

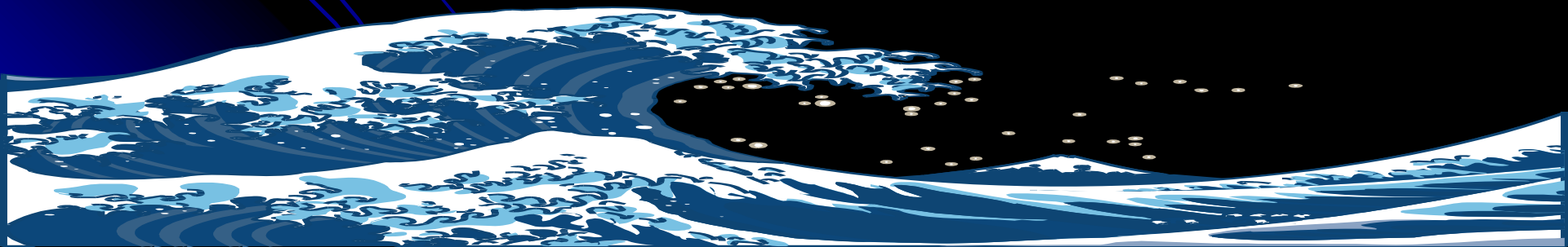
Termochemia

2.3.1. Prawo Hessa

2.3.2. Równania termochemiczne

2.3.3. Obliczanie efektów cieplnych

2.3.4. Prawo Kirchoffa



TERMOCHEMIA

termochemia zajmuje się pomiarem oraz ilościową analizą przepływu ciepła podczas przebiegu reakcji chemicznych.

CIEPŁO REAKCJI - PRAWO HESSA

W warunkach izochorycznych

$$Q_{r,V} = \Delta U_r$$

W warunkach izobarycznych

$$Q_{r,p} = \Delta U + p\Delta V =$$

$$Q = \Delta(U + pV) = \Delta H_r$$

Istota termochemii

W warunkach izochoryczny

$$Q_{r,V} = \Delta U_{r,V} = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{V,T} \left[J \cdot mol^{-1} \right]$$

W warunkach izobarycznych

$$Q_{r,p} = \Delta H_{r,p} = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{p,T} \left[J \cdot mol^{-1} \right]$$

W tych warunkach ciepło jest funkcją stanu.

Pojęcia termochemiczne

Ciepło tworzenia związku jest to ciepło reakcji powstawania tego związku w ilości 1 mola z pierwiastków będących w odmianach trwałych termodynamicznie w danych warunkach.

Standardowe molowe ciepło tworzenia jest ciepłem tworzenia w warunkach standardowych.

Standardowa entalpia tworzenia jest standardową entalpią danego związku chemicznego.

Standardowe entalpie pierwiastków (ich odmian trwałych w warunkach standardowych) są równe ZERU!!!

Standardowa entalpia tworzenia $\Delta_{tw}H^\circ$

$v_1S_1 + v_2S_2 + \dots + v_mS_m$
 Ilości stechiometryczne
 substratów w stanach
 standardowych

ΔH°

$v_1P_1 + v_2P_2 + \dots + v_nP_n$
 Ilości stechiometryczne
 produktów w stanach
 standardowych

$$\sum_{\text{substraty}} v_i \Delta_{tw} H_i^\circ$$

Substancje proste w odmianach
 termodynamicznie trwałych
 w stanach standardowych

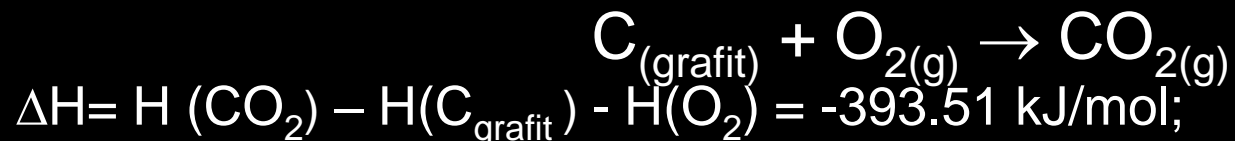
$$\sum_{\text{produkty}} v_i \Delta_{tw} H_i^\circ$$

$$\Delta H^\circ = \sum_{\text{produkty}} v_i \Delta_{tw} H_i^\circ - \sum_{\text{substraty}} v_i \Delta_{tw} H_i^\circ$$

$$\Delta H^\circ = \sum_{\text{reagenty}} v_i \Delta_{tw} H_i^\circ$$

Standardowa entalpia tworzenia $\Delta_{\text{tw}}H^\circ$

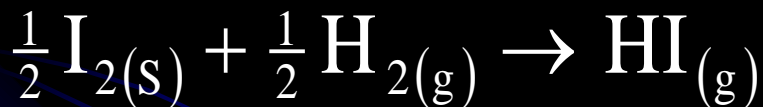
przykładowo dla reakcji:



$$H(\text{O}_2) = 0 \quad H(\text{C}_{\text{grafi}}) = 0$$

w warunkach standardowych $\Delta H = \Delta H^\circ_{298\text{K}, 1\text{atm}}$

Przykłady „reakcji tworzenia”...



$$\Delta_{\text{tw}}H^\circ(298,15 \text{ K}) = -925,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Standardowa entalpia spalania $\Delta_{spal}H^{\circ}$...

$v_1S_1 + v_2S_2 + \dots + v_mS_m$
Ilości stechiometryczne
substratów w stanach
standardowych

ΔH°

$v_1P_1 + v_2P_2 + \dots + v_nP_n$
Ilości stechiometryczne
produktów w stanach
standardowych

$$\sum_{substraty} v_i \Delta_{spal} H_i^{\circ}$$

Produkty spalania
w stanach standardowych

$$\sum_{produkty} v_i \Delta_{spal} H_i^{\circ}$$

$$\Delta H^{\circ} = \sum_{substraty} v_i \Delta_{spal} H_i^{\circ} - \sum_{produkty} v_i \Delta_{spal} H_i^{\circ}$$

$$\Delta H^{\circ} = - \sum_{reagenty} v_i \Delta_{spal} H_i^{\circ}$$

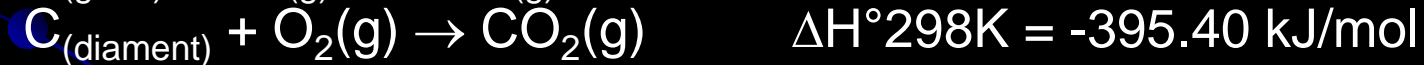
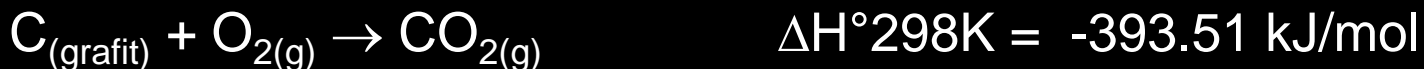
Entalpia dowolnego procesu może być zastąpiona zestawu innych reakcji (równania termochemiczne = równania algebraiczne)

Przykładowo:

tworzenie diamentu z grafitu ołówkowego. Szukamy



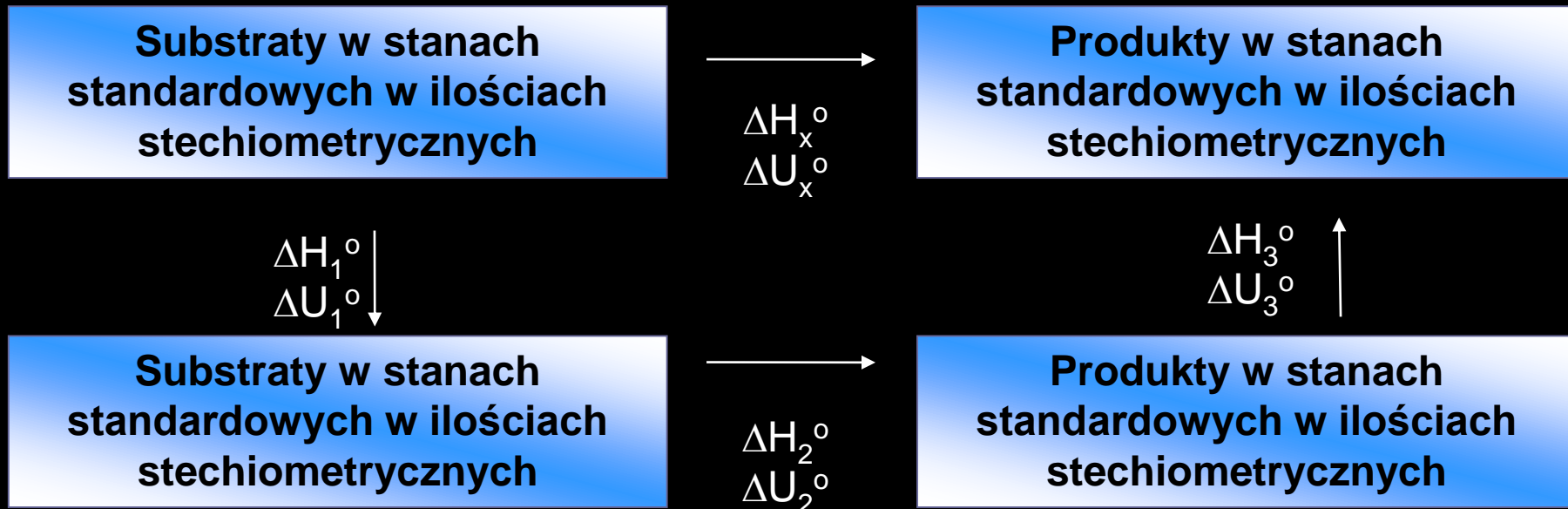
Dysponujemy:



$$\Delta H = (H(\text{CO}_2) - H(\text{C}_{(\text{grafit})}) - H(\text{O}_2)) - (H(\text{CO}_2) - H(\text{C}_{(\text{diament})}) - H(\text{O}_2))$$

$$\Delta H = H(\text{C}_{(\text{grafit})}) - H(\text{C}_{(\text{diament})}) = -393.51 + 395.40 = 1.89 \text{ kJ/mol}$$

EFEKT CIEPLNY REAKCJI CYKLICZNYCH



Dla dowolnego cyklu termodynamicznego:

$$\sum_i \Delta H_i = 0$$

$$\sum_i \Delta U_i = 0$$

$$\Delta H_x = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

$$\Delta U_x = \Delta U_1 + \Delta U_2 + \Delta U_3$$

PRZYKŁADY OBLICZANIA EFEKTÓW CIEPLNYCH

Napisać wyrażenie na ciepło reakcji pod stałym ciśnieniem



Dla każdej reakcji:

$$\Delta U = Q_v = \sum n_i \Delta U_i \text{ (prod)} - \sum n_i \Delta U_i \text{ (substr)}$$

$$\Delta H = Q_p = \sum n_i \Delta H_i \text{ (prod)} - \sum n_i \Delta H_i \text{ (substr)}$$

W szczególności

$$\Delta H = \Delta H_{SO_3} - \left(\frac{1}{2} \Delta H_{O_2} + \Delta H_{SO_2} \right)$$

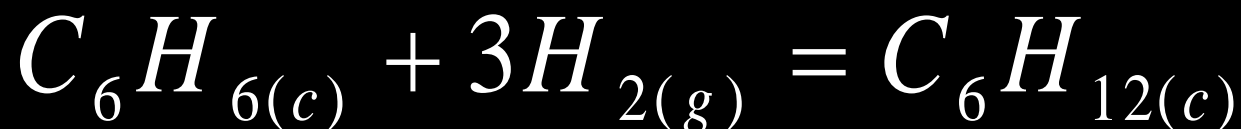
efekt energetyczny reakcji jest suma entalpii tworzenia

PRZYKŁADY OBLICZANIA EFEKTÓW CIEPLNYCH



Przykład

Obliczyć standardową zmianę entalpii reakcji uwodornienia benzenu:

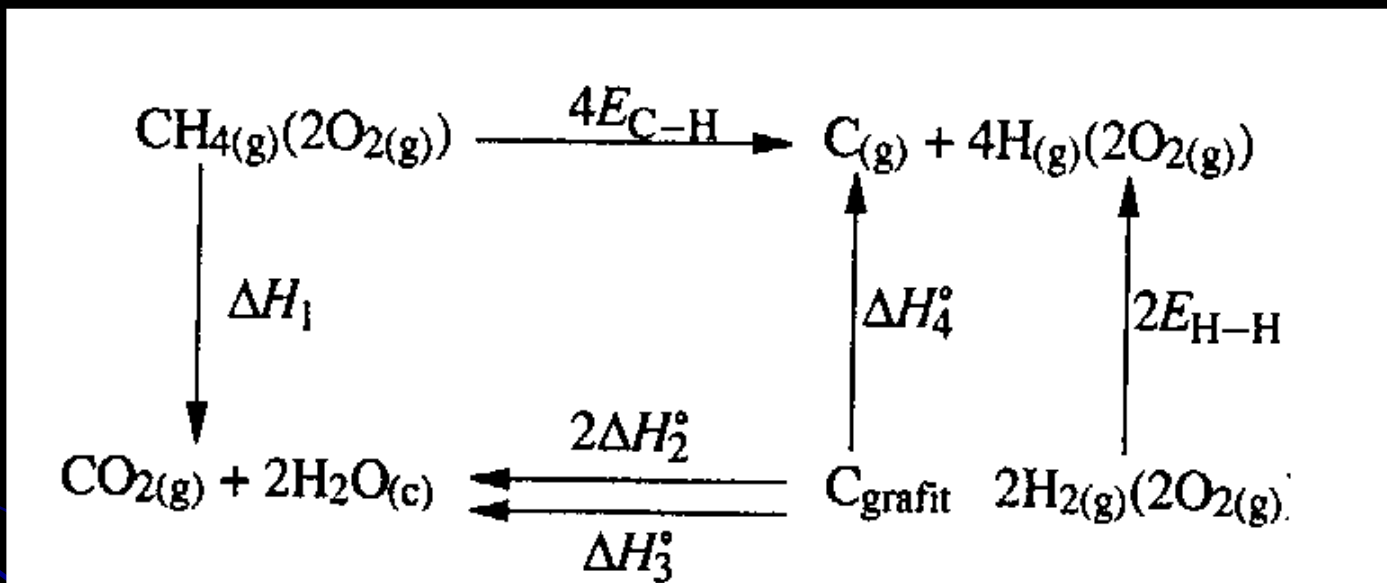


Konieczna jest znajomość danych termochemicznych
np. standardowych entalpii tworzenia reagentów:

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \Delta H_{298(C_6H_{12})}^{\circ} - \Delta H_{298(C_6H_6)}^{\circ} - 3\Delta H_{298(H_2)}^{\circ}$$

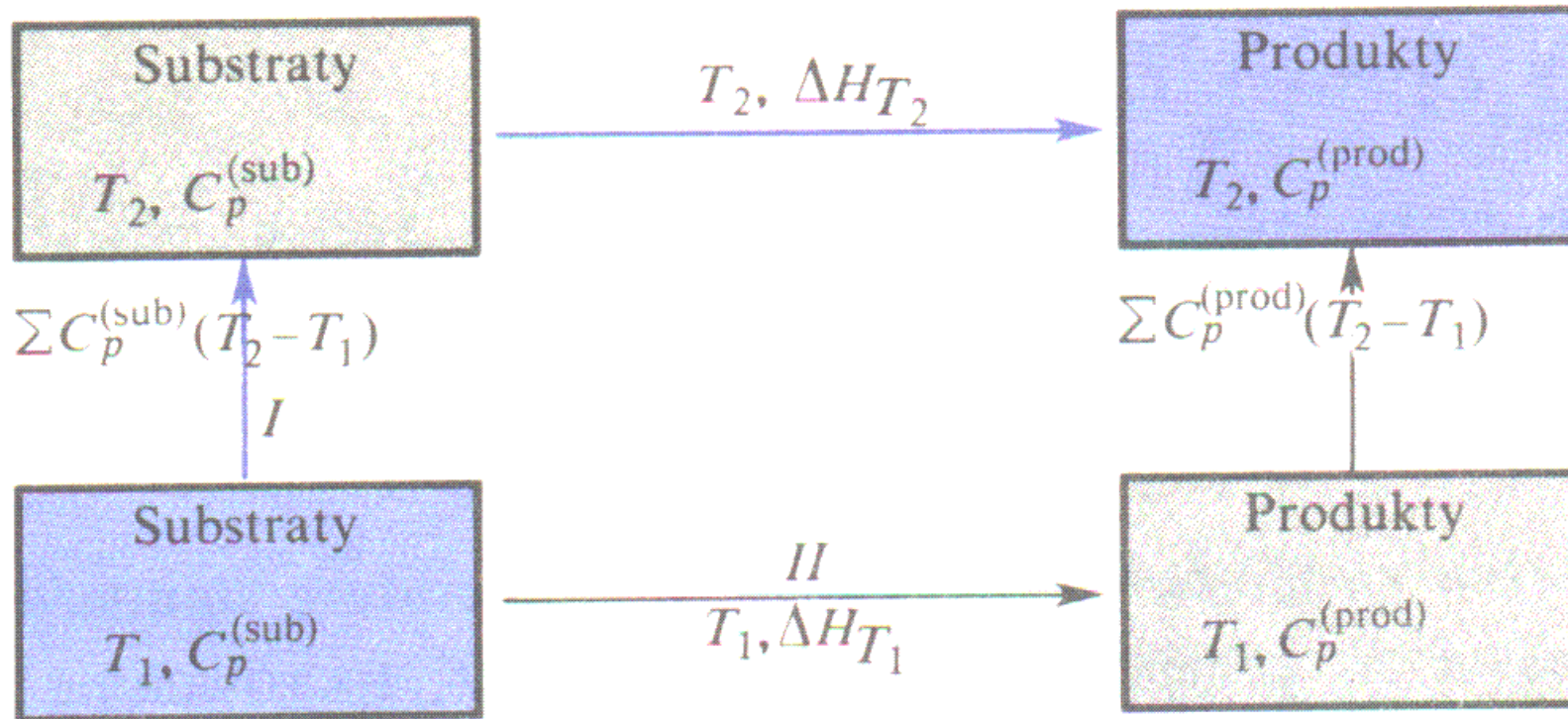
 Przykład

Oszacowanie energii wiązania C-H znając standardowe entalpie spalania: metanu (ΔH_1), wodoru (ΔH_2), grafitu (ΔH_3)



$$4\Delta H_{\text{C-H}} = \Delta H_1 - 2\Delta H_2 - \Delta H_3 + \Delta H_4 + 2\Delta H_{\text{H-H}}$$

ZALEŻNOŚĆ CIEPŁA OD TEMPERATURY



Drogi reakcji

spółb I – ogrzewanie substratów i przeprowadzenie reakcji

spółb II – przeprowadzenie reakcji i ogrzanie produktów

Matematyczne sformułowanie prawa KIRCHOFFA

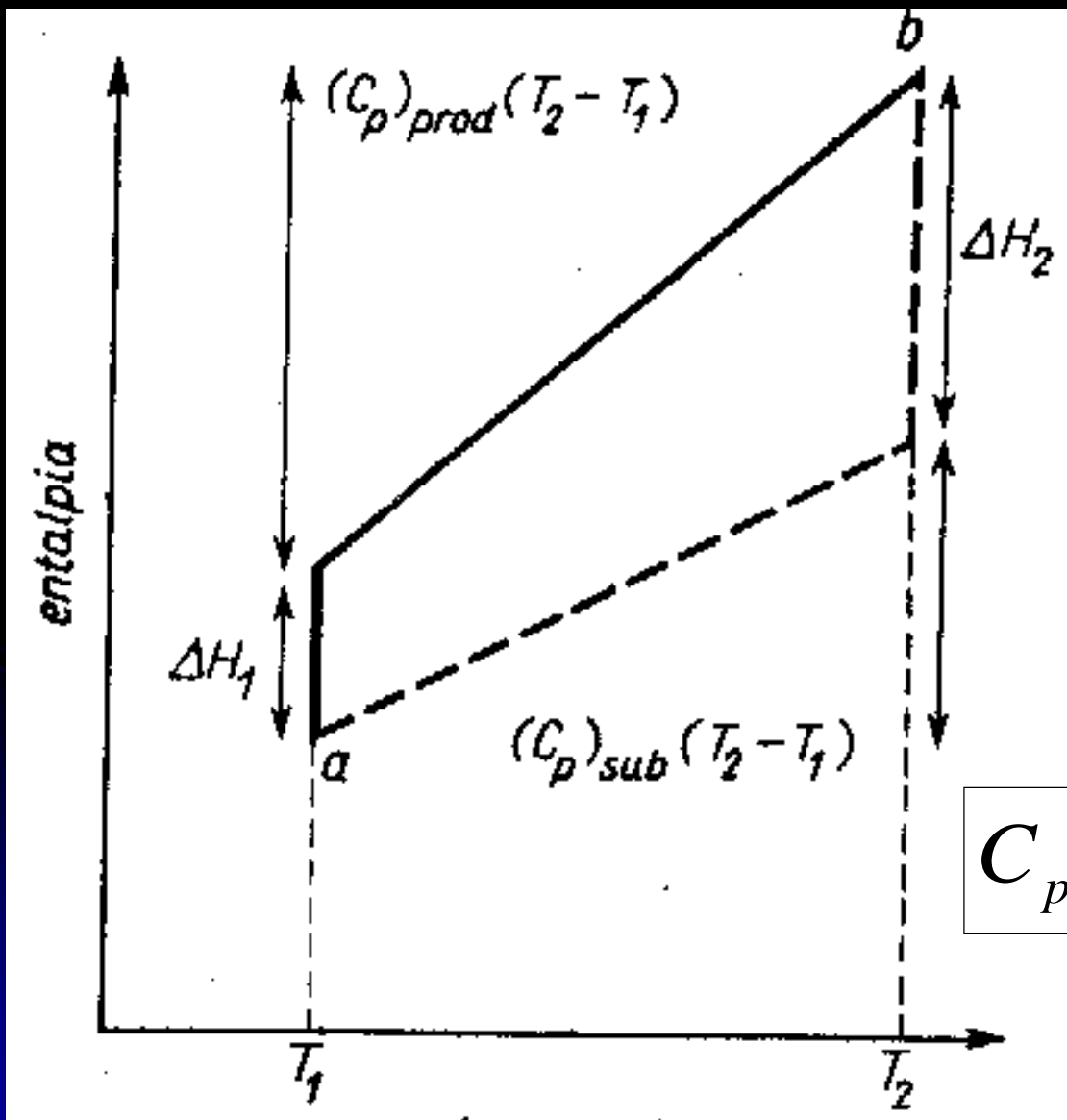
$$\left(\frac{\partial \Delta U_r^o}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial C_V}{\partial \xi} \right)_V = \sum_i \nu_i C_{V,i}^o$$

$$\Delta U_{r,T_2} = \Delta U_{r,T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \sum \nu_i C_{V,i} dT$$

$$\left(\frac{\partial \Delta H_r^o}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial C_p}{\partial \xi} \right)_p = \sum_i \nu_i C_{p,i}^o$$

$$\Delta H_{r,T_2} = \Delta H_{r,T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \sum \nu_i C_{p,i} dT$$

Graficzna interpretacja prawa KIRCHOFFA



$$C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^{-2}$$

Przykład wpływu temperatury na efekt energetyczny reakcji $\Delta H^\circ(T)$:

