

TERMOKÉMIA

A vizsgált általános folyamatok és termodinamikai jellemzésük

Hagyjuk egy pillanatra az egyszerű TD-i rendszereket, s tekintsük azokat a változásokat, melyeket kísérő entalpia- (ill. belső energia-) változásokkal már korábbi tanulmányainkban is találkoztunk!

Általánosságban a változás egyenlete:

Kiindulási anyag(ok) → Termék(ek)

Ha a nyomás (térfogat) állandó, a fenti, *teljesen végbemenő folyamat* jellemezhető a folyamatot kísérő hővel: az entalpia megváltozásával (állandó nyomáson) vagy a belső energia megváltozásával (állandó térfogaton).

$$q = H(\text{termékek}) - H(\text{Kiindulási anyagok}) \quad (\text{állandó } p\text{-n})$$

$$q = U(\text{termékek}) - U(\text{Kiindulási anyagok}) \quad (\text{állandó } V\text{-n})$$

A félreértések elkerülésére az azonos anyagmennyiségre vonatkoztatott entalpia ill. belső energia változást kell megadni: *moláris entalpiák és moláris belső energiák* szükségesek!

Legyen tehát (még nem egészen pontos!):

$$H_m(\text{termékek}) - H_m(\text{Kiindulási anyagok}) = \Delta_{\text{folyamat}} H$$

$$U_m(\text{termékek}) - U_m(\text{Kiindulási anyagok}) = \Delta_{\text{folyamat}} U$$

Pontosabban a változás egyenletére vonatkozóan (amelyet az általános „reakcióegyenlettel” írhatunk fel):

$$0 = \sum_i \nu_i M_i$$

M_i : a reakcióban résztvevő i -ik kémiai spéciesz kémiai szimbóluma, ν_i : az M_i kémiai spéciesz sztöchiometriai száma.

$$\Delta_{\text{folyamat}} H = \sum_i \nu_i H_{m,i}$$

$$\Delta_{\text{folyamat}} U = \sum_i \nu_i U_{m,i}$$

Standard állapotok, standard termodinamikai függvények

A folyamatok összehasonlíthatóságának érdekében célszerű a kiindulási állapotokat és a végállapotokat is ugyanolyan állapotjelzőkkel megadott körülmények között vizsgálni!

Ez például T és p megadásával lehetséges:

$\Delta_{\text{folyamat}}H(T,p)$, $\Delta_{\text{folyamat}}U(T,p)$ a kiindulási oldal és a termékoldal azonos hőmérséklete és nyomása figyelembe vételével adja meg a folyamatot jellemző entalpia, illetve belső energia változást.

További standardizálást tesz lehetővé, az hogy a termodinamikai függvényeket általában a standard állapotra vonatkoztatva adják meg. *Egy anyag standard állapota egy adott hőmérsékleten a tiszta anyag állapotát jelenti az adott hőmérsékleten és 1 bar nyomáson.*

Figyelem! A standard állapotok fogalmát később pontosítjuk (pl. gázok, oldatok esetére is) a IUPAC ajánlása szerint!

Általában a termokémiai táblázatok 298,15 K hőmérsékleten adják meg standard adatokat, de a hőmérséklet változhat is!

[A belső energia és az entalpia hőmérséklet függését már ismerjük. Adott térfogaton és nyomáson tehát a moláris mennyiségekkel felírva:

$$U_m(T) = U_m(T_0) + \int_{T_0}^T C_{V,m} dT \quad (\text{állandó } V\text{-n})$$

$$H_m(T) = H_m(T_0) + \int_{T_0}^T C_{p,m} dT \quad (\text{állandó } p\text{-n})$$

A hőmérsékletfüggés standard állapotokra ugyanígy számolható.]

A termodinamikai függvények jelölése standard állapotban $U^\circ(T)$, $H^\circ(298\text{ K})$, $H^\circ(398\text{ K})$, $U_m^0(T)$, $H_m^0(298\text{ K})$, $H_m^0(398\text{ K})$, stb.

Megjegyzés: Ez a definíció az entalpiára igazán kényelmes!

Önkényes kérdés:

Mi legyen az entalpia zérószintje? Definíciószerűen: az elemek standard nyomáson és 298,15 K hőmérsékleten létező stabil módosulatának képződési entalpiája legyen nulla. (Ez viszont már nem jó a belső energiára!)

Exoterm folyamatok, endoterm folyamatok

Exoterm folyamatok: az átalakulás során hő képződik, a rendszer hőt ad le a környezetnek, energia adódik át a környezetnek.

Endoterm folyamatok: az átalakulás során hő „nyelődik el”, a rendszer hőt vesz fel a környezettől, energiát vesz fel a környezettől.

Fázisátalakulás: fázisátmeneti entalpiák

Megadásuk legtöbbször a fázisátalakulás hőmérsékletén történik.

Standard olvadási entalpia (olvadáshő):



$$\Delta_{\text{fus}}H^\circ(273 \text{ K}) = H_m^\circ(l, 273 \text{ K}) - H_m^\circ(s, 273 \text{ K})$$

Standard párolgási entalpia (párolgáshő):



Sok más fajta átalakulás ld. Atkins 2.4. táblázat

Különböző hőmérsékletek közötti entalpia különbségek számítása (1(s)→2(l) átalakulásra)

$$H_m^\circ(l, T_2) = H_m^\circ(s, T_1) + \int_{T_1}^{T_r} C_{p,m}^\circ(s) dT + \Delta_{\text{fus}}H^\circ + \int_{T_r}^{T_2} C_{p,m}^\circ(l) dT$$

(állandó nyomáson)

Kémiai reakciók: a reakciók entalpiaváltozásai

Standard reakcióentalpia

A kémiai reakció:

tiszta, nem összekevert, standard állapotú kiindulási anyagok →

tiszta, nem összekevert, standard állapotú termékek

Keveredéssel később találkozunk!

Általános reakcióegyenlettel (ν_B : sztöchiometriai számok, B: komponensek):

$$0 = \sum_B \nu_B B$$

A standard reakcióentalpia:

$$\Delta_r H^\circ = \sum_B \nu_B H_m^0(B),$$

ahol $H_m^0(B)$ a B komponens standard moláris entalpiája.

Az entalpia állapotfüggvény. Ennek reakcióentalpiákra vonatkozó megfogalmazása a Hess-tétel.

Hess-tétel

A reakcióentalpia (a reakcióhő) csak a reakció kiindulási és végállapotától függ, az úttól, melyen végbemegy a reakció, független.

Más szavakkal, az eredő reakció entalpia változása (reakcióentalpiája) egyenlő a reakciót alkotó részreakciók reakcióentalpiájának összegével. (Ugyanígy kimondható a belső energiára is, a reakcióhő ui. megegyezik a belső energia megváltozásával állandó térfogaton.)

Standard képződési entalpiák

Ha standard állapotú tiszta elemekből standard állapotú vegyület képződik, a vegyület képződését kísérő entalpiaváltozást standard képződési entalpiának nevezzük.

Egy kémiai reakció standard entalpiája kifejezhető, mint a reakcióban részt vevő reaktánsok és termékek sztöchiometriai számokkal súlyozott képződési entalpiáinak összege.

$$\Delta_r H^\circ = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^0(B)$$

A reakcióentalpiák hőmérsékletfüggését a Kirchoff-törvény írja le.

$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta_r C_{p,m} dT,$$

ahol

$$\Delta_r C_{p,m} = \sum_B \nu_B C_{p,m}(B).$$

Általánosabb kérdés: ha ismerjük egy folyamat entalpiaváltozását (p_1, T_1) körülmények között, akkor mennyi lesz ez a mennyiség (p_2, T_2) -n? Válasz lesz később!