

Termokémia

Az előadás vázlata:

- I. Termokémiai egyenletek. A reakcióhő termodinamikai definíciója.
- II. A standard állapot. Standard képződési entalpia.
- III. Hess-tétel.
- IV. Reakcióentalpia számítása képződési entalpia (képződéshő) és az égési entalpia (égéshő) értékekből.
- V. A reakcióhő kísérleti meghatározása, kalorimetria.
- VI. Hőkapacitás, moláris hőkapacitás és fajtái.
- VII. A reakcióentalpia hőmérsékletfüggése: Kirchhoff-tétel.
- VIII. A Born-Haber-körfolyamat.

1

I. Termokémiai egyenletek, a reakcióhő termodinamika definíciója

- A termokémia a reakcióhők „régli” tudománya: a reakciókban, folyamatokban keletkező vagy elnyelt q hő mérése, alkalmazása számításokban és a gyakorlatban.
- A **termokémiát** ma az **I. főtétel alkalmazásának** tekintjük.
- **Termokémiai egyenlet:** a kémiai változás (reaktánsok, termékek) mellett tartalmazza a vele járó q hőváltozást is.
- A q (rendszercentrikus) előjele szerint:
 - exoterm a folyamat, ha hő szabadul fel ($q < 0$).
 - endoterm a folyamat, ha hő nyelődik el ($q > 0$).
- A q reakcióhő kifejezése termodinamikai fogalmakkal:
 - állandó térfogaton: $q_V = \Delta U$,
 - állandó nyomáson: $q_p = \Delta H$.

2

II. A standard állapot. Standard képződési entalpia. Folyamatok standard entalpiaváltozása.

- A H és U abszolút értékei nem ismertek és értékei(k) függenek a körülményektől.
- Ezért megállapodásokra volt szükség:
 - A **standard állapot:** Egy anyag standard állapota **bármely hőmérsékleten** maga a tiszta anyag $p^\ominus = 1$ bar ($1 \cdot 10^5$ Pa) nyomáson (*definíció*).
 - Egy vegyület $\Delta_{\text{form}} H^\ominus$ **standard képződési entalpiája** az adott vegyület standard állapotú elemeiből való képződését kísérő moláris entalpiaváltozás.
 - Az **elemek standard képződési entalpiája** nulla: $H_m^\ominus = 0$ J – *minden hőmérsékleten!*

3

II. A standard állapot. Standard képződési entalpia. Folyamatok standard entalpiaváltozása.

- **Folyamatok ΔH^\ominus standardentalpia-változásai:** a fizikai változásokat és kémiai reakciókat kísérő entalpiaváltozás úgy, hogy (a nem összekevert) reaktánsok a folyamat kezdetén (i) és a (nem összekevert) termékek a folyamat végén (f) egyaránt standard állapotban vannak.
 - $\Delta H^\ominus = H_{m,f}^\ominus - H_{m,i}^\ominus$
 - A ΔH^\ominus értékek $n = 1$ mol-ra vonatkoznak (*intenzívek*)
 - A sokféle **változás nevé**t (rövidített formában) alsó indexben szokás megadni: $\Delta_{\text{nev}} H^\ominus$
- A kémiai folyamatok reakcióentalpiái (reakcióhői) közül a gyakorlatban a **képződéshő**nek és az **égéshő**nek kiemelt szerepe van, de természetesen más folyamatok entalpiái (pl. semlegesítési hő) is fontosak.

4

A folyamat neve	A folyamat lényege	Jelölés
Fázisátmenet	α -fázis \rightarrow β -fázis	$\Delta_{\text{tr}} H$
Olvasás	$s \rightarrow l$	$\Delta_{\text{fus}} H$
Párolgás	$l \rightarrow g$	$\Delta_{\text{vap}} H$
Szublimáció	$s \rightarrow g$	$\Delta_{\text{sub}} H$
Folyadékok elegyedése	tiszta anyag \rightarrow elegy	$\Delta_{\text{mix}} H$
Oldódás	oldandó anyag \rightarrow oldat	$\Delta_{\text{sol}} H$
Hidratáció (B-H)	$X^z(g) \rightarrow X^z(aq)$	$\Delta_{\text{hyd}} H$
Atomizáció	$(s, l, g) \rightarrow$ atomok(g)	$\Delta_{\text{at}} H$
Ionizáció	$X(g) \rightarrow X^+(g) + e^-(g)$	$\Delta_i H$
Elektronfelvétel (B-H)	$X(g) + e^-(g) \rightarrow X^-(g)$	$\Delta_{\text{eg}} H$
Reakció	reaktánsok \rightarrow termékek	$\Delta_r H$
Égés	vegyület(s, l, g) + $O_2(g) \rightarrow O_2(g) + H_2O(l)$	$\Delta_{\text{comb}} H$
Vegyületképződés	elemek \rightarrow vegyület	$\Delta_{\text{form}} H$
Aktiválás	reaktánsok \rightarrow aktivált komplex	ΔH^\ddagger

fizikai változások és kémiai változások

5

Fizikai változások entalpiái

- A termodinamikában a **fázis** az anyag csak fizikai tulajdonságaiban különböző állapota: g, l, s .
- Szilárd fázisban egyes anyagoknak több módosulata (fázisa) is ismert [pl. *fehér, vörös P; grafit, gyémánt, fullerén C; rombos, monoklin S stb.*]
- Az ilyen fizikai változások neve **fázisátalakulás**, ill. fázisátmenet, kísérőjük (jellemzőjük) a $\Delta_{\text{trs}} H^\ominus$ standard fázisátmeneti entalpia.
- Ismert példák:
 - olvasás \rightleftharpoons fagyás
 - párolgás \rightleftharpoons kondenzálás
 - szublimáció \rightleftharpoons kondenzálás
 - fázisátmenet (rombos \rightleftharpoons monoklin S)

6

Fizikai változások entalpiái

A fázisátalakulás hőmérsékletéhez tartozó standard olvadási és párolgási entalpiák:

	T_f/K	$\Delta_{fus}H^\ominus/(kJ\ mol^{-1})$	T_b/K	$\Delta_{vap}H^\ominus/(kJ\ mol^{-1})$
He	3,5	0,02	4,2	0,084
Ar	84	1,2	87	6,5
C_6H_6	279	10,6	353	31
H_2O	273	6,0	373	40,7

- Mind pozitív érték, mert az olvadás és párolgás endoterm!
- Viszont faváskor és kondenzálkor hő szabadul fel (exoterm), ezért erre a két folyamatra $|\Delta_{trs}H^\ominus|$ az előzőkkel azonos, csak előjelük negatív.
- [Az értékek viszonya molekuláris szemléletben értelmezhető.]

7

III. Hess-tétel (különböző megfogalmazásokban)

- A reakcióhő csak a kezdeti- és végállapottól függ, de független a köztes úttól, annak közbülső állomásaitól. [A reakcióhő, azaz az entalpia állapotfüggvény. Nyilván több ilyen köztes út is van.]
- Az eredő (bruttó) reakció standardentalpiája bármely olyan egyedi reakciók standardentalpiájának összege, amelyekre a bruttó reakció felosztható.
- Egy körfolyamat bruttó entalpiaváltozása = 0. [Ez az I. főtételnek (az energiamegmaradásnak) az érvényesülése a termokémiában. Ennek alapján egy (kísérletesen nem megvalósítható) részlepcsés $\Delta_r H^\ominus$ -ja kiszámítható. Ezt alkalmazzuk majd a Born-Haber-körfolyamatban is.]

8

IV. Reakcióentalpia számítása képződési entalpia, ill. égéshő értékekből.

- A $\Delta_r H^\ominus$ reakcióentalpia meghatározásának közvetlen módja a **kalorimetriás mérés**. Ez gyors folyamatoknál egyszerű, lassú folyamatoknál körülményes.
 - $H_2 + Cl_2 = 2HCl$ egyszerű ☺
 - $C_3H_8 + H_2 = C_3H_8$ nehézkes ☹
- A $\Delta_r H^\ominus$ reakcióentalpia pontosan és kényelmesen számítható a reaktánsok és termékek $\Delta_{form}H^\ominus$ képződési entalpiáiból (**képződéshő**iből).
 - [Sem a C_3H_8 , sem a C_3H_8 képződéshője nem mérhető közvetlenül.]
- A $\Delta_{form}H^\ominus$ képződési entalpiák ritkán mérhetők jól, viszont a Hess-tétel alkalmazásával számíthatók a jól mérhető $\Delta_{comb}H^\ominus$ égési entalpiákból (**égéshő**kből).
 - $C_3H_8(g) + 4,5 O_2(g) \rightarrow 3 CO_2(g) + 3 H_2O(l)$ égéshője és a
 - $C_3H_8(g) + 5 O_2(g) \rightarrow 3 CO_2(g) + 4 H_2O(l)$ égéshője is jól mérhető.

IV. Reakcióentalpia számítása képződési entalpia, ill. égéshő értékekből.

A standard reakcióentalpia számítása standard képződési entalpia értékekből.

- Az I. főtétel alkalmazásával: minden reakció standard entalpiája a termékek és a reaktánsok képződési standard entalpiájának különbsége:
 - $\Delta_r H^\ominus = \sum_{\text{termékek}} \nu(\Delta_{form}H^\ominus) - \sum_{\text{reaktánsok}} \nu(\Delta_{form}H^\ominus)$
- „Elegánsabb”, de „burkoltabb” írásmódban:
 - $\Delta_r H^\ominus = \sum \nu_j(\Delta_{form}H^\ominus(j))$
 - Ekkor a sztöchiometriai számoknak (ν_j) előjele van és ezek figyelembevételével összegzünk.

10

IV. Reakcióentalpia számítása képződési entalpia, ill. égéshő értékekből.

Példa a standard reakcióentalpia számítására standard képződéshőkből:

- A $2\text{HN}_3(l) + 2\text{NO}(g) \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2(l) + 4\text{N}_2(g)$ reakció standard reakcióentalpiájának számítása:

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\ominus &= \\ &= [1 \cdot \Delta_{form}H^\ominus(\text{H}_2\text{O}_2, l) + 4 \cdot \Delta_{form}H^\ominus(\text{N}_2, g)] - [2 \cdot \Delta_{form}H^\ominus(\text{HN}_3, l) + 2 \cdot \Delta_{form}H^\ominus(\text{NO}, g)] = \\ &= [1 \cdot 188 \text{ kJ mol}^{-1} + 4 \cdot 0 \text{ kJ mol}^{-1}] - [2 \cdot 264 \text{ kJ mol}^{-1} + 2 \cdot 90 \text{ kJ mol}^{-1}] = \\ &= -892 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

11

IV. Reakcióentalpia számítása képződési entalpia, ill. égéshő értékekből.

Standard reakcióentalpia számítása standard égéshőkből:

- Az előző számítási elv égéshőkre is alapozható.
 - $\Delta_r H^\ominus = \sum_{\text{reaktánsok}} \nu(\Delta_{comb}H^\ominus) - \sum_{\text{termékek}} \nu(\Delta_{comb}H^\ominus)$
 - $\Delta_r H^\ominus = \sum \nu_j(\Delta_{comb}H^\ominus(j))$

12

IV. Reakcióentalpia számítása képződési entalpia, ill. égéshő értékekből.

Példa a standard reakcióentalpia számítására standard égéshőkből:

- Mennyi a $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8$ reakció $\Delta_r H^\theta$ -je?
- Kaloriméterben elégethető mindhárom anyag:
 - $\text{C}_3\text{H}_6 + 4,5 \text{ O}_2 \rightarrow 3 \text{ CO}_2 + 3 \text{ H}_2\text{O}$ $\Delta_{\text{comb}} H^\theta(\text{C}_3\text{H}_6) = -2058 \text{ kJ mol}^{-1}$
 - $\text{H}_2 + 0,5 \text{ O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ $\Delta_{\text{comb}} H^\theta(\text{H}_2) = -286 \text{ kJ mol}^{-1}$
 - $\text{C}_3\text{H}_8 + 5 \text{ O}_2 \rightarrow 3 \text{ CO}_2 + 4 \text{ H}_2\text{O}$ $\Delta_{\text{comb}} H^\theta(\text{C}_3\text{H}_8) = -2220 \text{ kJ mol}^{-1}$
- A hidrogénezés reakcióhője (standard reakcióentalpiája):

$$\Delta_r H^\theta = \{ \Delta_{\text{comb}} H^\theta(\text{C}_3\text{H}_6, \text{g}) + \Delta_{\text{comb}} H^\theta(\text{H}_2, \text{g}) \} - \{ \Delta_{\text{comb}} H^\theta(\text{C}_3\text{H}_8, \text{g}) \} =$$

$$= \{ -2058 \text{ kJ mol}^{-1} + (-286 \text{ kJ mol}^{-1}) \} - \{ -2220 \text{ kJ mol}^{-1} \} =$$

$$= -124 \text{ kJ mol}^{-1}$$

13

IV. Reakcióentalpia számítása képződési entalpia, ill. égéshő értékekből.

Példa a standard reakcióentalpia számítására standard égéshőkből:

- Mennyi a $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8$ reakció $\Delta_r H^\theta$ -je?
- Kaloriméterben elégethető mindhárom anyag:
 - $\text{C}_3\text{H}_6 + 4,5 \text{ O}_2 \rightarrow 3 \text{ CO}_2 + 3 \text{ H}_2\text{O}$ $\Delta_{\text{comb}} H^\theta(\text{C}_3\text{H}_6) = -2058 \text{ kJ mol}^{-1}$
 - $\text{H}_2 + 0,5 \text{ O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ $\Delta_{\text{comb}} H^\theta(\text{H}_2) = -286 \text{ kJ mol}^{-1}$
 - $3 \text{ CO}_2 + 4 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8 + 5 \text{ O}_2$ $-\Delta_{\text{comb}} H^\theta(\text{C}_3\text{H}_8) = 2220 \text{ kJ mol}^{-1}$
- A hidrogénezés reakcióhője (standard reakcióentalpiája):

$$\Delta_r H^\theta = \{ \Delta_{\text{comb}} H^\theta(\text{C}_3\text{H}_6, \text{g}) + \Delta_{\text{comb}} H^\theta(\text{H}_2, \text{g}) \} - \{ \Delta_{\text{comb}} H^\theta(\text{C}_3\text{H}_8, \text{g}) \} =$$

$$= \{ -2058 \text{ kJ mol}^{-1} + (-286 \text{ kJ mol}^{-1}) \} - \{ -2220 \text{ kJ mol}^{-1} \} =$$

$$= -124 \text{ kJ mol}^{-1}$$

14

IV. Képződéshő számítása égéshő értékekből.

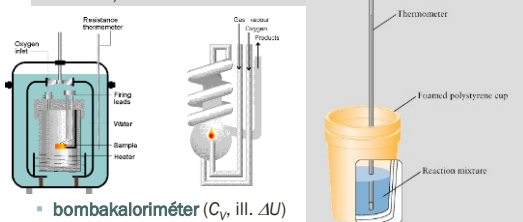
- Az oxidáció – a (legtöbb szerves) anyag elégetése nagy (nyomású) oxigénfeleslegben (kaloriméter-bombában) – teljes és gyors folyamat, ezért a $\Delta_r H^\theta$ képződéshő számításának alapja célszerűen a jól mérhető $\Delta_{\text{comb}} H^\theta$ égéshő meghatározása.
- Mennyi a metán képződéshője?
 - $\text{C} + 2 \text{ H}_2 \rightarrow \text{CH}_4$ folyamat meg sem valósítható!
 - Kaloriméterben elégethető a C, a H_2 és a CH_4 is:
 - $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ $\Delta_{\text{comb}} H^\theta(\text{C}, \text{s})$
 - $2 \text{ H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ H}_2\text{O}$ $\Delta_{\text{comb}} H^\theta(\text{H}_2, \text{g})$
 - $\text{CH}_4 + 2 \text{ O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$ $\Delta_{\text{comb}} H^\theta(\text{CH}_4, \text{g})$

IV. Képződéshő számítása égéshő értékekből.

- Az oxidáció – a (legtöbb szerves) anyag elégetése nagy (nyomású) oxigénfeleslegben (kaloriméter-bombában) – teljes és gyors folyamat, ezért a $\Delta_r H^\theta$ képződéshő számításának alapja célszerűen a jól mérhető $\Delta_{\text{comb}} H^\theta$ égéshő meghatározása.
- Mennyi a metán képződéshője?
 - $\text{C} + 2 \text{ H}_2 \rightarrow \text{CH}_4$ folyamat meg sem valósítható!
 - Kaloriméterben elégethető a C, a H_2 és a CH_4 is:
 - $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ $\Delta_{\text{comb}} H^\theta(\text{C}, \text{s})$
 - $2 \text{ H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ H}_2\text{O}$ $\Delta_{\text{comb}} H^\theta(\text{H}_2, \text{g})$
 - $\text{CO}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{ O}_2$ $-\Delta_{\text{comb}} H^\theta(\text{CH}_4, \text{g})$

V. A reakcióhő kísérleti meghatározása, kalorimetria.

- egyszerű kaloriméter (pl. hígítási vagy semlegesítési hő mérése)



- bombakaloriméter (C_V , ill. ΔU)
- lángkaloriméter (C_p , ill. ΔH)

- Az égéshő technikai és élettani jelentősége.

17

VI. Hőkapacitás, moláris hőkapacitás és fajtái.

- Ezek korábban már részletesen előkerültek (múlt heti előadás):
- Az állandó térfogaton vagy állandó nyomáson vett hőkapacitás „változatai”:
 - C_V, C_p : hőkapacitás (tetszőleges n -re); extenzív; J K^{-1}
 - $C_{V,m}, C_{p,m}$: moláris hőkapacitás (1 mol-ra); intenzív; $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
 - c_V, c_p : fajlagos hőkapacitás (fajhő) (1 kg-ra); intenzív; $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

18

VI. Hőkapacitás, moláris hőkapacitás és fajtái.

- Ezek korábban már részben előkerültek (múlt heti előadás):
- A hőkapacitás molekuláris értelmezése:
 - egyatomos gázokra: $C_{v,m} = 3/2 R = [12,47 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$
 - kétagatomos molekulákra: $C_{v,m} = 5/2 R = [20,785 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$
 - nemlineáris sokatomos molekulákra: $C_{v,m} = 3R = [24,94 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$

<https://www.youtube.com/watch?v=OxhtszEjNNO>

VII. A reakcióentalpiák hőmérséklet-függése: Kirchhoff-tétel.

Moláris hőkapacitás-értékek használata reakcióentalpiák számításában.

- A $\Delta_r H^\theta$ értékek függenek T -től, és ennek ismerete fontos.
- A meghatározás lehetséges módjai:
 - a $\Delta_r H^\theta$ értékek közvetlen mérése több T -n,
 - a vegyületek H_m entalpiájának T -függéséből (azaz $C_{p,m}$ -ből):
 - $C_p = (\partial H / \partial T)_p$. Ebből $dH = \int C_p dT$. (múlt heti)
 - $C_{p,m} = (\partial H_m / \partial T)_p$. Ebből $dH_m = \int C_{p,m} dT$.
- Ha ismerjük az entalpiát valamely T_1 hőmérsékleten, akkor $H(T_1)$ -ből határozott integrálással megkapjuk a $H(T_2)$ -t [feltéve, hogy nincs fázisátalakulás T_1 és T_2 között].

20

VII. A reakcióentalpiák hőmérséklet-függése: Kirchhoff-tétel.

- Ezek korábban már előkerültek (múlt heti):
- A C_p hőkapacitás ismeretében számítható egy adott rendszer H entalpiája egy újabb hőmérsékleten:

$$H(T_2) = H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

- A gyakorlatban ennél fontosabb egy folyamat (egy kémiai reakció) $\Delta_r H$ entalpiaváltozásának változása a hőmérséklettel. Ez a változásban részt vevő anyagok hőkapacitásának felhasználásával, azok előjellel vett (algebrai) összegéből számítható:

$$\Delta_r H(T_2) = \Delta_r H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_{p,m} dT$$

- A termokémiában ez a **Kirchhoff-tétel**.

21

VII. A reakcióentalpiák hőmérséklet-függése: Kirchhoff-tétel.

- $n = 1$ mol-ra:
- A $C_{p,m}$ hőkapacitás ismeretében számítható egy adott rendszer H_m entalpiája egy újabb hőmérsékleten:

$$H_m(T_2) = H_m(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m} dT$$

- A gyakorlatban ennél fontosabb egy folyamat (egy kémiai reakció) $\Delta_r H$ entalpiaváltozásának változása a hőmérséklettel. Ez a változásban részt vevő anyagok hőkapacitásának felhasználásával, azok előjellel vett (algebrai) összegéből számítható:

$$\Delta_r H(T_2) = \Delta_r H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_{p,m} dT$$

- A termokémiában ez a **Kirchhoff-tétel**.

22

VII. A reakcióentalpiák hőmérséklet-függése: Kirchhoff-tétel.

- A határozott integrálás:

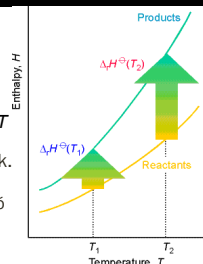
$$H_m(T_2) = H_m(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m} dT$$

- Ezt valamennyi anyagra összegezzük. Ez a (termodinamikai) **Kirchhoff-tétel**: A standard reakcióentalpia T_2 -n számítható $\Delta_r H^\theta(T_1)$ -ből és a reakciókomponensek moláris hőkapacitásának hőmérséklet-függéséből:

$$\Delta_r H(T_2) = \Delta_r H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_{p,m} dT$$

$$\Delta_r C_{p,m} = \sum_{\text{termékek}} \nu(C_{p,m}) - \sum_{\text{reaktánsok}} \nu(C_{p,m})$$

23

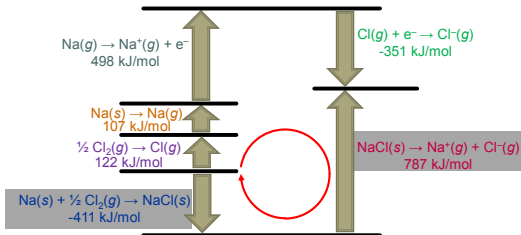


VIII. A Born–Haber-körfolyamat.

- Az I. **főtétel gyakorlati alkalmazása** kristályok $\Delta_{\text{lat}} H^\theta$ rácsentalpiájának (rácsenergiájának) vagy $\Delta_{\text{hyd}} H^\theta$ hidratációs entalpiájának meghatározására, esetleg $\Delta_{\text{ea}} H^\theta$ elektronaffinitások kiszámítására – a körfolyamat többi részlépésének kísérletesen megmért termodinamikai adataiból.
- A körfolyamatban a bruttó entalpiaváltozás = 0!
- $\frac{1}{2} \Delta_{\text{diss}} H^\theta(\text{Cl}_2) + \Delta_{\text{sub}} H^\theta(\text{Na}) + \Delta_f H^\theta(\text{Na}) + \Delta_{\text{ea}} H^\theta(\text{Cl}) + \Delta_{\text{hyd}} H^\theta(\text{NaCl}) - \Delta_f H^\theta(\text{NaCl, aq}) = 0$
- $\frac{1}{2} \Delta_{\text{diss}} H^\theta(\text{Cl}_2) + \Delta_{\text{sub}} H^\theta(\text{Na}) + \Delta_f H^\theta(\text{Na}) + \Delta_{\text{ea}} H^\theta(\text{Cl}) - \Delta_{\text{lat}} H^\theta(\text{NaCl}) - \Delta_f H^\theta(\text{NaCl, s}) = 0$

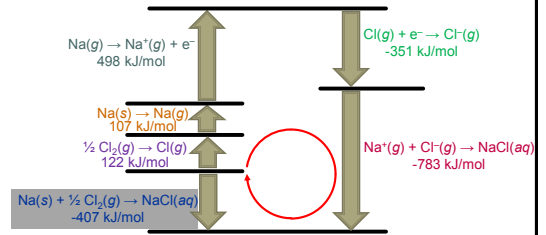
24

VIII. A Born–Haber-körfolyamat. Rácsentalpia meghatározása



$$\frac{1}{2} \Delta_{\text{diss}} H^\ominus(\text{Cl}_2) + \Delta_{\text{sub}} H^\ominus(\text{Na}) + \Delta_f H^\ominus(\text{Na}) + \Delta_{\text{ea}} H^\ominus(\text{Cl}) - \Delta_{\text{lat}} H^\ominus(\text{NaCl}) - \Delta_f H^\ominus(\text{NaCl, s}) = 0$$

VIII. A Born–Haber-körfolyamat. Hidratációs entalpia meghatározása



$$\frac{1}{2} \Delta_{\text{diss}} H^\ominus(\text{Cl}_2) + \Delta_{\text{sub}} H^\ominus(\text{Na}) + \Delta_f H^\ominus(\text{Na}) + \Delta_{\text{ea}} H^\ominus(\text{Cl}) + \Delta_{\text{hyd}} H^\ominus(\text{NaCl}) - \Delta_f H^\ominus(\text{NaCl, aq}) = 0$$

Rövid összefoglalás:

- A termokémia a kémiai reakciókat kísérő hőváltozásokat (hőeffektusokat) méri, elemzi és használja.
- A Hess-tétel az I. főtétel konkretizálása az állandó nyomású folyamatok entalpiaváltozásaira.
- Minden anyagnak van meghatározott H entalpiája (ami állapotfüggvény, abszolút értéke nem ismert).
- A számításokhoz szükséges megállapodások:
 - a standard állapot fogalma: 1 bar és adott T ;
 - az elemek képződési entalpiája: $H_m^\ominus = 0$;
 - a vegyületek H_m^\ominus entalpiája: elemeikből történő képződésük reakcióentalpiája = $\Delta_{\text{form}} H^\ominus$.

27

Entalpiák és entalpiaváltozások:

- Ha egy (bonyolult) vegyület elemeiből közvetlenül nem szintetizálható, akkor a $\Delta_{\text{form}} H$ érték, azaz a vegyület (képződési) entalpiája a Hess-tétellel az elemek és a vegyület jól mérhető $\Delta_{\text{comb}} H$ égéshőiből kiszámítható.
- A fizikai változásokat és a kémiai reakciókat kísérő $\Delta_r H$ entalpiaváltozás vagy
 - a reakciót lejártszatva közvetlenül kimérhető, vagy
 - a reakciópartnerek H_m^\ominus standard moláris entalpiáiból, vagy $\Delta_{\text{form}} H^\ominus$ képződési, vagy $\Delta_{\text{comb}} H^\ominus$ égési entalpiáiból számítható: $\Delta_r H^\ominus = \sum_{\text{termékek}} \nu H_m^\ominus - \sum_{\text{reaktánsok}} \nu H_m^\ominus$

$$\Delta_r H^\ominus = \sum_{\text{termékek}} \nu (\Delta_{\text{form}} H^\ominus) - \sum_{\text{reaktánsok}} \nu (\Delta_{\text{form}} H^\ominus) = \sum_{\text{reaktánsok}} \nu (\Delta_{\text{comb}} H^\ominus) - \sum_{\text{termékek}} \nu (\Delta_{\text{comb}} H^\ominus)$$

28

Az entalpiák és az entalpiaváltozások T -függése:

- Mind az egyes anyagok entalpiája, mind a reakciókra jellemző reakcióentalpia függ a hőmérséklettől.
- Valamely anyag entalpiájának hőmérsékletfüggése a moláris hőkapacitás: $(\partial H_m / \partial T)_p = C_{p,m}$.
- Ez konkretizálva egy adott hőmérsékletpárra:

$$H_m(T_2) = H_m(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m} dT$$
- „Sajnos” a C_p is függ a hőmérséklettől: $C_{p,m} = a + bT + cT^2$
 - Ezt a T -függést ki kell mérni, de $C_{p,m}$ jól mérhető.
- A reakcióhő (entalpiaváltozás) T -függését is C_p -kre alapozva kapjuk:

$$\Delta_r H(T_2) = \Delta_r H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_{p,m} dT$$

29

A termodinamikai adatok meghatározásának legfontosabb, jól mérhető kísérleti módszerei:

- C_p , C_V fajlagos hőkapacitások (fajhők), $C_{p,m}$, $C_{V,m}$ moláris hőkapacitások és más termodinamikai jellemzők (π_T , α , μ , κ_T) mérése,*
- égéshők mérése bomba- és gázkaloriméterekben,
- egyensúlyok, egyensúlyi állandó meghatározása (koncentrációk sokféle mérésével)* [I. később],
- galvánelemek cellapotenciáljának (elektromotoros erejének) mérése* [I. később].

A *-gal jelölt eljárásokkal a termodinamikai adatok hőmérsékletfüggése is jól és pontosan mérhető.

30