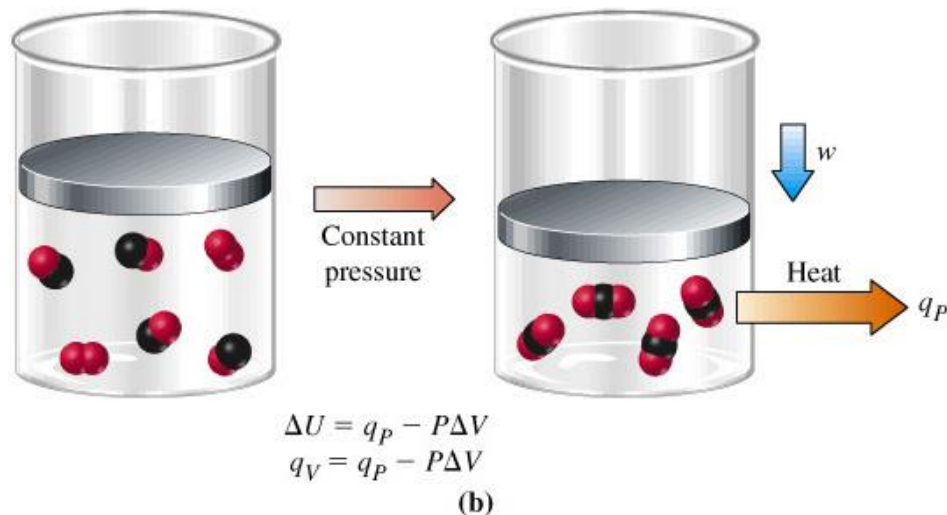
$$\Delta H = \Delta U + p \cdot \Delta V = Q_p$$

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



$$Q_V = \Delta U = -563,5 \text{ kJ}$$

$$\begin{aligned} W &= -p \cdot \Delta V = -p \cdot (V_{\text{vég}} - V_{\text{kezdet}}) \\ &= -RT \cdot (n_{\text{vég}} - n_{\text{kezdet}}) \\ &= 2,5 \text{ kJ} \end{aligned}$$



$$Q_p = \Delta H = \Delta U - W = -566 \text{ kJ}$$

# Halmazállapot változás

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



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



## Példa 6-7

*Fázisátalakulást kísérő entalpia változás*

Számítsuk ki  $\Delta H$ -t, ha 50,0 g 10,0 °C-os víz alakul 25,0 °C-os gőzzé!

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

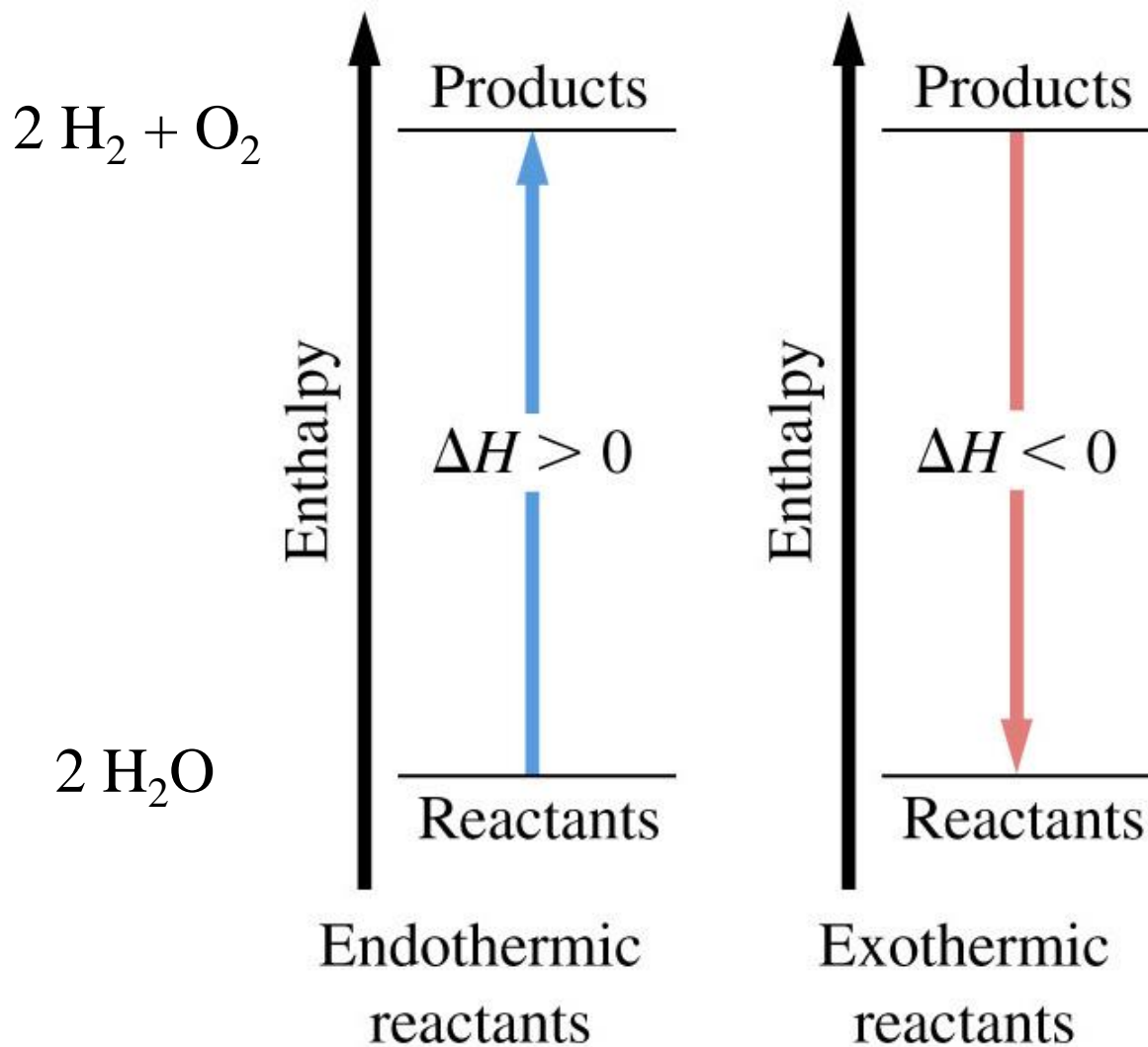
*Írjuk fel az egyenletet:*

$$\begin{aligned} Q_p &= mc_{H_2O}\Delta T + n \cdot \Delta H_{g\ddot{o}z} \\ &= (50,0 \text{ g})(4,184 \text{ J/g } ^\circ\text{C})(25,0 - 10,0)^\circ\text{C} + \frac{50,0 \text{ g}}{18,0 \text{ g/mol}} 44,0 \text{ kJ/mol} \\ &= 3,14 \text{ kJ} + 122 \text{ kJ} = \mathbf{125 \text{ kJ}} \end{aligned}$$

# Standard állapotok és standard entalpia változások

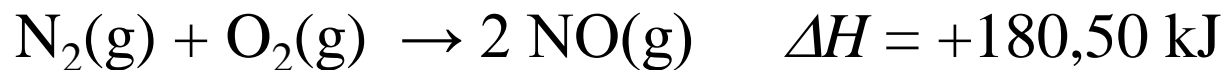
- Definiáljunk egy adott állapotot mint standardot!
- Standard reakció entalpia,  $\Delta H^\circ$ 
  - A reakció entalpia változása amikor minden reagens és termék standard állapotában van.
- Standard állapot
  - 1 atm nyomás, 1 mol vagy aktivitásnyi anyag az adott hőmérsékleten.

# Entalpia diagramok

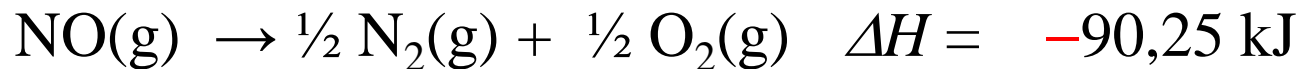


## 6-7 $\Delta H$ indirekt meghatározása: Hess-tétel

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

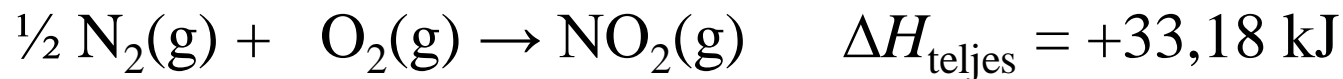
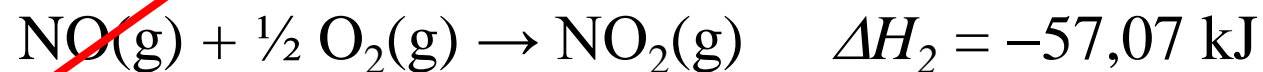


- $\Delta H$  előjelet vált, ha a reakció ellenkező irányban van felírva:

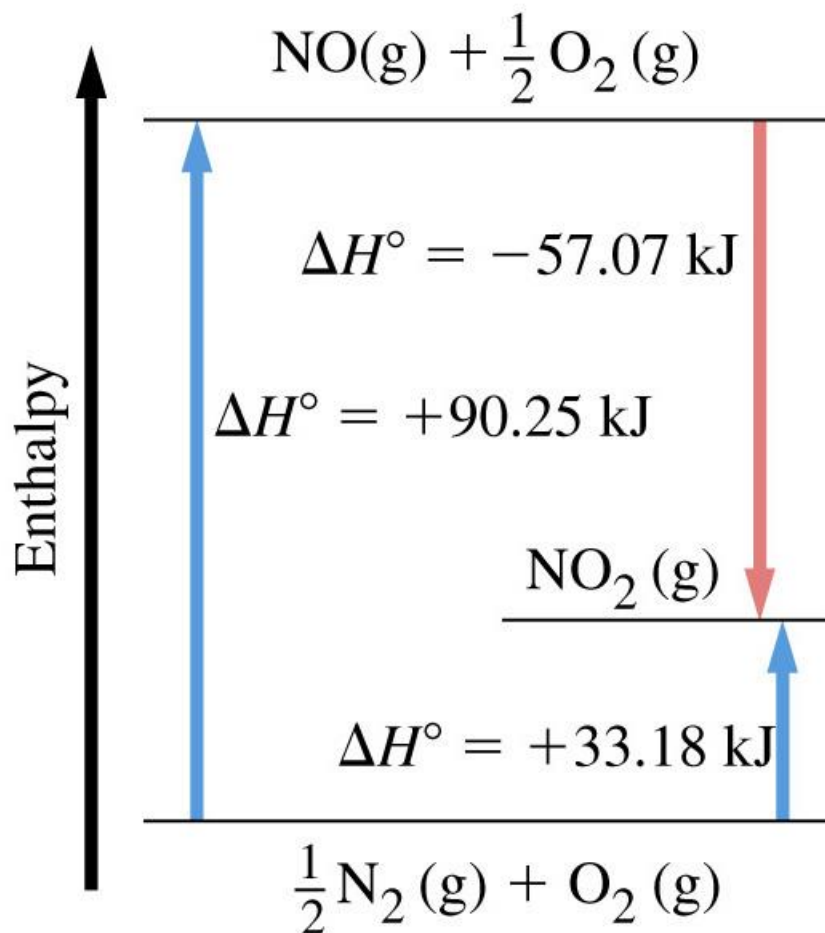


# Hess-tétel

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



# Hess-tétel entalpia diagramon

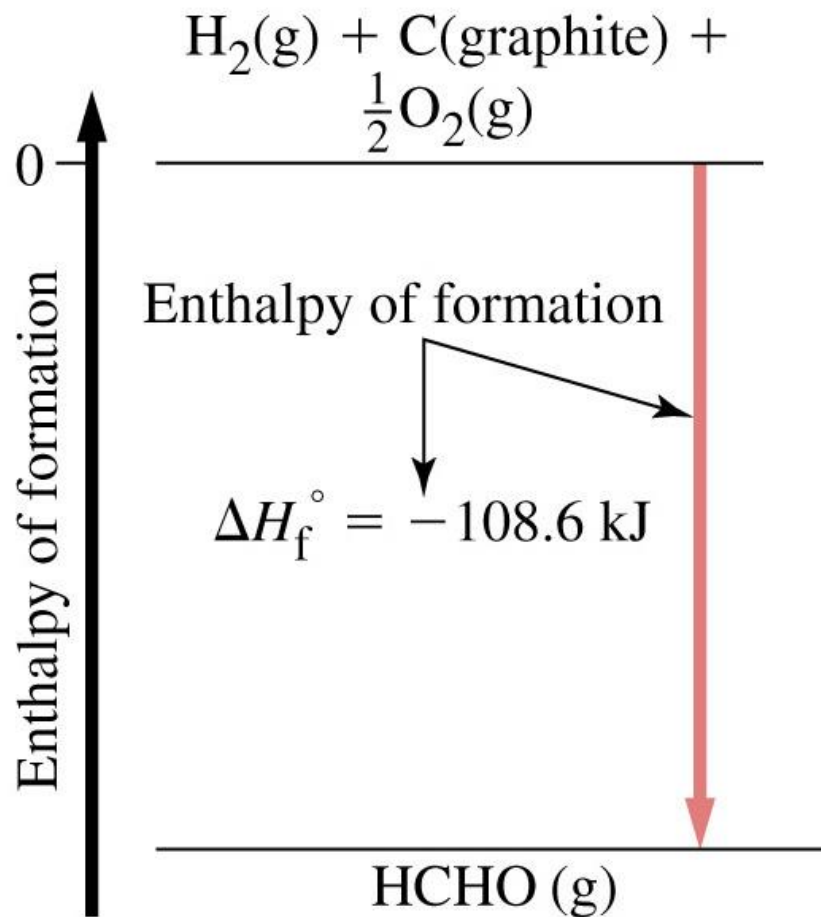


# 6-8 Standard képződési entalpia

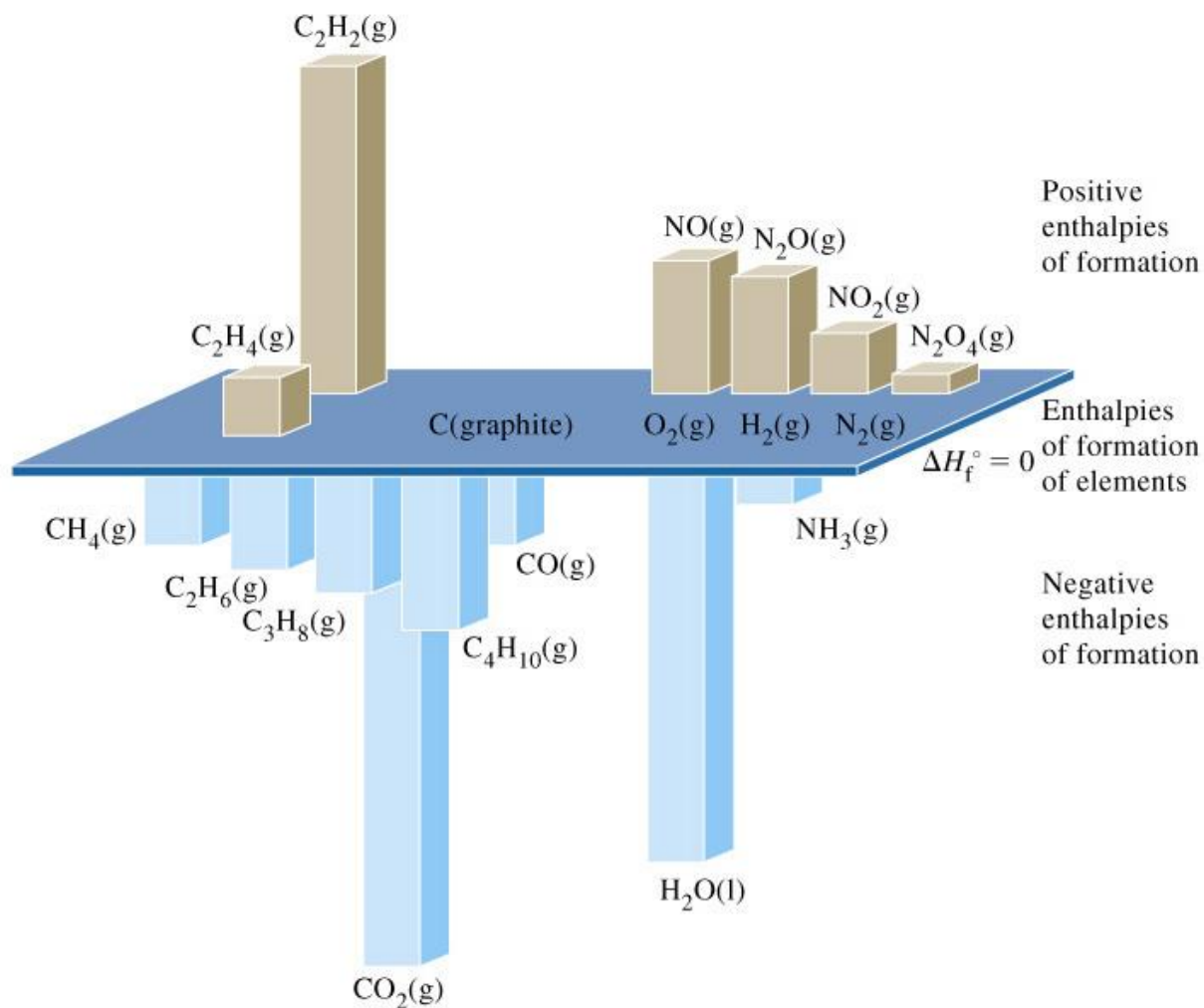
$$\Delta H_f^\circ$$

- 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. 298 K: C(grafit), O<sub>2</sub>(g), Br<sub>2</sub>(ℓ)

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



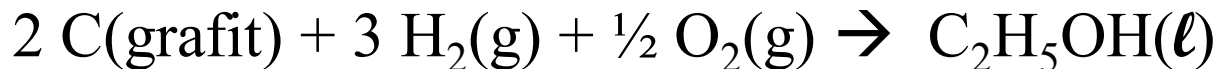
# Standard képződési entalpiák (298 K)



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

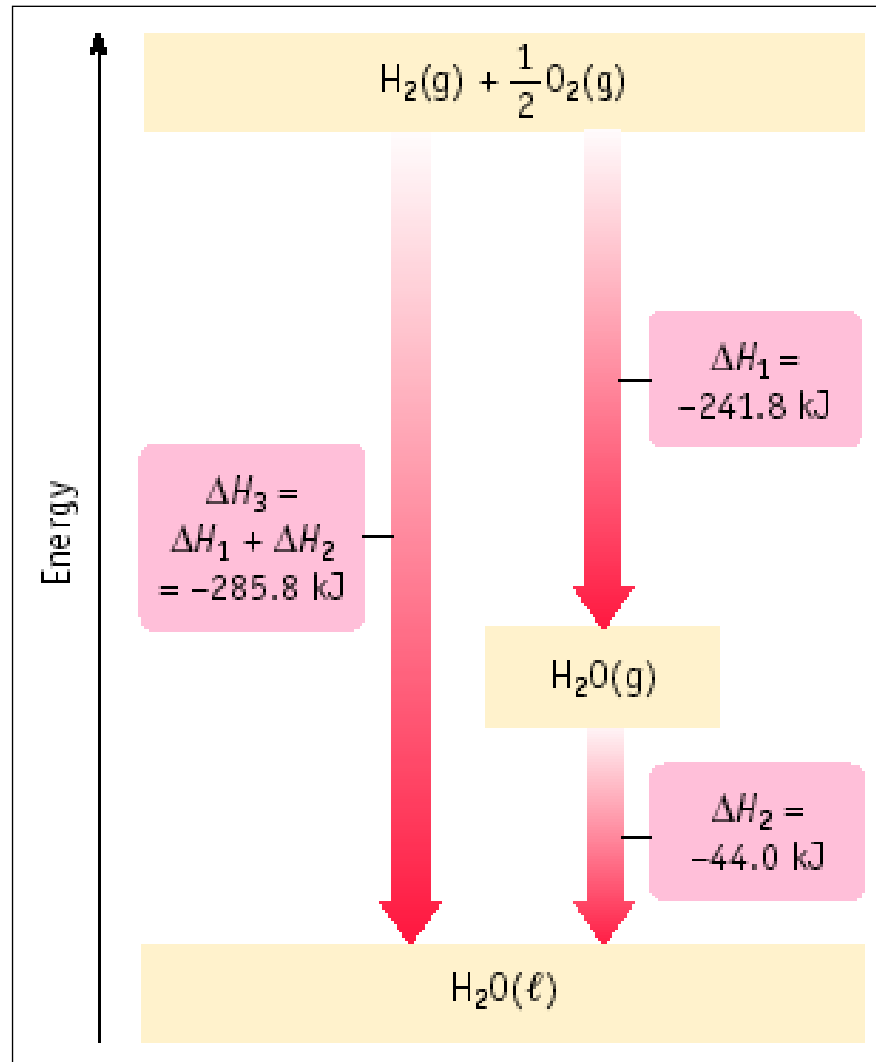
Substance	$\Delta H_f^0$ (kJ/mol)	Substance	$\Delta H_f^0$ (kJ/mol)
Br <sub>2</sub> (ℓ)	0	HgS(s) red	-58.2
Br <sub>2</sub> (g)	30.91	H <sub>2</sub> (g)	0
C(diamond)	1.897	HBr(g)	-36.4
C(graphite)	0	H <sub>2</sub> O(ℓ)	-285.8
CH <sub>4</sub> (g)	-74.81	H <sub>2</sub> O(g)	-241.8
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g)	52.26	NO(g)	90.25
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (ℓ)	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 Thomson/Brooks Cole



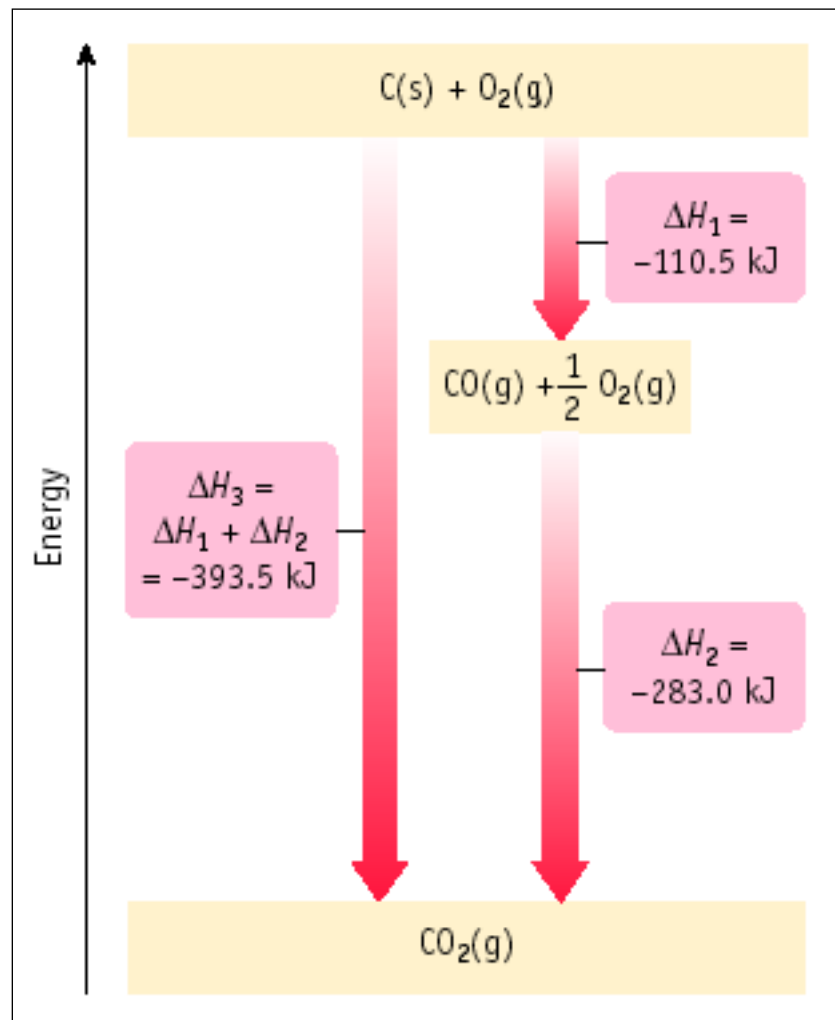
# H<sub>2</sub>O (g) és (l)

- 298 K
- 1 atm

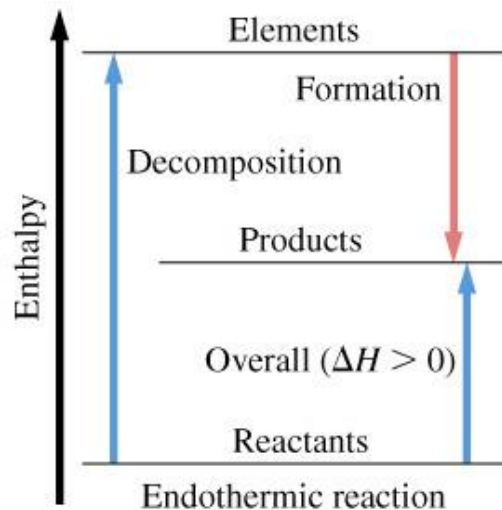




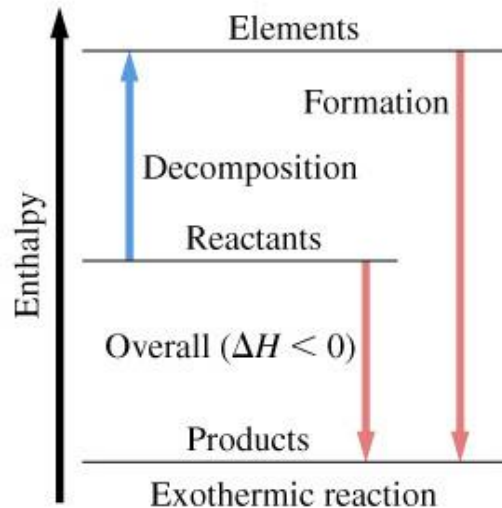
- 298 K
- 1 atm



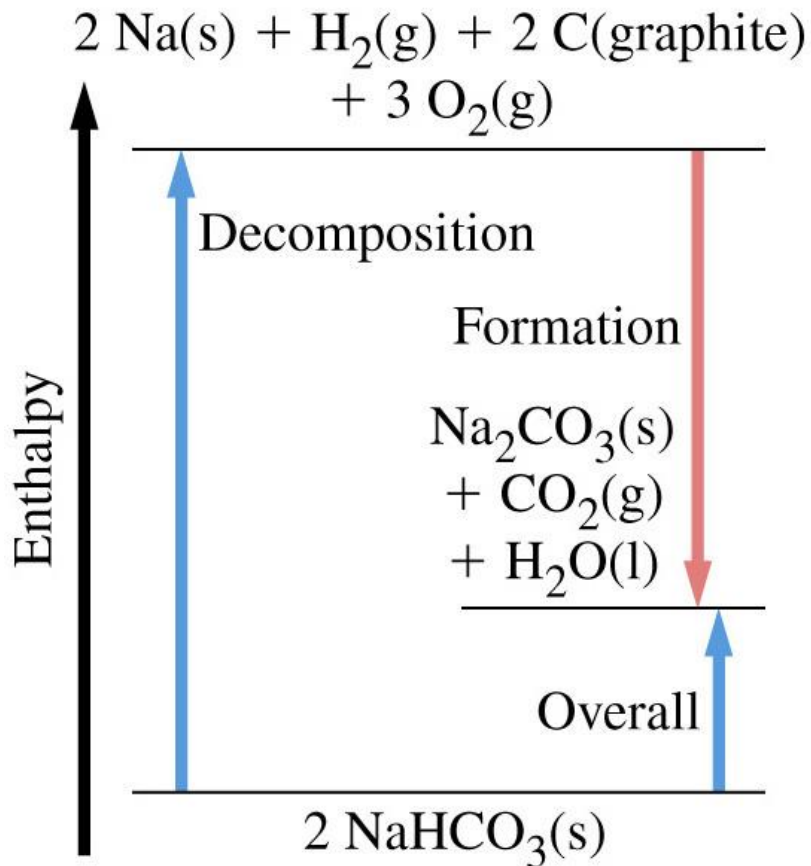
# Reakció entalpia Hess-tételt alkalmazva



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



# Standard reakció entalpia



$$\Delta H_{\text{teljes}} = -2 \Delta H_f^\circ \text{NaHCO}_3 + \Delta H_f^\circ \text{Na}_2\text{CO}_3 + \Delta H_f^\circ \text{CO}_2 + \Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{O}$$

# 6-9 Üzemanyagok mint energiaforrások

- Fosszilis üzemanyagok.
  - Égetésük exoterm.
  - Nem megújuló.
  - Környezeti problémák
- Fúzió: 1 *ℓ* tengervíz (33 mg deutérium) + 5 g Li érc (50 mg trícium) ugyanannyi energiát termel mint 360 *ℓ* 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