

Általános kémia

Termokémia
Kémiai termodinamika

Debreceni Egyetem ÁOK
Orvosi Vegytani Intézet
www.medchem.unideb.hu

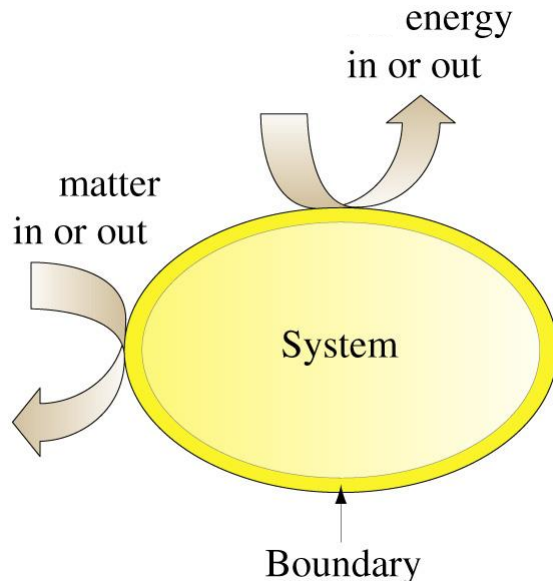
Termokémia

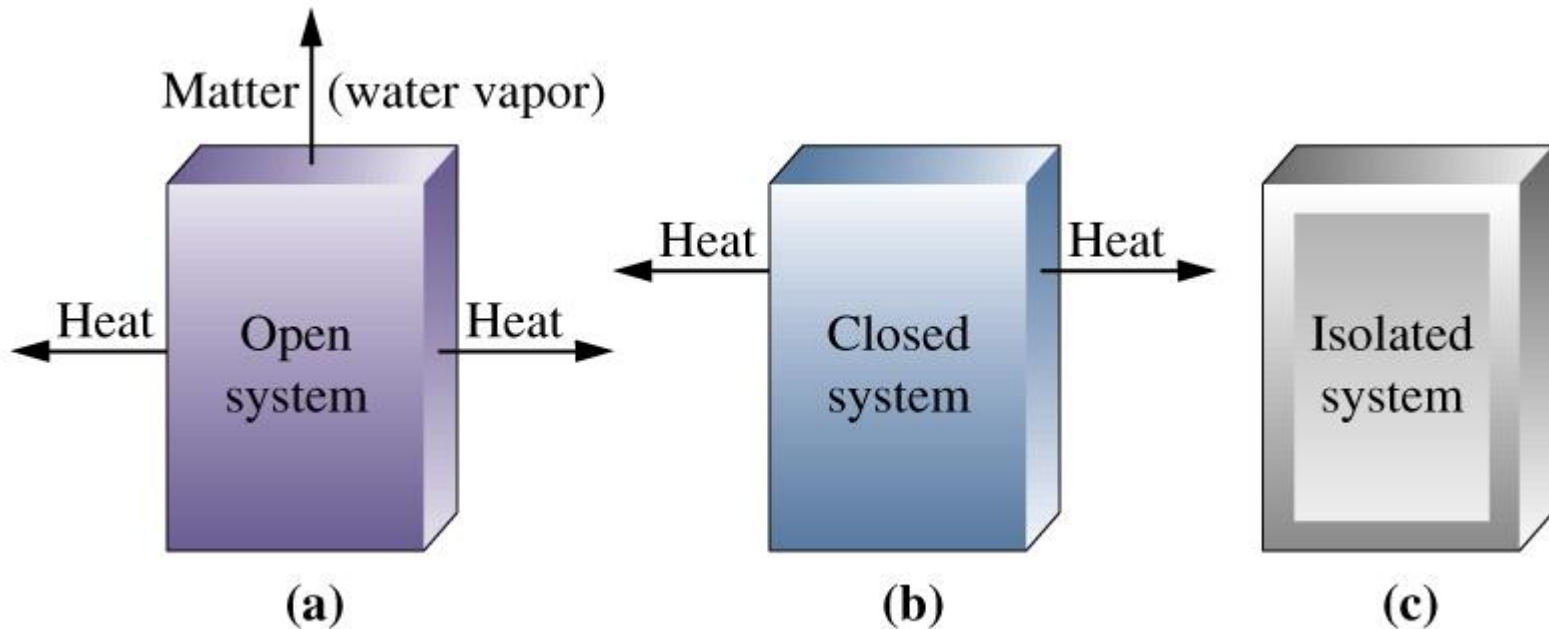
- **A kémiai átalakulásokat kísérő energiaváltozásokkal foglalkozik.**
- **A termodinamika egyik részterülete.**
- **A termodinamika az energiaváltozásokon túlmenően foglalkozik a kémiai folyamatok lehetőségének, irányának és egyensúlyának kérdéseivel is.**

Néhány alapfogalom

Rendszeren az egymással kölcsönhatásban lévő anyagokat értjük, s ezért környezetüktől valamilyen módon elkülönítjük.

Minden egyebet, ami nem tartozik a rendszerhez, **környezetnek** nevezzük.





Nyitott rendszer
és környezete
között anyag és
energia átmenete
egyaránt
lehetséges.

Zárt rendszer a
környezetével csak
energiakicserélő-
désben van, anyag-
kicserélődés nincs.

Elszigetelt
rendszer a
környezetével
semmiféle
kölsönhatásban
nincs.

A kémiai rendszer és az energia

- **Minden rendszer tartalmaz energiát.**

Termodinamikában elsősorban a **hőenergiát és a **munkavégzést**, valamint ezek viszonyát vizsgáljuk.**

Hőenergia - hőmennyiség (Q)

- A hőenergia kicserélődése a rendszer és környezete közötti hőmérséklet-különbségen alapszik.
- A hőenergia megváltoztatja a rendszer hőmérsékletét, de ennél többet is tehet.
- A hőenergia például halmazállapot-változáshoz vezethet.

A hőmennyiség **SI egysége** a **Joule** (mivel energia).

Régebbi egysége a kalória, ami 1 g víz hőmérsékletének 1°C -kal történő emeléséhez szükséges. **1cal = 4,184 J**.

Az energiamegmaradás törvénye

- Amikor a rendszer és környezete között hőcsere (Q) van, akkor:

Q pozitív, ha a környezetből veszi fel a rendszer;

Q negatív, ha a rendszer a környezetnek adja át.

- Ha nincs fázisátalakulás, akkor hőmennyiség változására igaz:

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

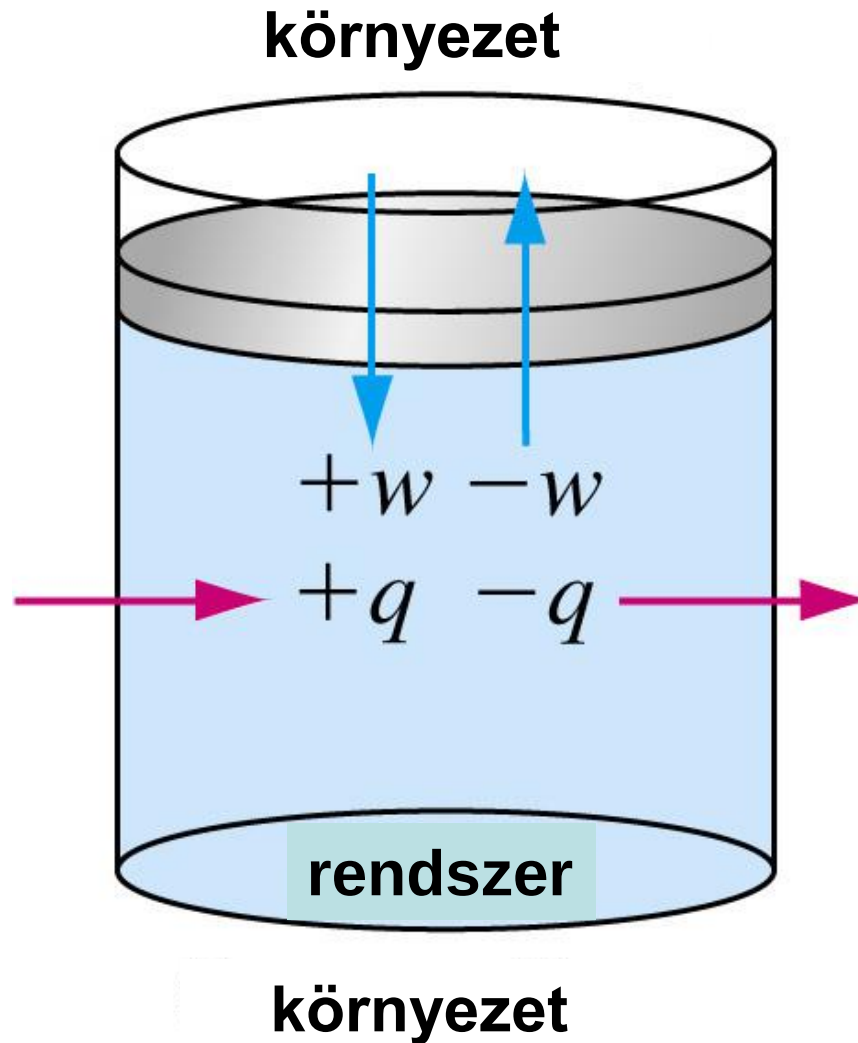
Munka (W)

- A kémiai reakciókat gyakran munkavégzés kíséri. A térfogati munka a legjelentősebb, mivel a reakciók gyakran gázfejlődéssel vagy halmazállapot-változással járnak.
- A munka és a hő az energia két lehetséges formája, ezért hasonló megállapításokat tehetünk:

W pozitív, ha a környezetből veszi fel a rendszer;

W negatív, ha a rendszer a környezetnek adja át.

A Q és W előjel-konvenciója

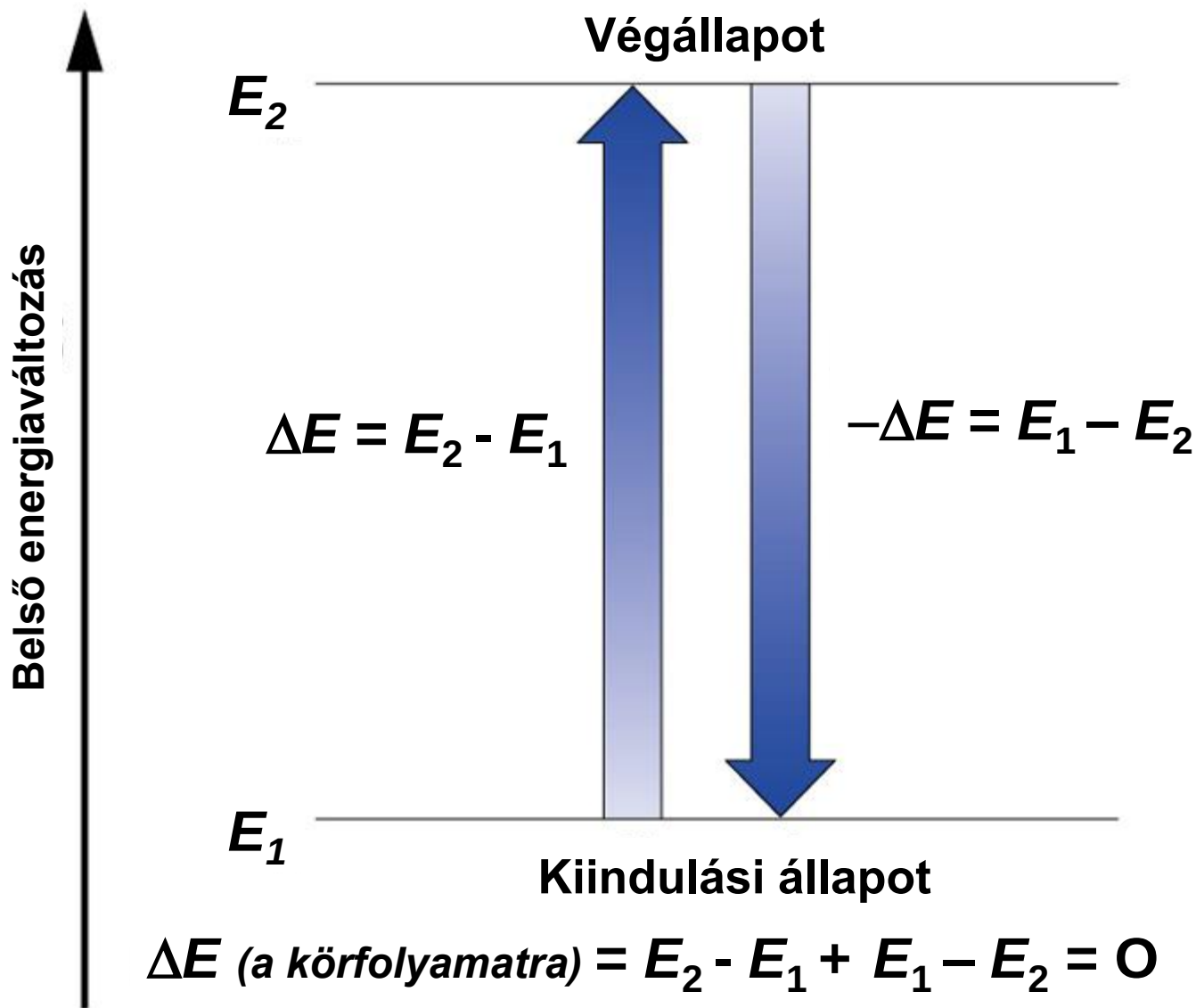


A termodinamika I. főtétele

- Meghatároztuk a rendszer munkavégző képességét és hőenergiáját.
- Zárt rendszer környezetével folyamatos energia-kicserélődésben van (Q és W).
- A rendszer teljes energiakészletét belső energiának (E) nevezzük. Csak ennek változását tudjuk mérni vagy számítani:

$$\Delta E = E_{\text{végállapot}} + E_{\text{kezdeti állapot}}$$

$$\Delta E = Q + W$$



Mi a belső energia?

- A rendszert alkotó molekulák mozgása (pl.transzláció, rotáció és vibráció)

- Ideális gázokra a transzlációs energia (kinetikus energia):

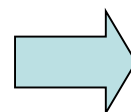
$$E = \frac{3RT}{2}$$



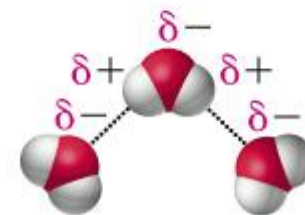
Translational



Rotational



Vibrational



Electrostatic
(Intermolecular attractions)

Mikor pedig megvénhedt és megöregedett Dávid király, bár leplekkel takargatták be, mégsem bírt felmelegedni. És mondanak néki az ő szolgái: Keressenek az én uramnak, a királynak egy szűz leányt, a ki a király körül legyen, és őt ápolja, aludjék karjai között, és melegítse fel az én uramat, a királyt.

Keresének annakokáért egy szép leányt Izráelnek minden határiban; és találák a Súnem városából való Abiságot, a kit el is hozának a királyhoz. És a leány igen szép volt, és a királyt ápolta és szolgált néki.

Királyok Első Könyve, 1.1.-1.3

A termodinamika I. főtétele

$$\Delta E = Q + W$$

(Kémiai folyamatokban a hőváltozás azonos a reakcióhővel.)

Állandó nyomáson:

$$\Delta E = Q + W = Q - P\Delta V$$

Ha nincs térfogati munka $\Delta V = 0$, ezért $\Delta E = Q$

Az **entalpia**: $H = E + PV$ vagy $\Delta H = \Delta E + P\Delta V$

Állandó nyomáson

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V \quad \text{vagy}$$

$$\Delta H = Q$$

A reakcióhő az entalpiaváltozással egyenlő.

Az entalpia és a halmazállapot-változások

- A halmazállapot-változásokat energiaváltozás kíséri.
- Ezeket az entalpiaváltozásokat pl. olvadáshőnek vagy párolgáshőnek nevezzük:



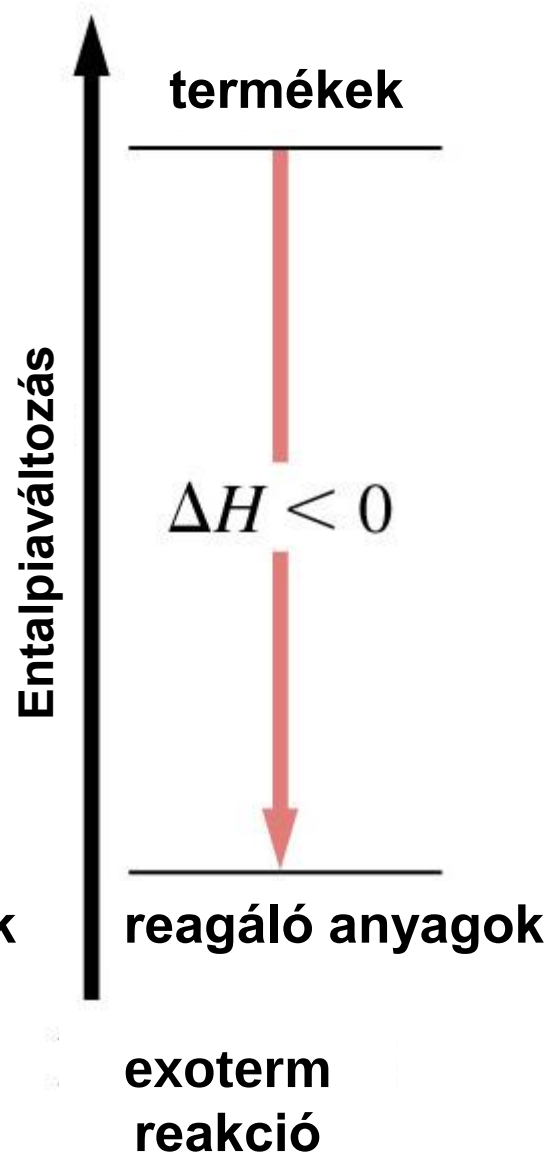
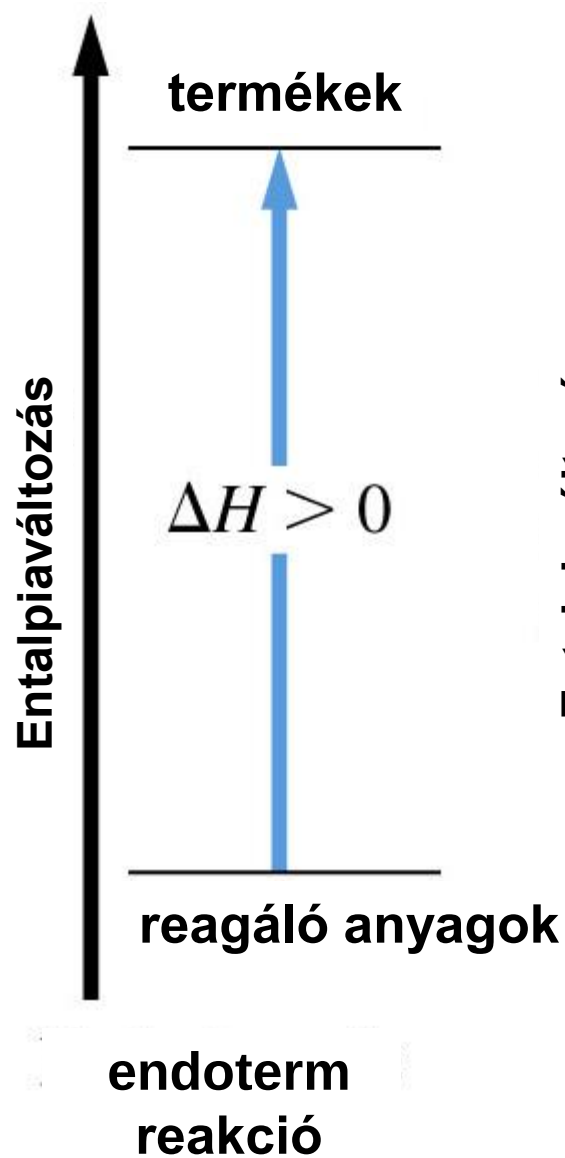
Entalpia – termokémia

- Termokémia a kémiai folyamatokat kísérő hőenergia változásokkal foglalkozik.
- A termokémiai egyenletekben feltüntetjük a reakcióhőt is, továbbá az anyagok halmazállapotát.



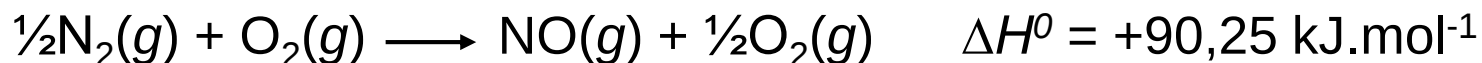
A reakció exoterm.

Standardállapot: $P = 0,1 \text{ MPa}$ és $T = 298\text{K}$.



Hess tétele

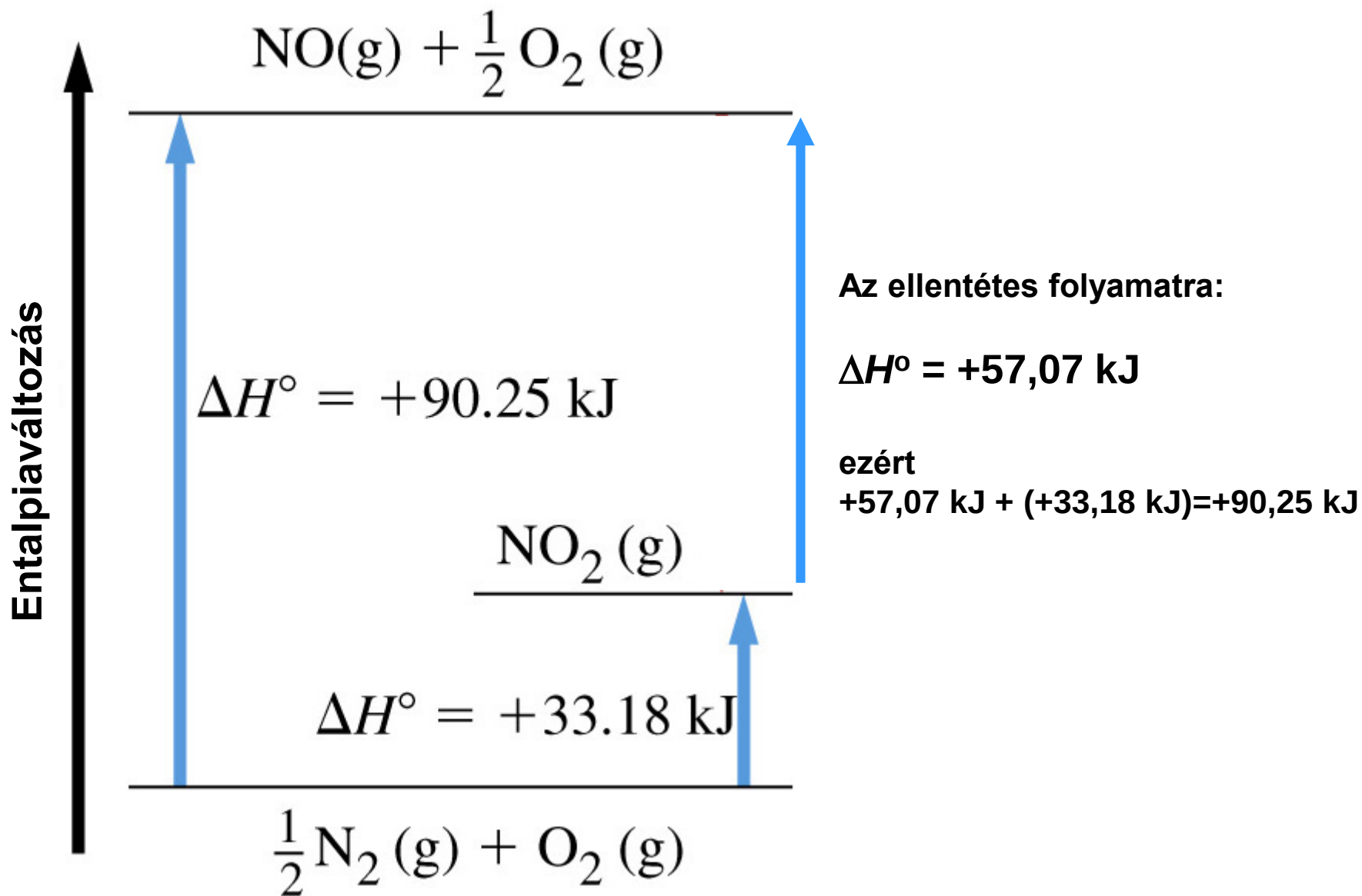
1. Az entalpiaváltozás arányos az anyagmennyiséggel.
2. Előjele megváltozik, ha a folyamat iránya megváltozik.
3. Ha egy folyamat több lépésben játszódik le, akkor a folyamat entalpiaváltozása az egyes lépések entalpiaváltozásának az összege.



A fenti reakció két lépésben játszódik le:



Hess's Law



Standard képződési entalpia

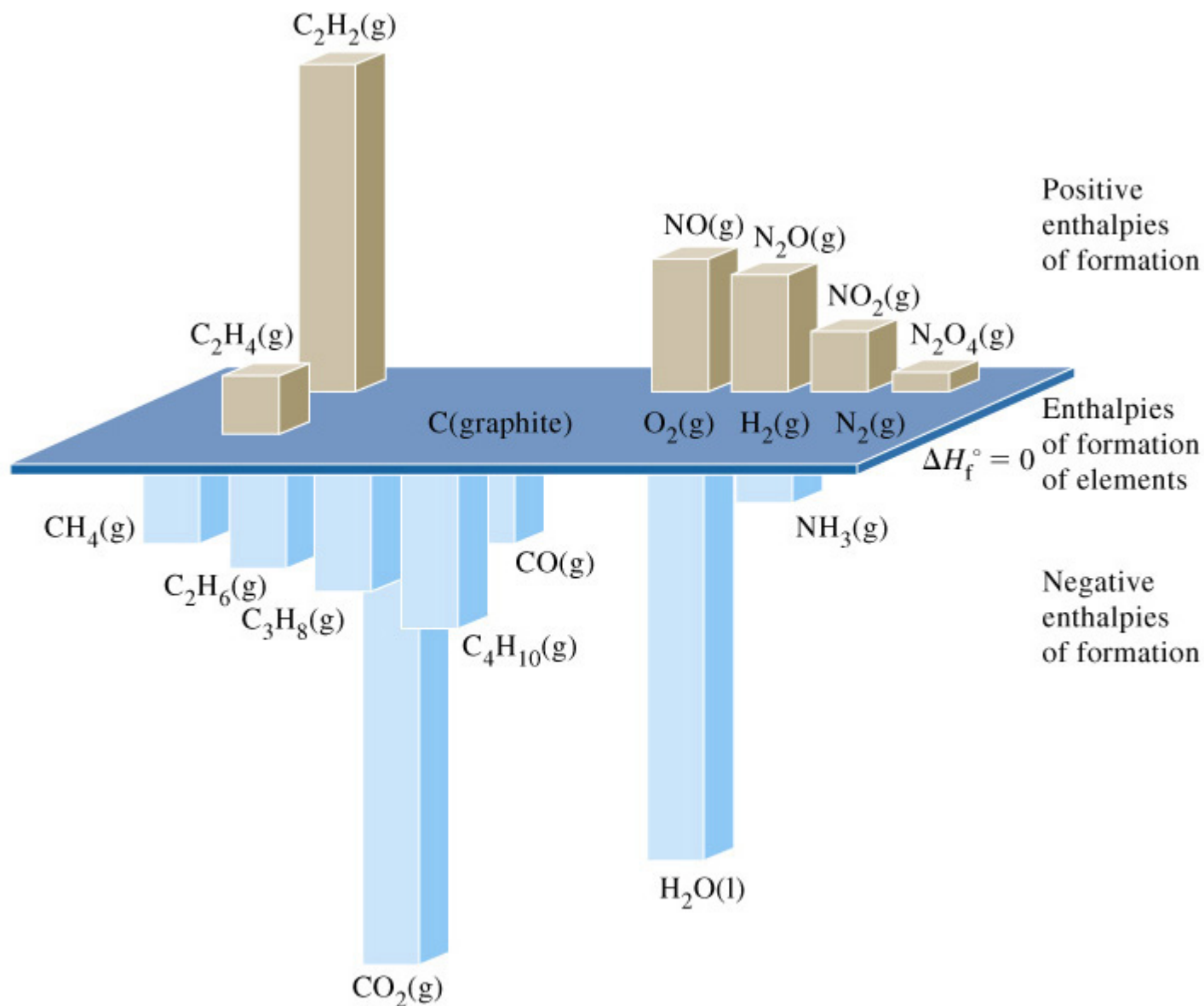
- A reakció entalpiaváltozását a termékek és a reaktánsok entalpiaváltozásának különbségéből számítjuk.
- A belső energiához hasonlóan az entalpiának sem ismerjük abszolút értékét.
- Ezért vezetjük be a standard állapotot
($P = 0,1 \text{ MPa}$ és $T = 298 \text{ K}$).

A standard állapotú elemek képződési entalpiája nulla.

Pl. $\text{O}_2(g)$, $\text{Br}_2(l)$, $\text{C}(\text{grafit})$, $\text{Na}(s) \dots = 0$.

- Az entalpiákat a standard állapotból számítjuk.
- **Standard képződési entalpia** (ΔH^0_k), olyan entalpiaváltozás, amikor valamilyen standard állapotú vegyület 1 mólja keletkezik az ugyancsak standard állapotú elemeiből.

Standard képződési entalpia (ΔH^0_k)



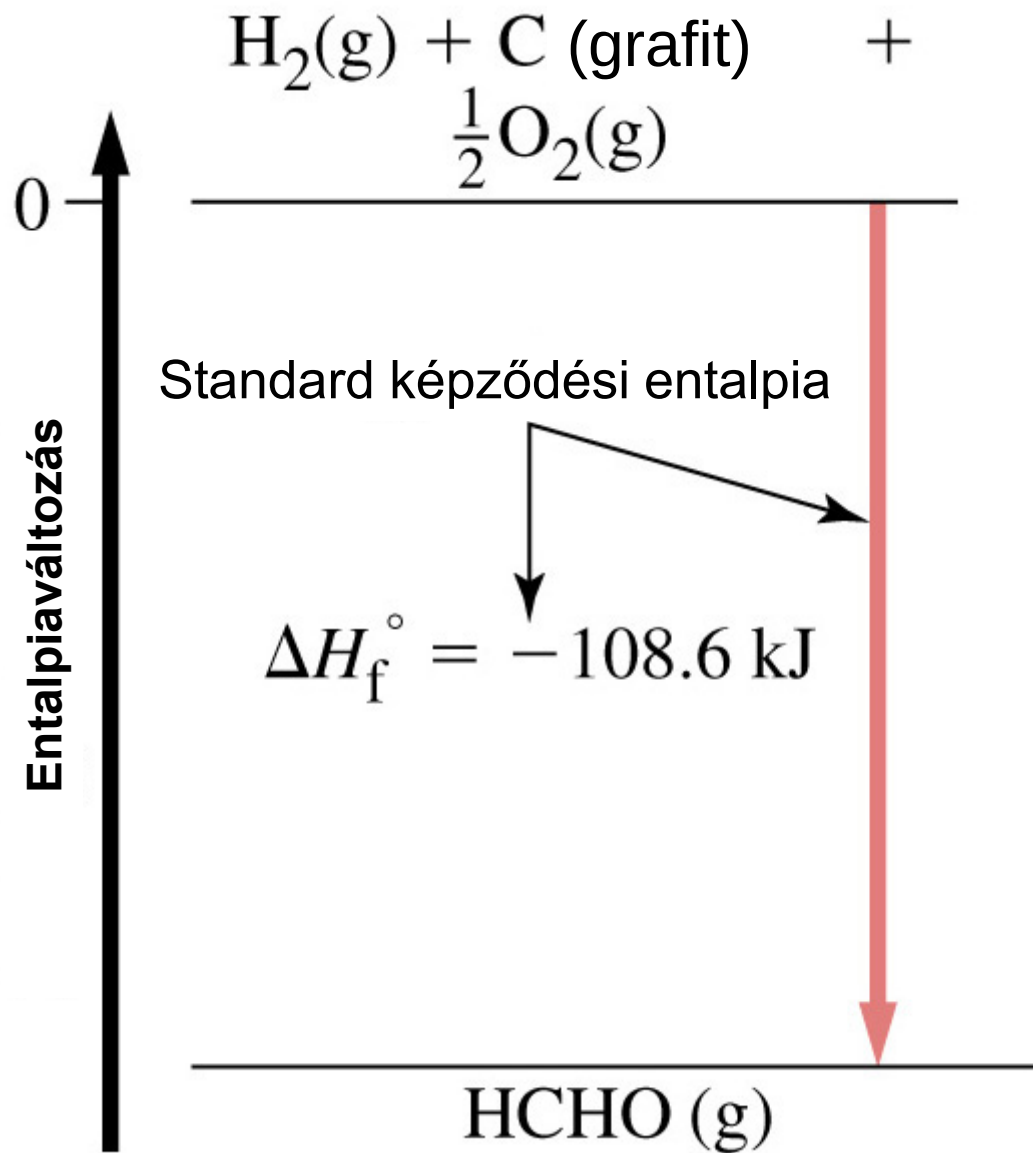


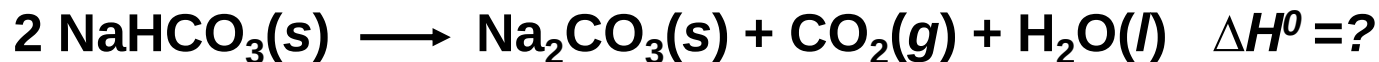
TABLE 7.2 Some Standard Enthalpies of Formation at 298 K

Substance	$\Delta H_{\text{f}, 298}^{\circ}$, kJ /mol ^a	Substance	$\Delta H_{\text{f}, 298}^{\circ}$, kJ /mol ^a
CO(g)	-110.5	HBr(g)	-36.40
CO ₂ (g)	-393.5	HI(g)	26.48
CH ₄ (g)	-74.81	H ₂ O(g)	-241.8
C ₂ H ₂ (g)	226.7	H ₂ O(l)	-285.8
C ₂ H ₄ (g)	52.26	H ₂ S(g)	-20.63
C ₂ H ₆ (g)	-84.68	NH ₃ (g)	-46.11
C ₃ H ₈ (g)	-103.8	NO(g)	90.25
C ₄ H ₁₀ (g)	-125.6	N ₂ O(g)	82.05
CH ₃ OH(l)	-238.7	NO ₂ (g)	33.18
C ₂ H ₅ OH(l)	-277.7	N ₂ O ₄ (g)	9.16
HF(g)	-271.1	SO ₂ (g)	-296.8
HCl(g)	-92.31	SO ₃ (g)	-395.7

^a Values are for reactions in which one mole of substance is formed. Most of the data have been rounded off to four significant figures.

Reakcióhő

A standard képződési entalpiákból bármely reakció standard entalpiaváltozása, **reakcióhője** meghatározható. Pl.

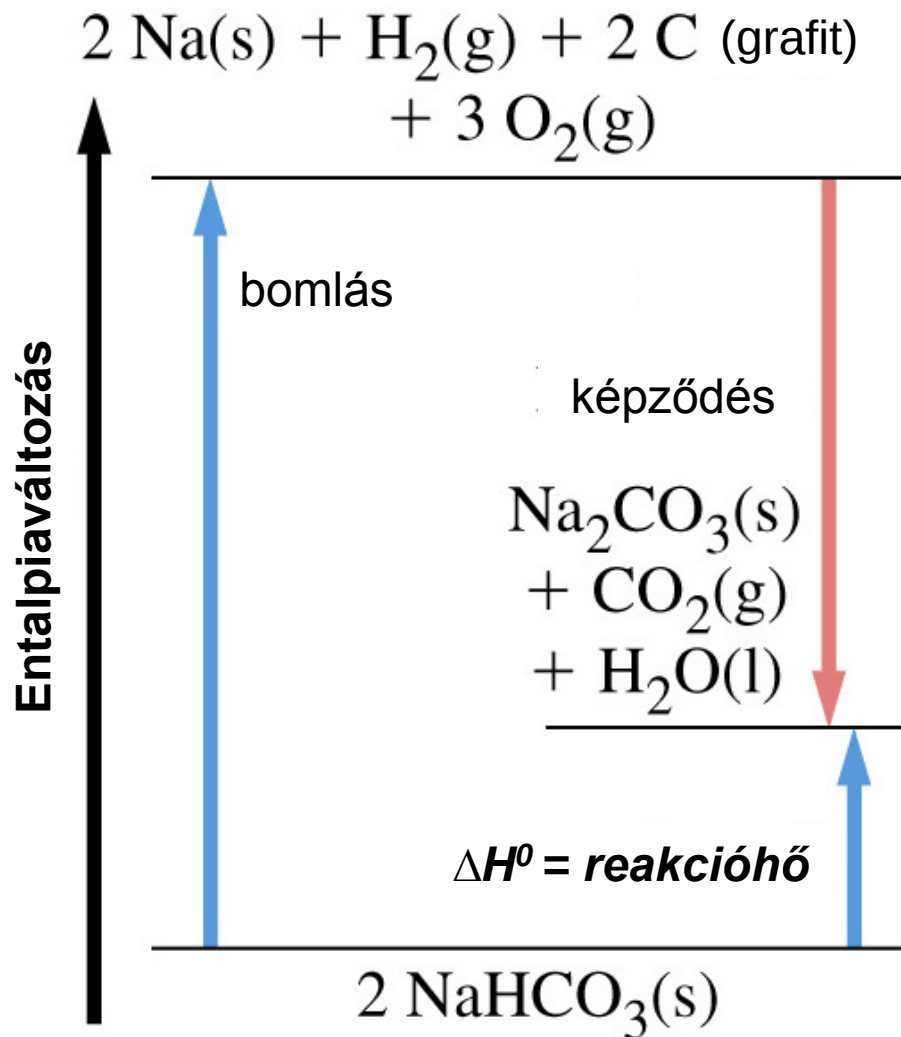


Hess tétele alapján

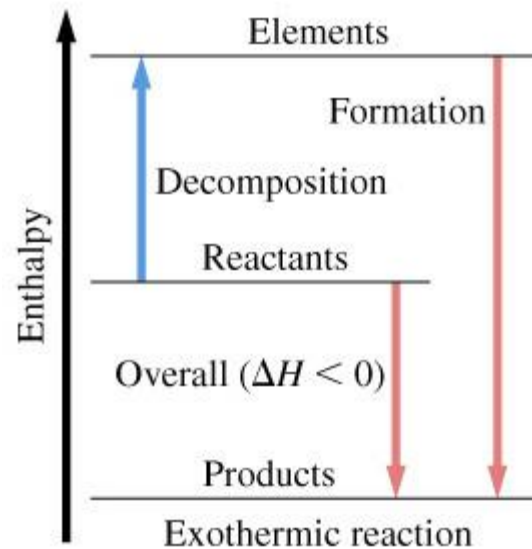
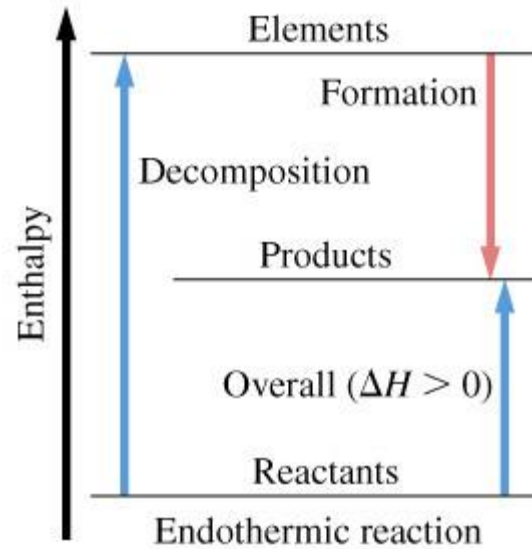
$$\Delta H^0 = \sum n_{\text{t}} \Delta H^0_{\text{k}}(\text{termékek}) - \sum n_{\text{r}} \Delta H^0_{\text{k}}(\text{reaktánsok})$$

A görög $\sum$ jelentése összegzés. Ennek megfelelően a termékek és a reaktánsok standard entalpiáit a mólarányokkal (n_{t} vagy n_{r}) együtt számítjuk.

Reakcióhő



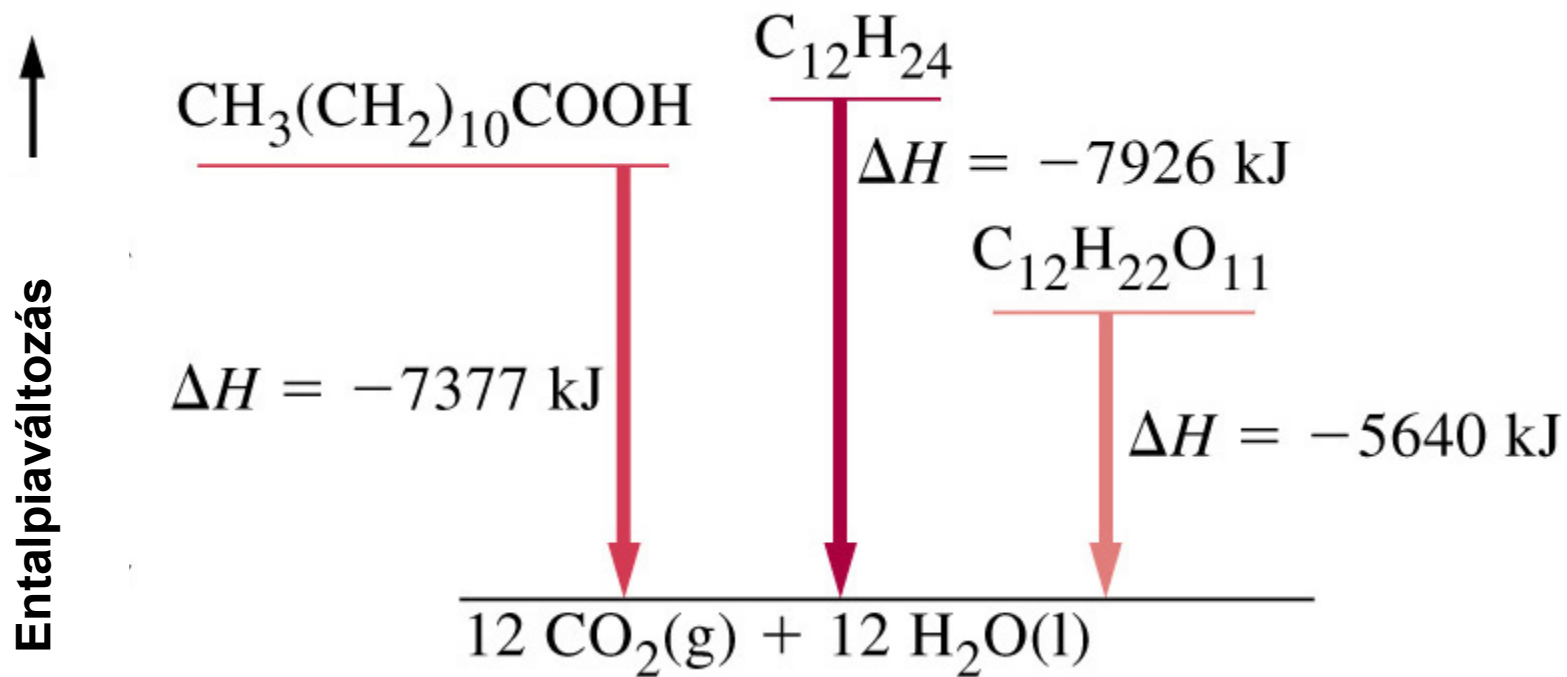
Reakcióhő



Égésző

**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



Termodinamika

Entalpia (H)

Entrópia (S)

Szabadentalpia (G)

Állapotfüggvények

ENTALPIA

ΔH

Belső energia

ENTRÓPIA

S

A rendezetlenség
mértéke

SZABADENERGIA

ΔG

A reakció
lejátszódásának mértéke

Entrópia (S)

Az entrópia a rendezetlenség mértéke.

rendezett $\longrightarrow$ kevésbé rendezett

szilárd $\longrightarrow$ *folyadék* $\longrightarrow$ *gáz*

rendezett $\longrightarrow$ kevésbé rendezett

kristály + víz $\longrightarrow$ *ionok oldatban*

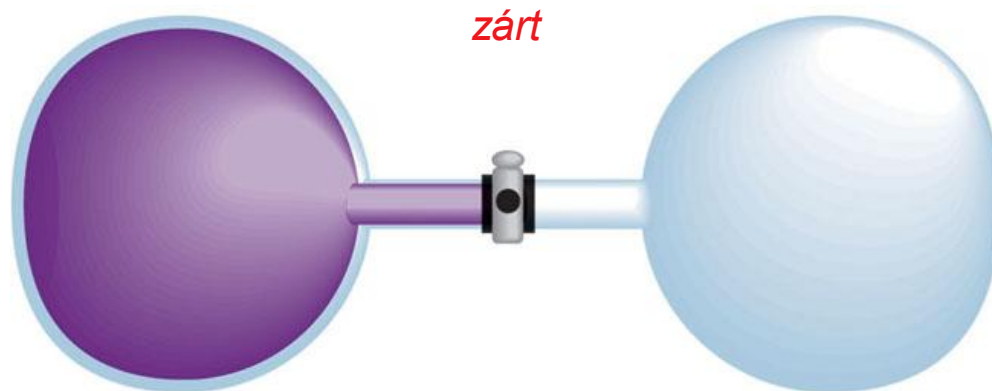
rendezett $\longrightarrow$ kevésbé rendezett

kristály + kristály $\longrightarrow$ *gázok + ionok oldatban*

Rendezettség - rendezetlenség

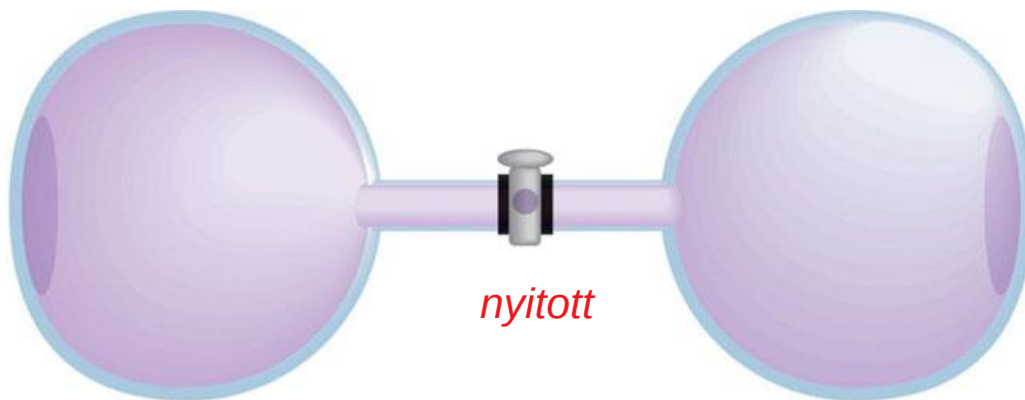


A gázok expanziója önként lejátszódó folyamat



0,1 MPa

légritka tér



0,05 MPa

0,05 MPa

1877 Ludwig Boltzman

$$S = k \ln Z$$

ahol S az entrópia, Z a termodinamikai valószínűség (a lehetséges állapotok száma, értéke 1 és végtelen között van), és k a Boltzman-féle állandó: $k=R/N_A$ (R = egyetemes gázállandó, N_A = Avogadro-féle szám).

- A rendszer viszonylag rendezett állapotban van (Z kicsi): a rendezetlenség kicsi, az entrópia csekély.
- A rendszer komponensei sokféleképpen helyezkedhetnek el (Z nagy): a rendezetlenség nagy, az entrópia is nagy.

$$\Delta S_{\text{univerzum}} = \Delta S_{\text{rendszer}} + \Delta S_{\text{környezet}} > 0$$

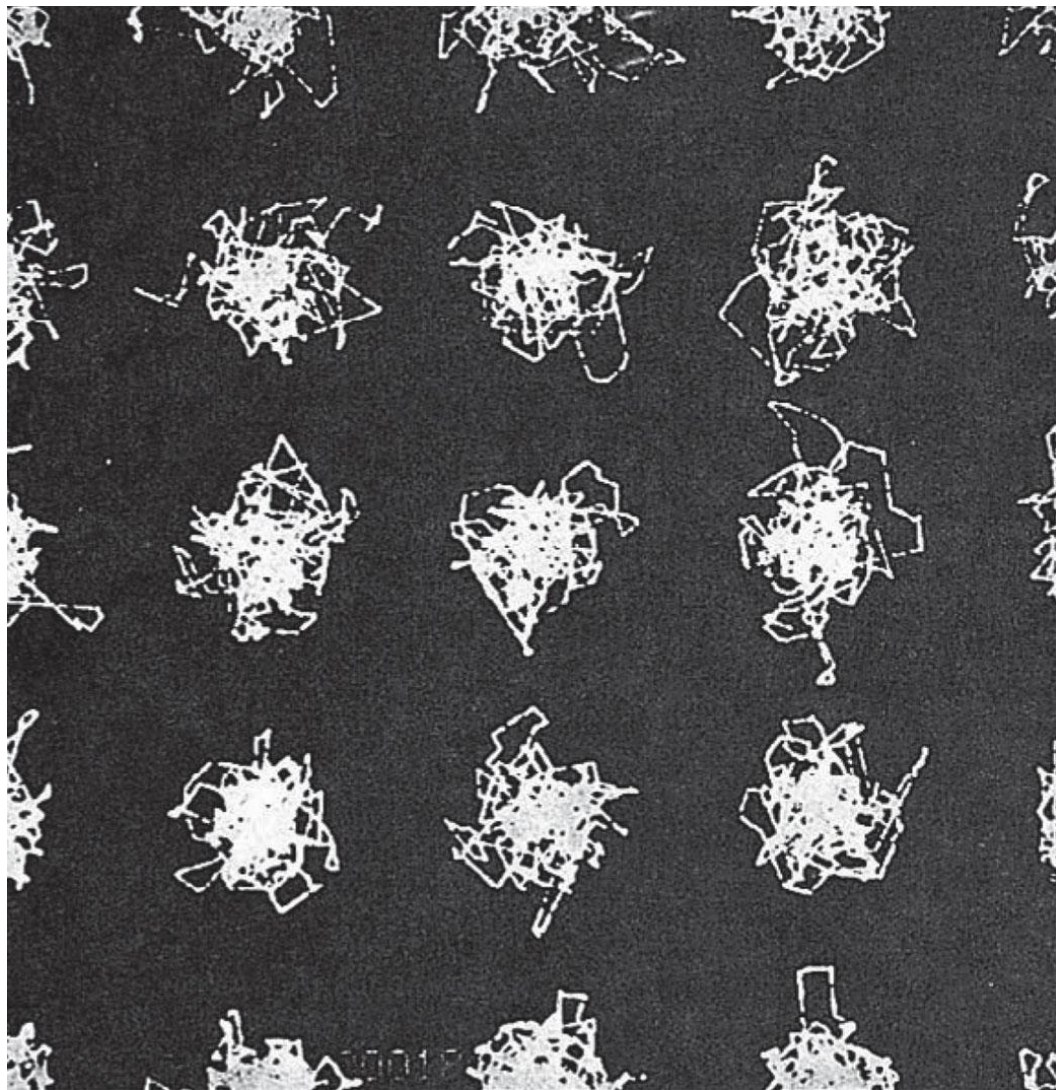
Ez a termodinamika II. főtéle.

Rendezetlen mozgás a kristályrácsban

A termodinamika III. főtétele

Tökéletes kristályok
entrópiája $T = 0$ K
hőmérsékleten nulla.

$$S_{\text{rendszer}} = 0 \text{ at } 0 \text{ K}$$



S^0 értékek jósolása kémiai rendszerekben

1. A hőmérséklet változik

S^0 a hőmérséklet növelésével nő.

2. Halmazállapot-változások

S^0 növekszik, ha a rendezettebb fázisból kevésbé rendezettbe kerül a rendszer.

3. Oldás

Az oldat S^0 értéke általában nagyobb mint a tiszta oldandó anyag S^0 értéke. A változás azonban függ az oldószer és az oldott anyag természetétől.

4. Gázok oldása

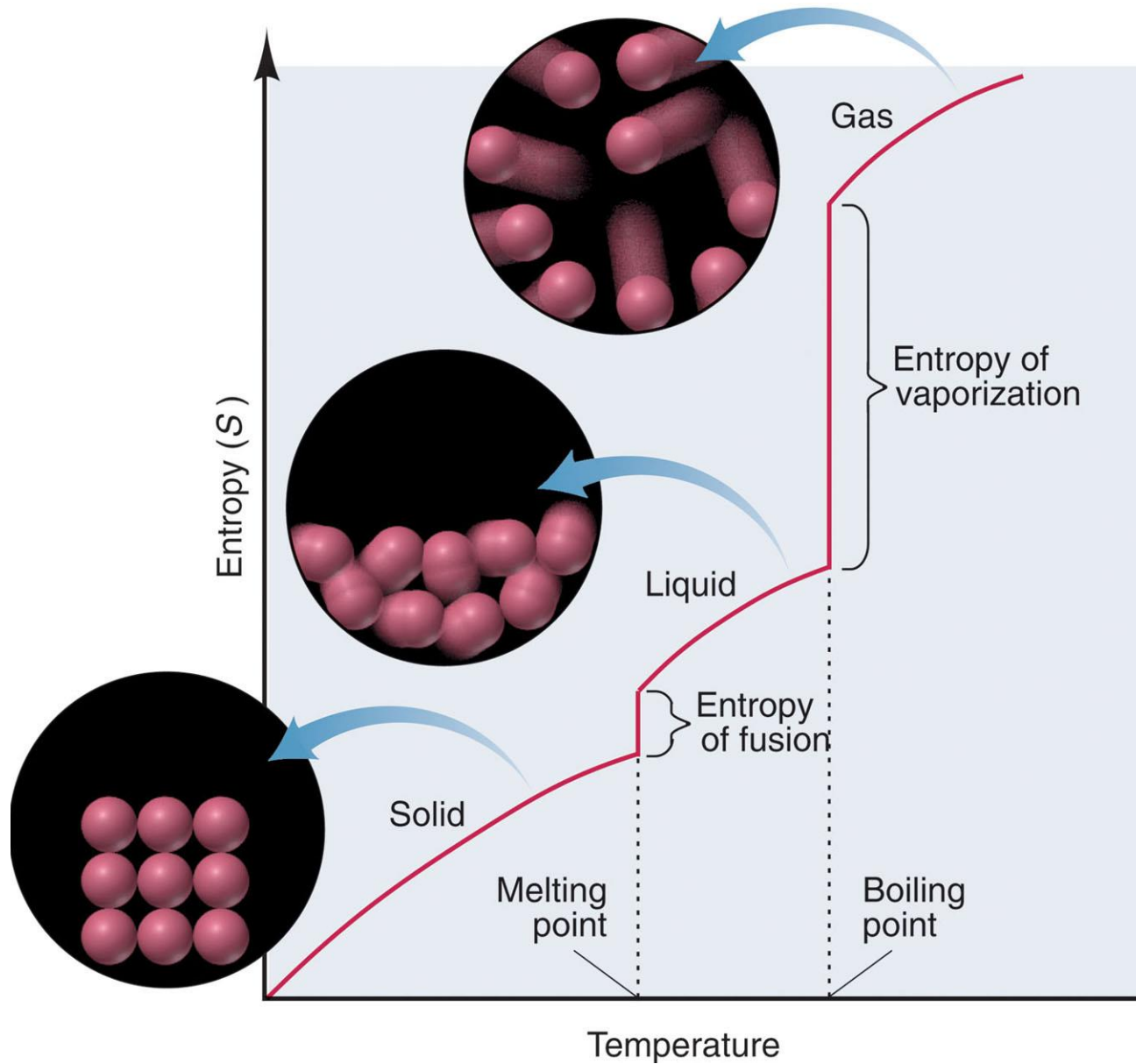
A gáz oldása mindig csökkenti az entrópiát.

5. Atomméret vagy a molekulaszervezet

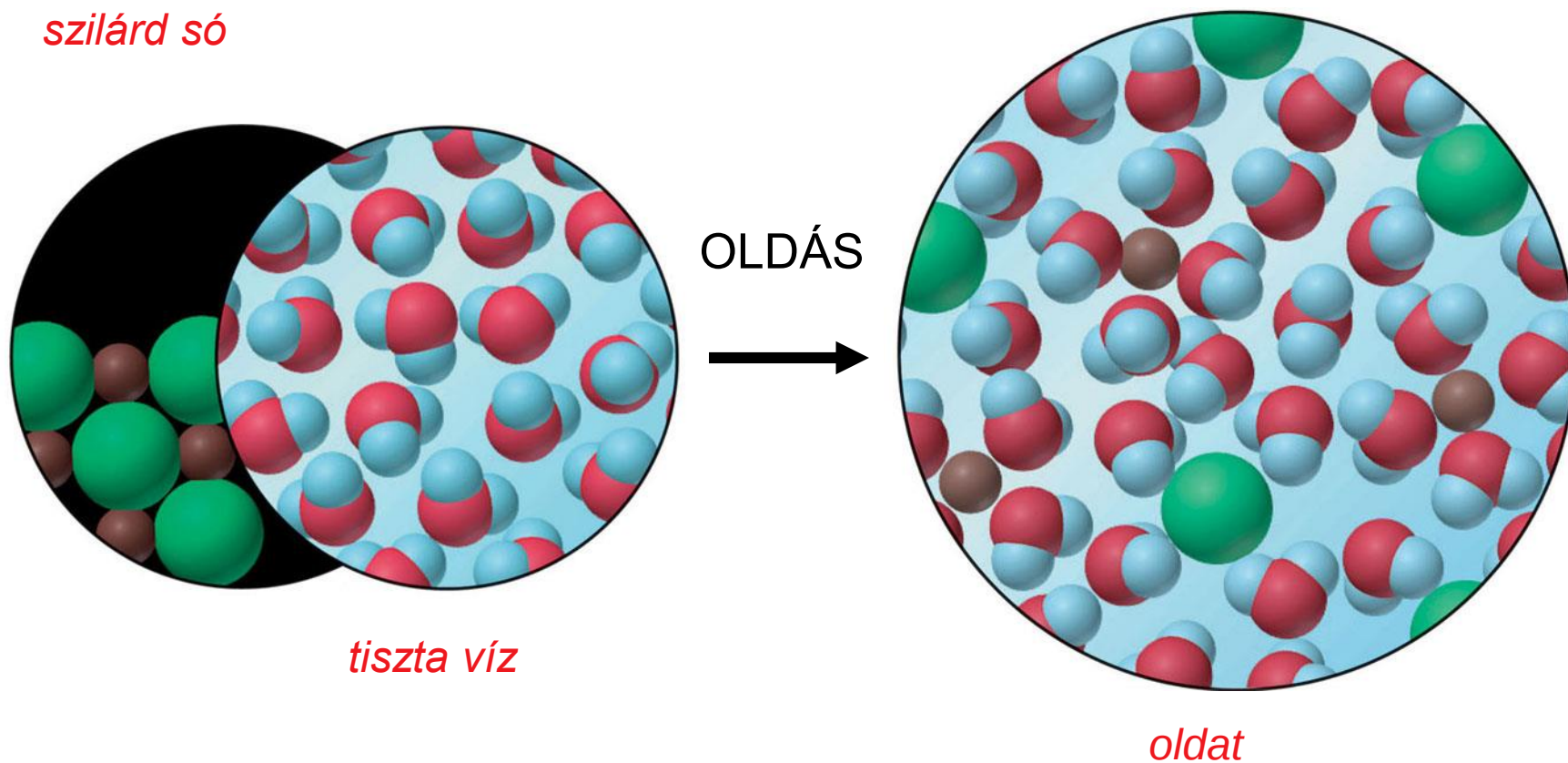
Hasonló anyagoknál a tömeg növelése fokozza az entrópiát.

Allotróp módosulatokban a bonyolultabb szerkezet (pl. kötések eltérése) is fokozhatja az entrópia értékét.

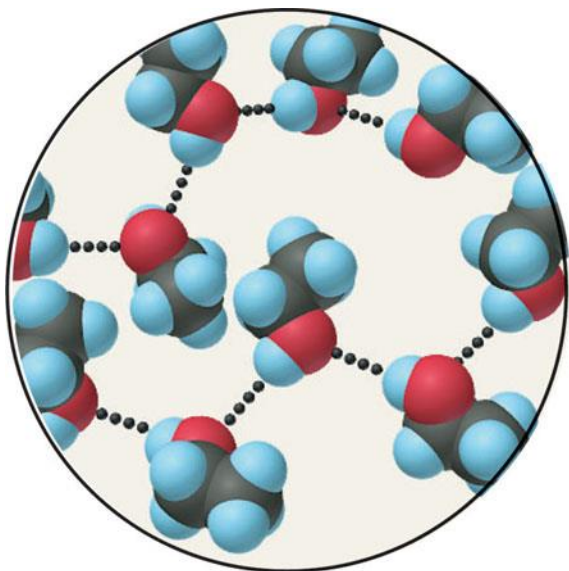
Az entrópia és a halmazállapot-változások



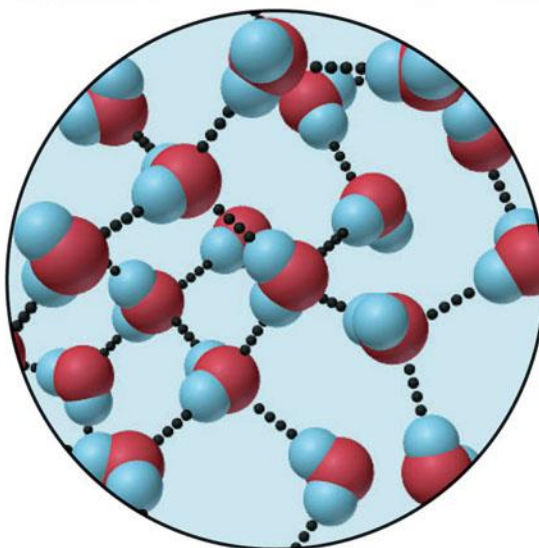
A sók vízben való oldását kísérő entrópiaváltozás.



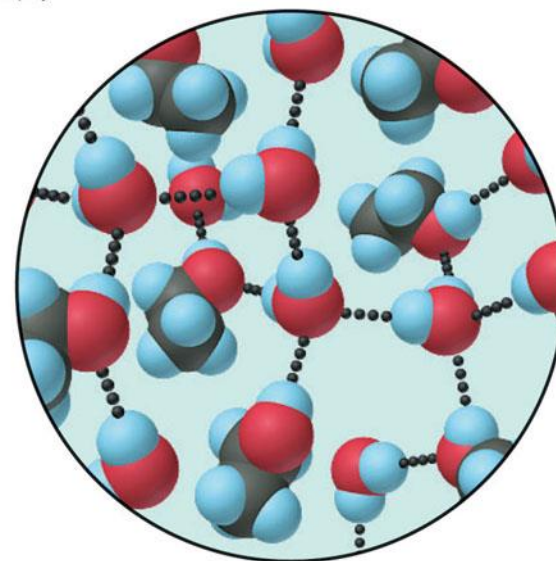
Az entrópia alig változik, amikor etanol vízben oldódik.



Etanol



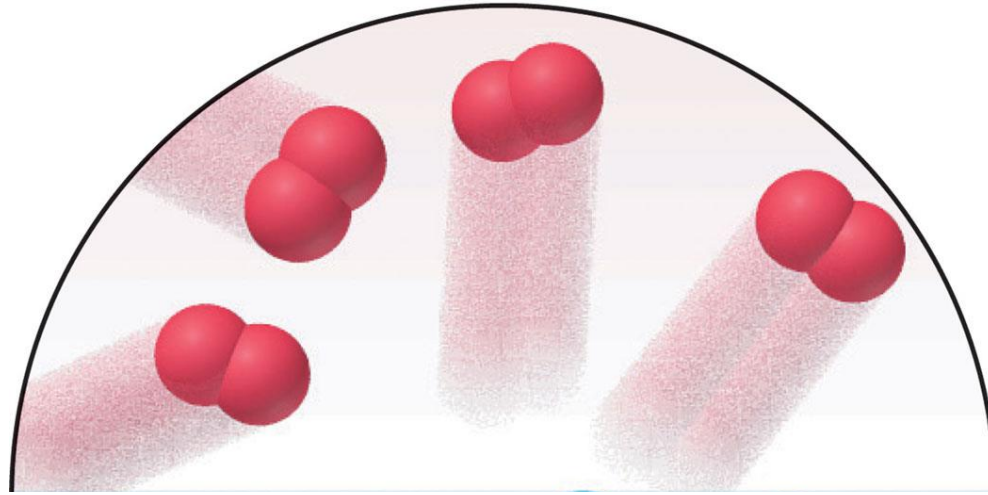
Víz



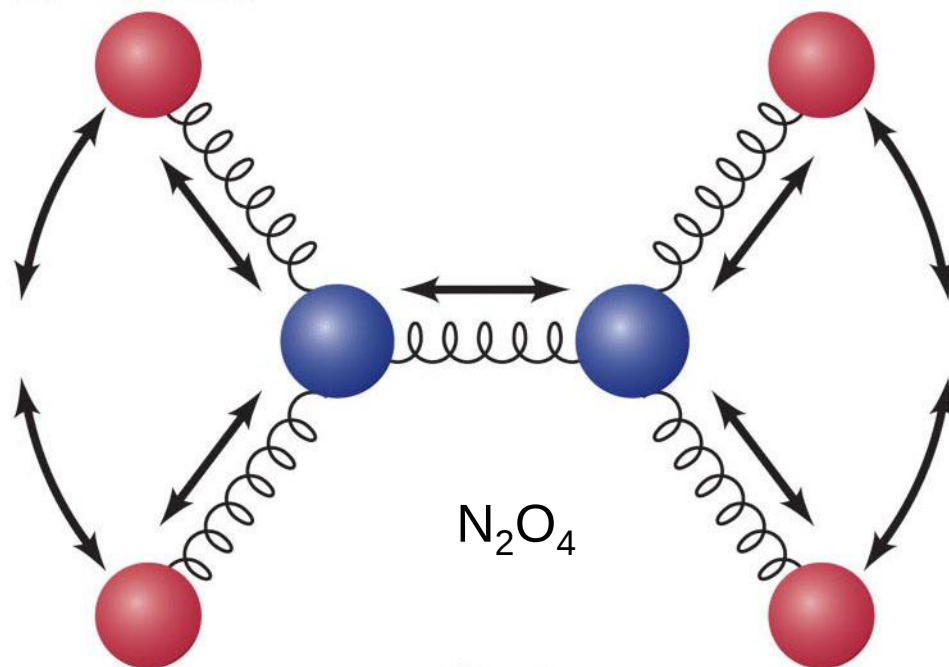
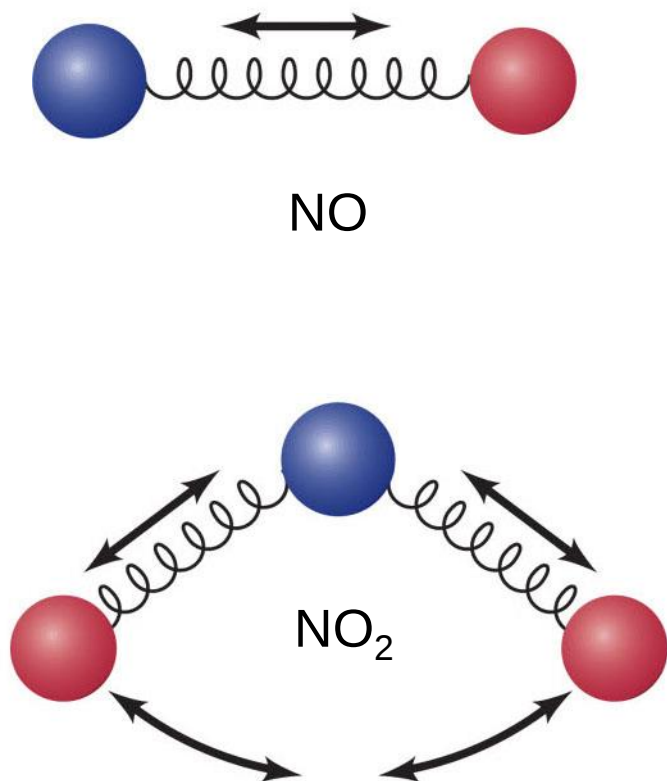
Etanol-víz
elegye

Az entrópia jelentősen csökken, amikor gáz oldódik folyadékban.

O₂ gáz



Entrópia és a vibrációs mozgások



A termodinamika törvényei

I. törvény:

$$\Delta E_{\text{rendszer}} + \Delta E_{\text{környezet}} = 0$$

II. törvény:

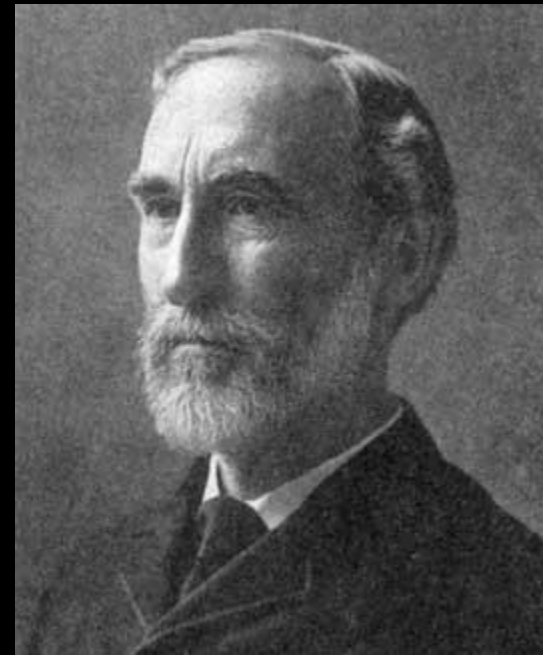
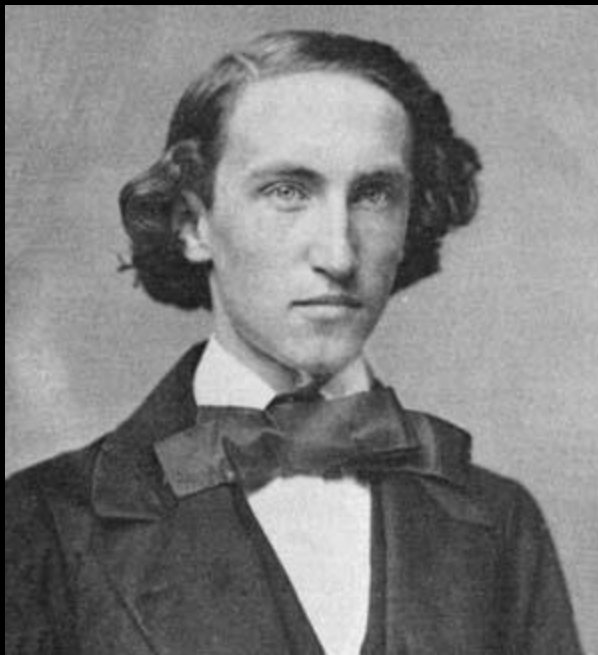
$$\Delta S_{\text{rendszer}} + \Delta S_{\text{környezet}} > 0$$

III. törvény:

$$S^0 = 0 \quad \text{csak } T=0 \text{ K hőmérsékleten}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{szabadentalpia (szabadenergia)}$$

J. Willard Gibbs 1839-1903

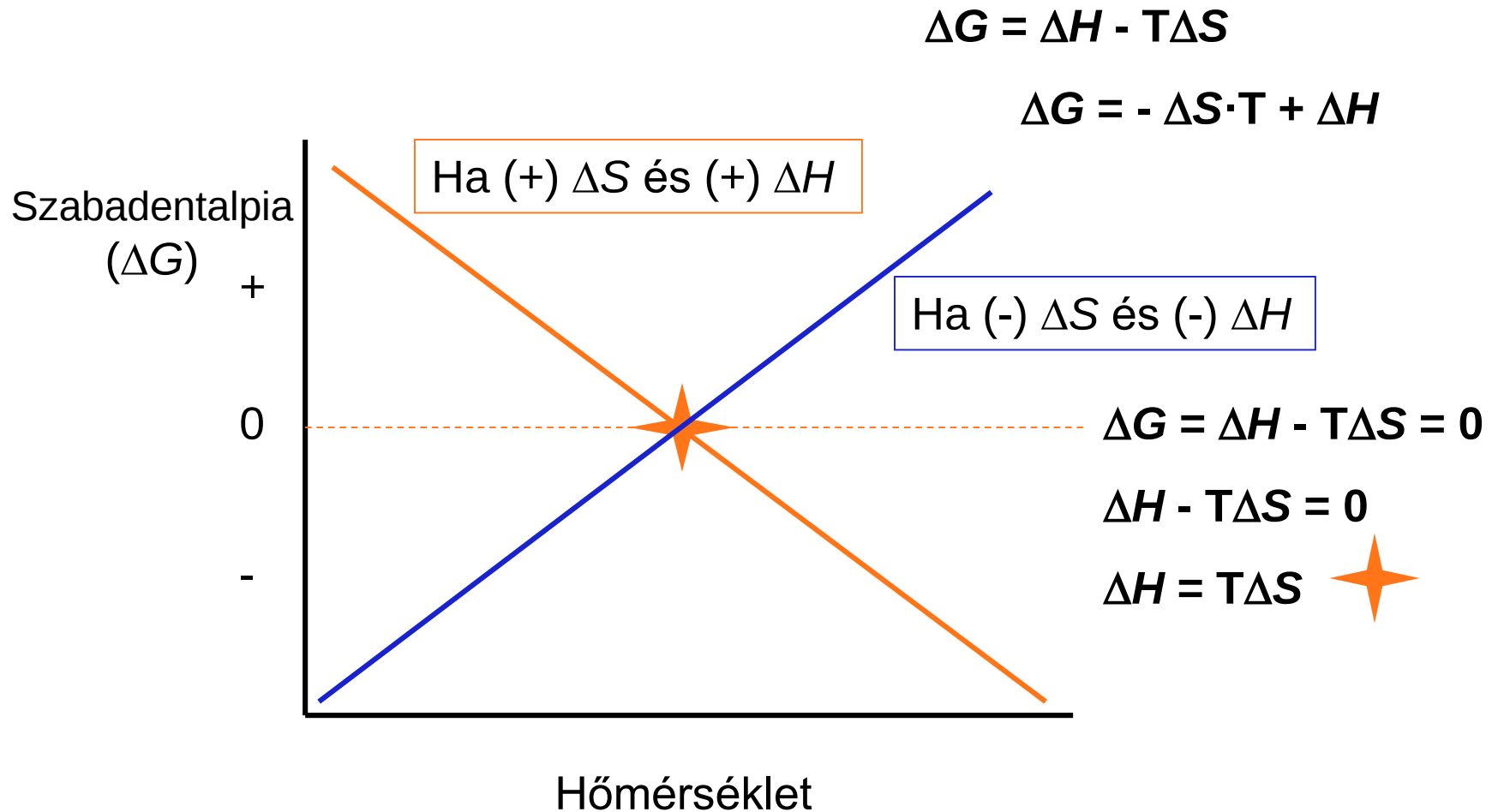


$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$$

Table 20.1 Reaction Spontaneity and the Signs of ΔH° , ΔS° , and ΔG°

	ΔH°	ΔS°	$-T\Delta S^{\circ}$	ΔG°	Description
→	−	+	−	−	Spontaneous at all T
→	+	−	+	+	Nonspontaneous at all T
→	+	+	−	+ or −	Spontaneous at higher T ; nonspontaneous at lower T
→	−	−	+	+ or −	Spontaneous at lower T ; nonspontaneous at higher T

Ha a hőmérséklet (T) változik: önként nem lejátszódó folyamatok spontánná válhatnak és fordítva.



Számítsa ki a ΔG értékét az alábbi reakcióra 298K hőmérsékleten, felhasználva a táblázat termodinamikai adatait. A reakció spontán végbemegy vagy önként nem játszódik le? Indokolja válaszát!



$$\Delta H = \Sigma (\Delta H_k^0 \text{ N}_2\text{O} + \Delta H_k^0 \text{ NO}_2) - 3(\Delta H_k^0 \text{ NO}) = -155,6 \text{ kJ}$$

$$\Delta S = \Sigma (S^0 \text{ N}_2\text{O} + S^0 \text{ NO}_2) - 3(S^0 \text{ NO}) = -172,4 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \Delta G = -155,6\text{kJ} - (298\text{K})(-0,1724\text{kJ/mol}\cdot\text{K})$$

$$\Delta G = -104.2 \text{ kJ}$$

spontán

Anyag	ΔH_k^0 (kJ/mol)	S^0 (J/mol·K)
NO(g)	90,29	210,65
N ₂ O(g)	82,05	219,7
NO ₂ (g)	33,2	239,9

Szabadentalpia és a kémiai egyensúly

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q \quad \text{ahol } Q \text{ a reakcióhányados: } Q = \frac{[\text{termékek}]}{[\text{reaktánsok}]}$$

Ha a reakcióközeg főleg reaktánsokat tartalmaz:

$$Q \ll 1 \quad RT \ln Q \ll 0 \quad \Delta G < 0$$

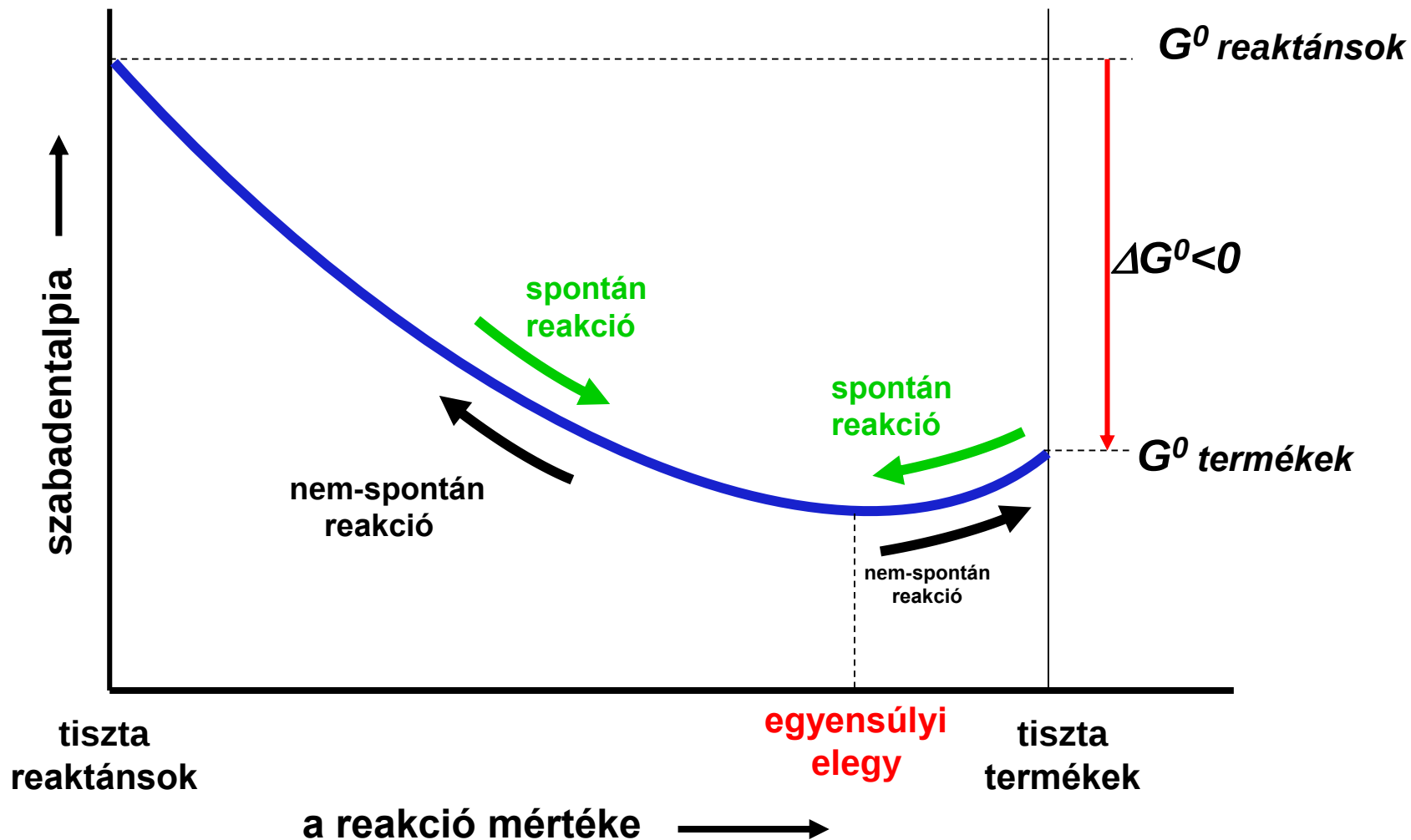
A **szabadentalpia csökken** a reakció előrehaladtával:
spontán balról jobbra (reaktáns termékké alakulásának irányában).

Ha a reakcióközeg főleg terméket tartalmaz:

$$Q \gg 1 \quad RT \ln Q \gg 0 \quad \Delta G > 0$$

A **szabadentalpia nő**, amint a reakció lejátszódik: **nem spontán balról jobbra** (spontán a fordított irányban).

Szabadentalpia-változás a reakció közben



Összefüggés a szabadentalpia-változás és az egyensúlyi állandó között

Egyensúlyban $\Delta G = 0$ és a reakcióhányados Q azonossá válik az egyensúlyi állandóval (K).

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$$

egyensúlyban

$$0 = \Delta G^0 + RT \ln K$$

$$\Delta G^0 = - RT \ln K$$

$\Delta G^0 < 0$ $\ln K > 0$ $K > 1$ Az egyensúlyi elegy elsősorban terméket tartalmaz.

$\Delta G^0 > 0$ $\ln K < 0$ $K < 1$ Az egyensúlyi elegy elsősorban reaktánst tartalmaz.

$\Delta G^0 = 0$ $\ln K = 0$ $K = 1$ Az egyensúlyi elegy reaktánst és terméket egyaránt tartalmaz.

Thermodynamics in Living Systems

- Coupled reactions
- Thermodynamically favorable reactions drives an unfavorable one
- Enzymes facilitate many nonspontaneous reactions

Thermodynamics in Living Systems

- Example:



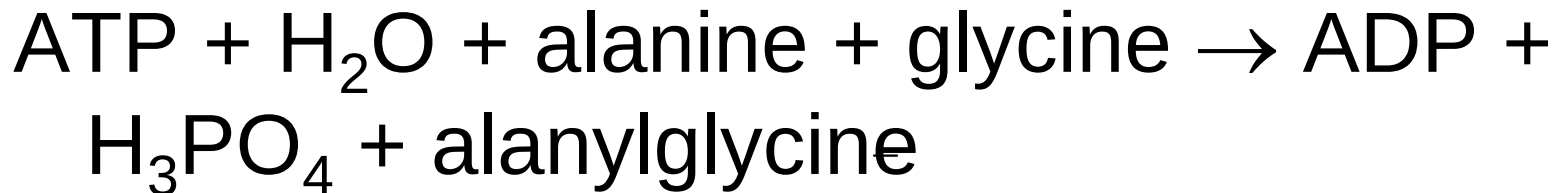
Synthesis of proteins: (peptide bond formation)



$$\Delta G^\circ = 29 \text{ kJ/mol}$$

Thermodynamics in Living Systems

- Consider the coupling of two reactions:



Overall free energy change:

$$\Delta G^\circ = -31 \text{ kJ/mol} + 29 \text{ kJ/mol} = -2 \text{ kJ/mol}$$

Protein synthesis is now favored.

ATP-ADP központi szerepe az anyagcserében

