

# Wykład z Chemii Fizycznej

2.3. 1



## Część 2.3. Termochemia

2.3.1. Prawo Hessa

2.3.2. Równania termochemiczne

2.3.3. Obliczanie efektów cieplnych

2.3.4. Prawo Kirchoffa

Katedra Chemii Fizycznej  
Collegium Medicum w Bydgoszczy  
Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu  
Prof. dr hab. n.chem. Piotr Cysewski  
piotr.cysewski@cm.umk.pl  
[www.chemfiz.cm.umk.pl/dydaktyka](http://www.chemfiz.cm.umk.pl/dydaktyka)

# TERMOCHEMIA

2.3.2

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

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

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

**W tych warunkach ciepło jest funkcją stanu.**

## 2.3.3

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

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

$\Delta H^\circ$

$v_1P_1 + v_2P_2 + \dots + v_nP_n$   
 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

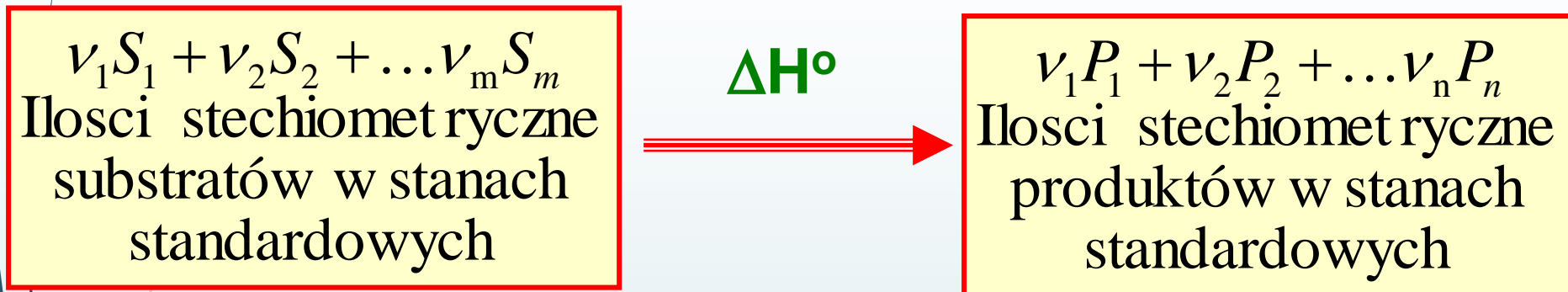
$$\sum_{\text{produkty}} v_i \Delta_{tw} H_i^\circ$$

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

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

2.3.4

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



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

Produkty spalania  
w stanach standardowych

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

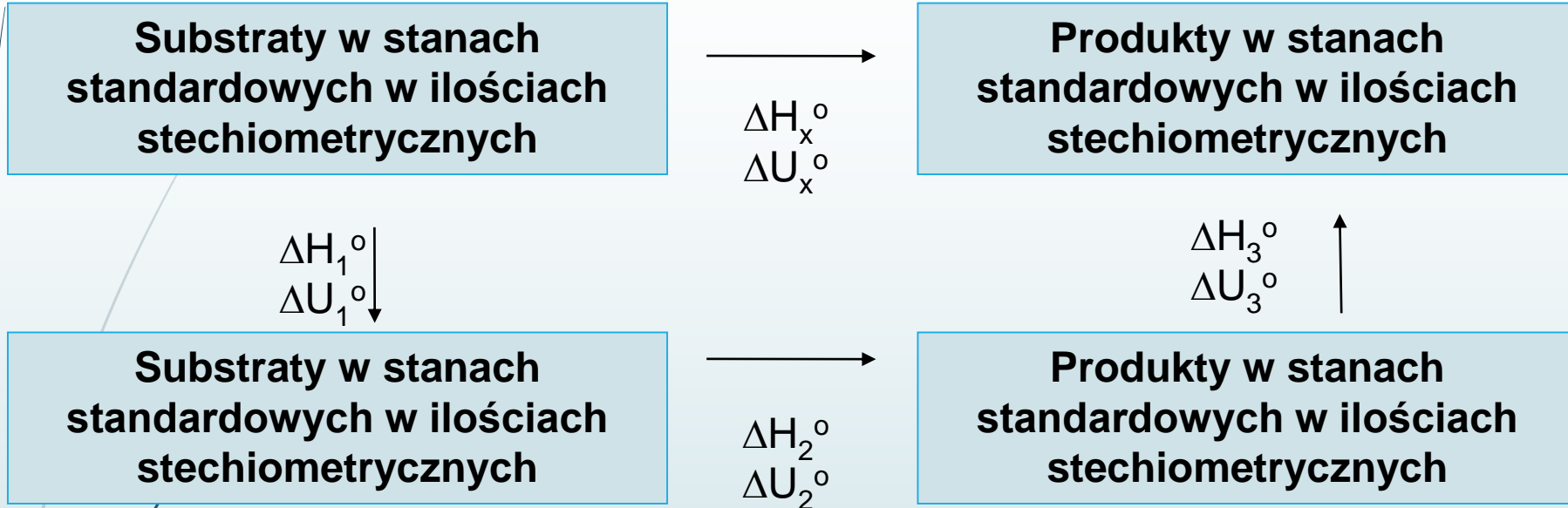
$$\Delta H^\circ = \sum_{\text{substraty}} v_i \Delta_{\text{spal}} H_i^\circ - \sum_{\text{produkty}} v_i \Delta_{\text{spal}} H_i^\circ$$

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

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

## 2.3.5

### 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

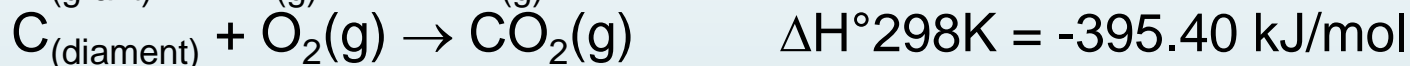
## 2.3.6

Przykład:

tworzenie diamentu z grafitu ołówkowego. Szukamy



Dysponujemy:



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

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

# PRZYKŁADY OBLICZANIA EFEKTÓW CIEPLNYCH

## 2.3.7

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

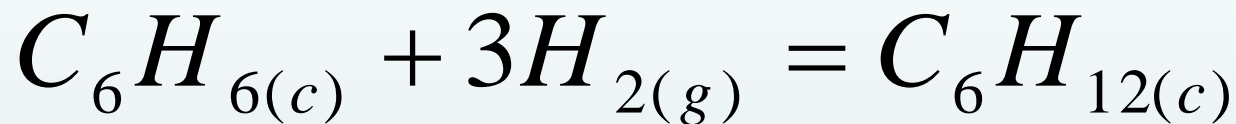
$$\Delta H = \Delta H_{SO_3} - \left( \frac{1}{2} \Delta H_{O_2} + \Delta H_{SO_2} \right)$$

efekt energetyczny reakcji jest sumą entalpii tworzenia



## Przykład

Obliczyć standardową zmianę entalpii reakcji uwodornienia benzenu:



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

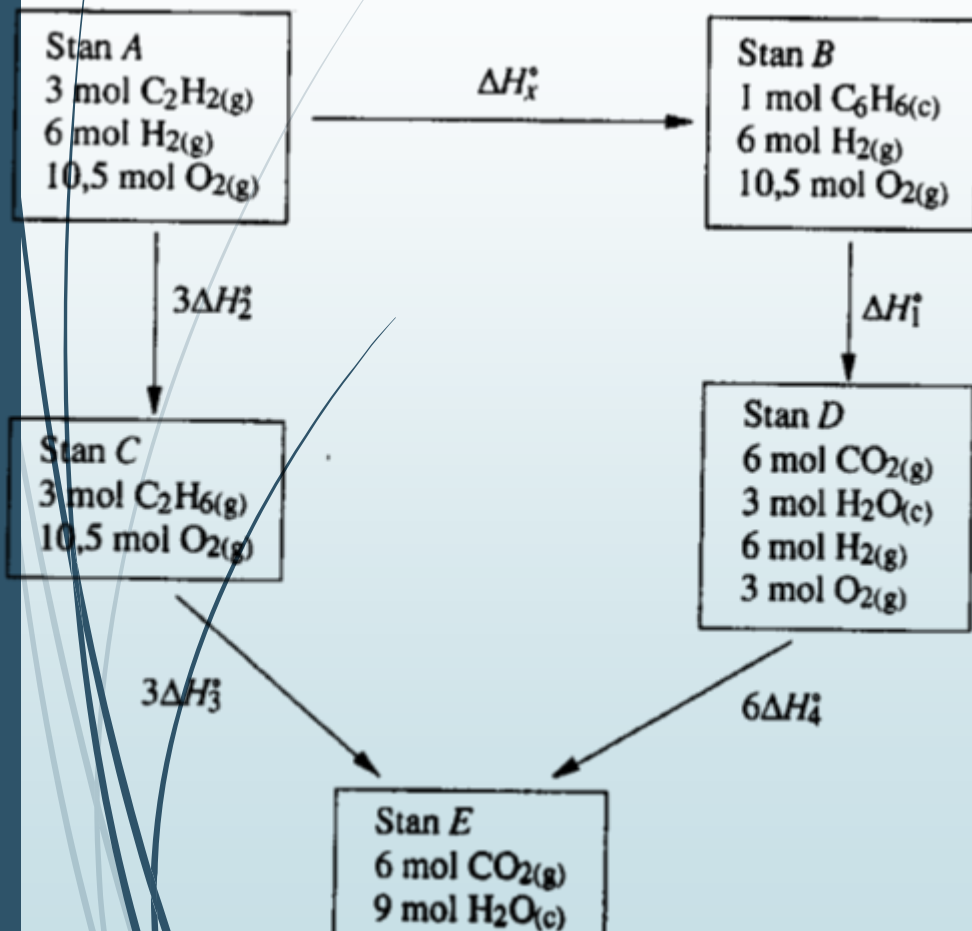
$$\Delta H_{298}^o = \Delta H_{298(C_6H_{12})}^o - \Delta H_{298(C_6H_6)}^o - 3\Delta H_{298(H_2)}^o$$



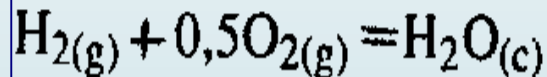
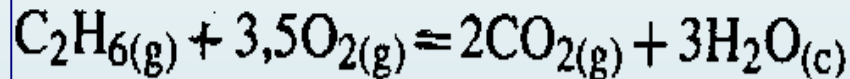
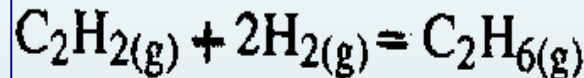
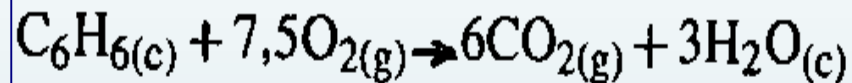
## 2.3.9

## PRZYKŁADY OBLICZANIA EFEKTÓW CIEPLNYCH

Obliczyć entalpię powstania ciekłego benzenu z gazowego acetylenu.



Dysponujemy standardowymi entalpiami następujących reakcji



$$\Delta H_1^\circ = -3269,80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_2^\circ = -310,62 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_3^\circ = -1560,92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

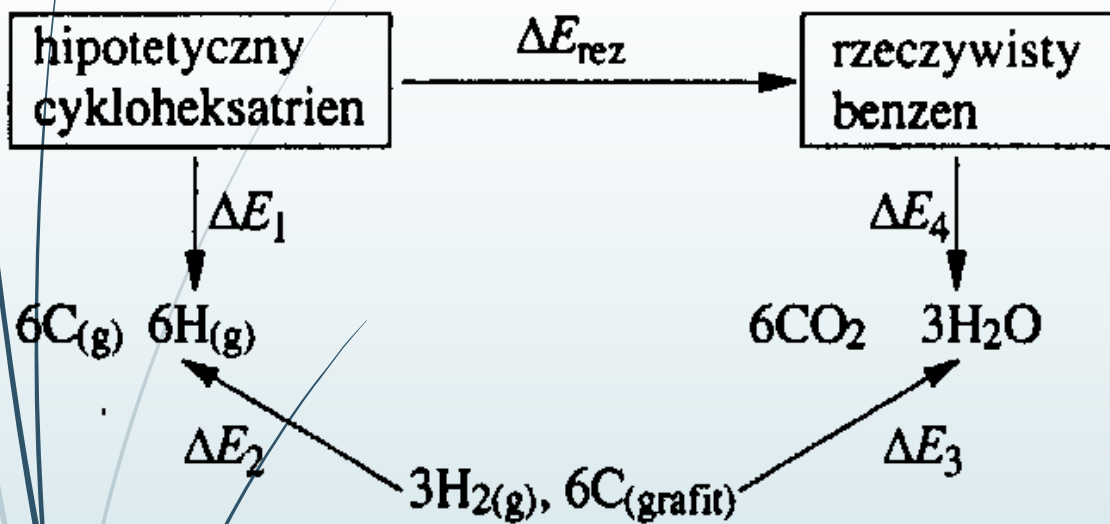
$$\Delta H_4^\circ = -286,03 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_x = 3\Delta H_2 + 3\Delta H_3 - 6\Delta H_4 - \Delta H_1$$

# Przykład do samodzielnej analizy

2.3. 10

Oszacować energię rezonansu benzenu znając standardowe entalpie spalania: grafitu ( $\Delta H_1$ ), wodoru ( $\Delta H_2$ ), benzenu ( $\Delta H_3$ )



Poszczególne efekty wynoszą odpowiednio

$$\Delta E_1 = 3E_{C-C} + 3E_{C=C} + 6E_{C-H}$$

$$\Delta E_2 = 3E_{H-H} + 6\Delta E_{subl.}(\text{grafit})$$

$$\Delta E_3 = 6\Delta H_{spal}(\text{grafit}) + 3\Delta H_{spal}(H_2)$$

$$\Delta E_4 = \Delta H_{spal}(C_6H_6(g))$$

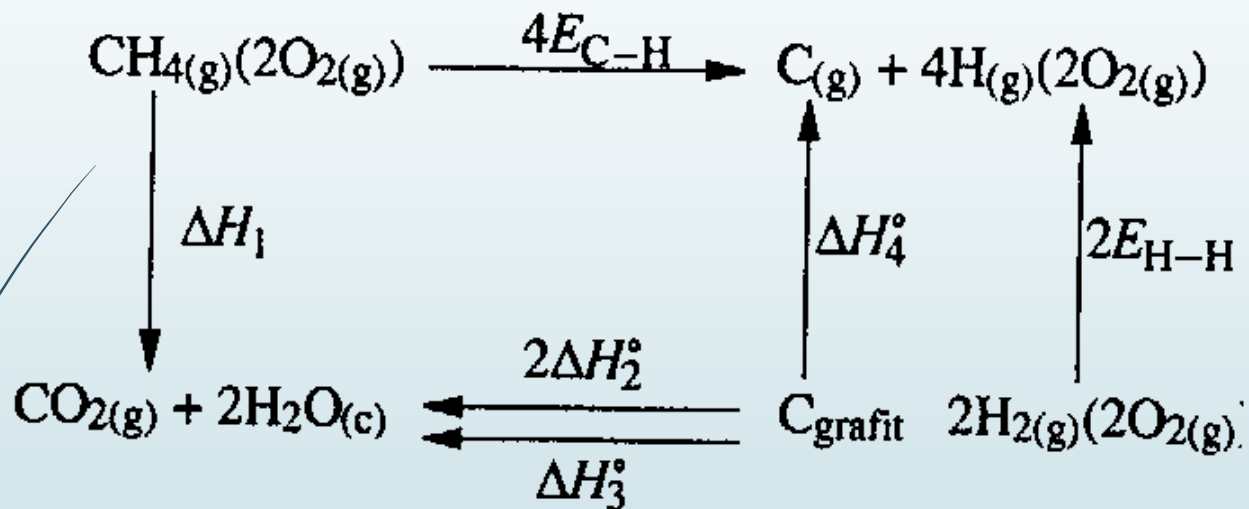
Po zbilansowaniu cyklu otrzymujemy

$$\Delta E_{rez} = \Delta E_1 - \Delta E_2 + \Delta E_3 - \Delta E_4$$

# Przykład do samodzielnej analizy

2.3. 11

Oszacowanie energii wiązania C-H znając standardowe entalpie spalania: metanu ( $\Delta H_1$ ), wodoru ( $\Delta H_2$ ), grafitu ( $\Delta H_3$ )

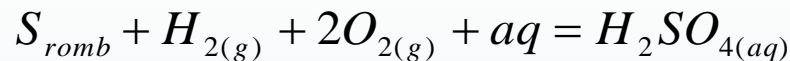


$$4\Delta H_{\text{C-H}} = \Delta H_1 - 2\Delta H_2 - \Delta H_3 + \Delta H_4 + 2\Delta H_{\text{H-H}}$$

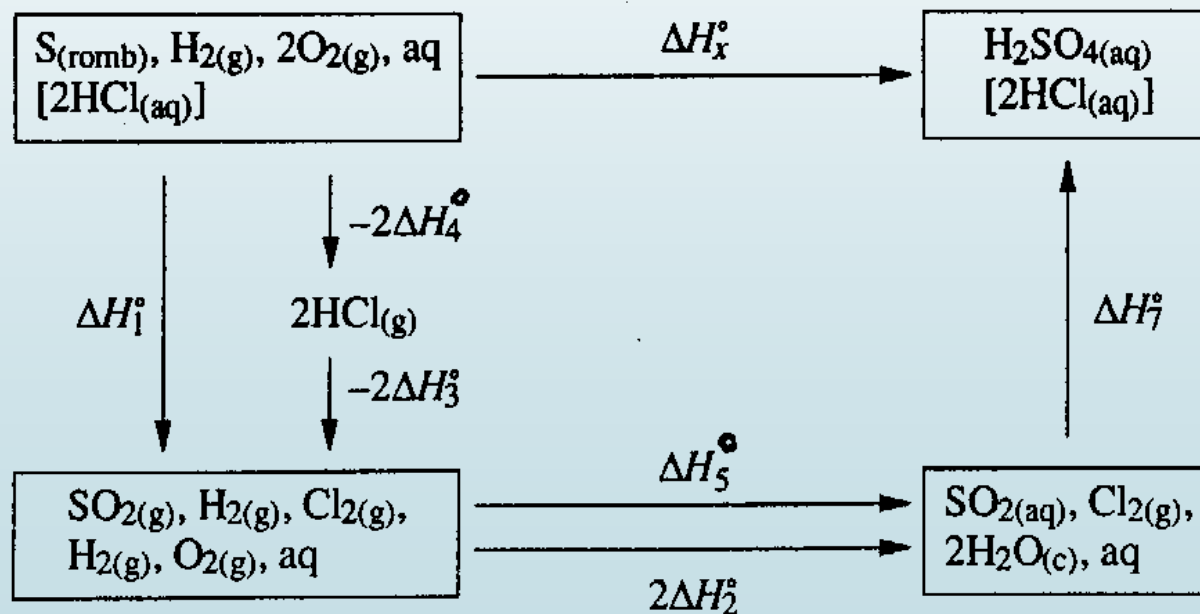
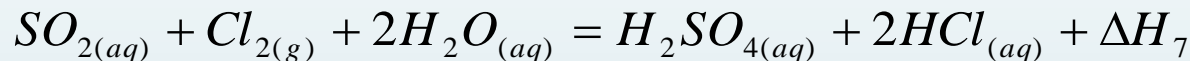
# Przykład do samodzielnej analizy

2.3. 12

Obliczyć standardową entalpię tworzenia ciekłego elektrolitu w roztworze wodnym.



Dane: standardowe entalpie spalania: siarki w tlenie ( $\Delta H_1$ ), wodoru w tlenie ( $\Delta H_2$ ), wodoru w chlorze ( $\Delta H_3$ ), standardowe entalpie rozpuszczania: gazowego chlorowodoru ( $\Delta H_4$ ), gazowego  $SO_2$  ( $\Delta H_5$ ), ciekłego kwasu siarkowego ( $\Delta H_6$ ), standardową entalpię reakcji:

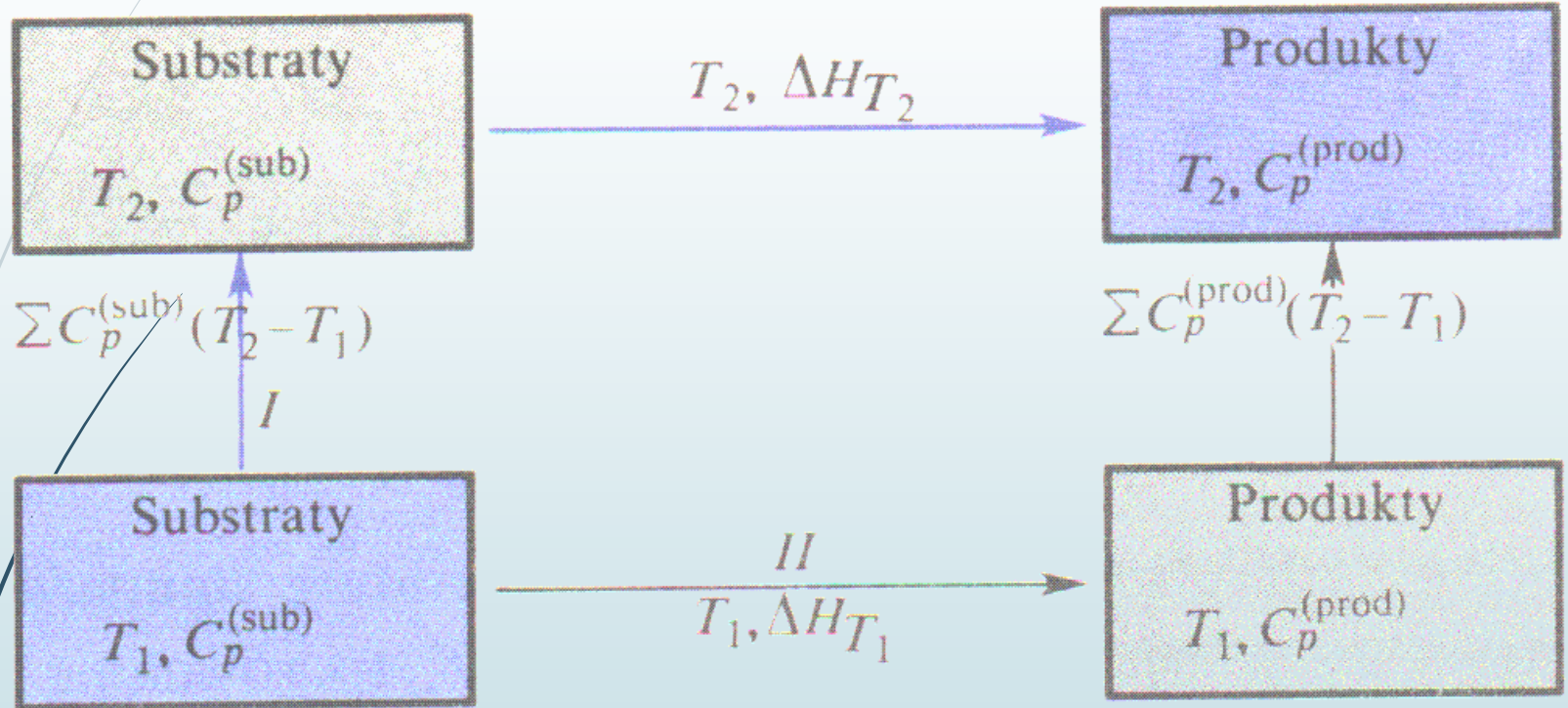


$$\Delta H_x = \Delta H_1 - 2\Delta H_4 - 2\Delta H_3 + \Delta H_5 + 2\Delta H_2 + \Delta H_7$$

# prawo Kirchoffa

2.3. 13

## ZALEŻNOŚĆ CIEPŁA OD TEMPERATURY



**Drogi reakcji**

sposób I – ogrzewanie substratów i przeprowadzenie reakcji

sposób II – przeprowadzenie reakcji i ogrzanie produktów

## Matematyczne sformułowanie prawa KIRCHOFFA

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

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

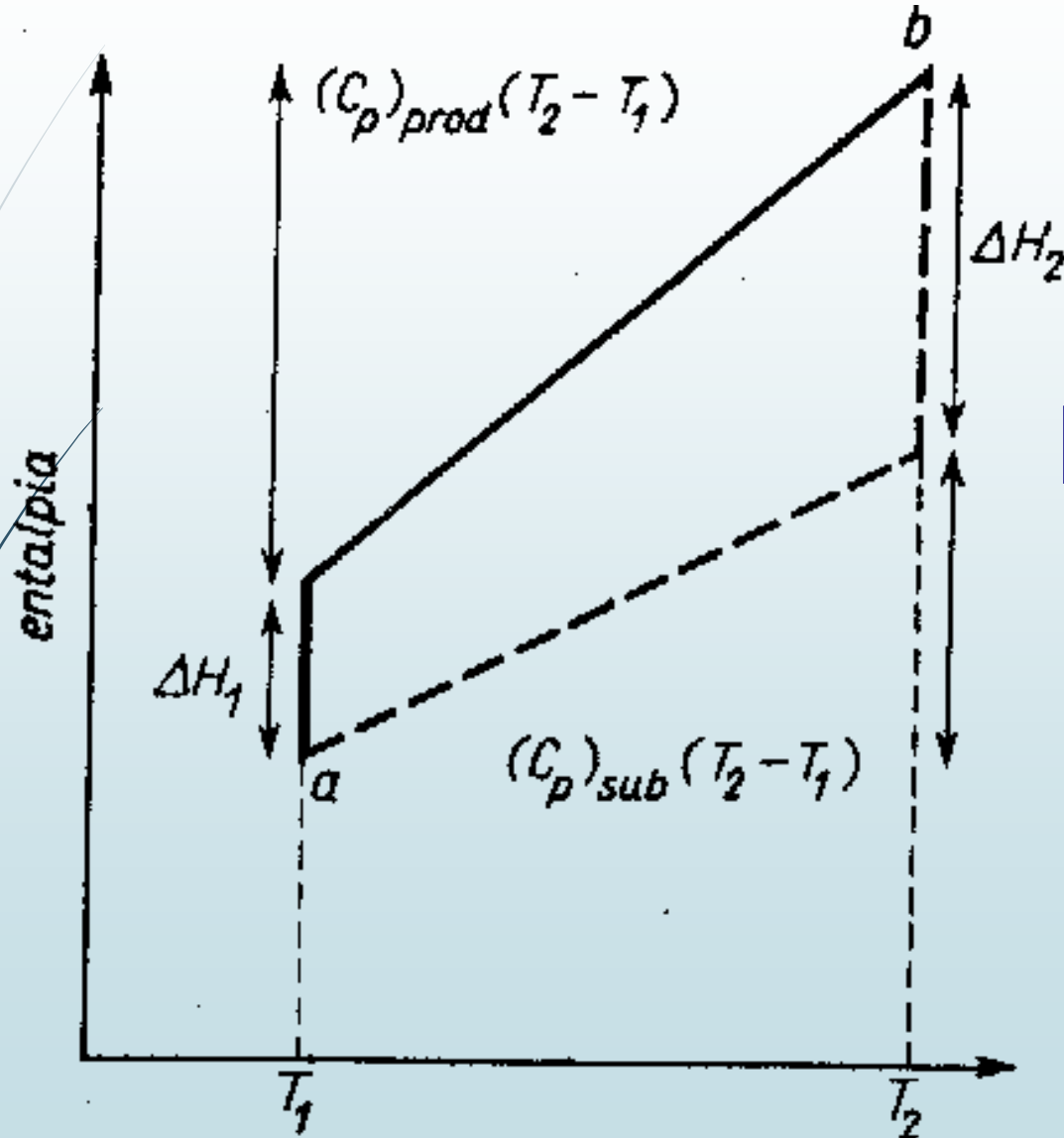
$$\left(\frac{\partial \Delta H_r^o}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial C_p}{\partial \xi}\right)_p = \sum_i \nu_i C_{p,i}^o$$

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

# prawo Kirchoffa

2.3. 15

## Graficzna interpretacja prawa KIRCHOFFA

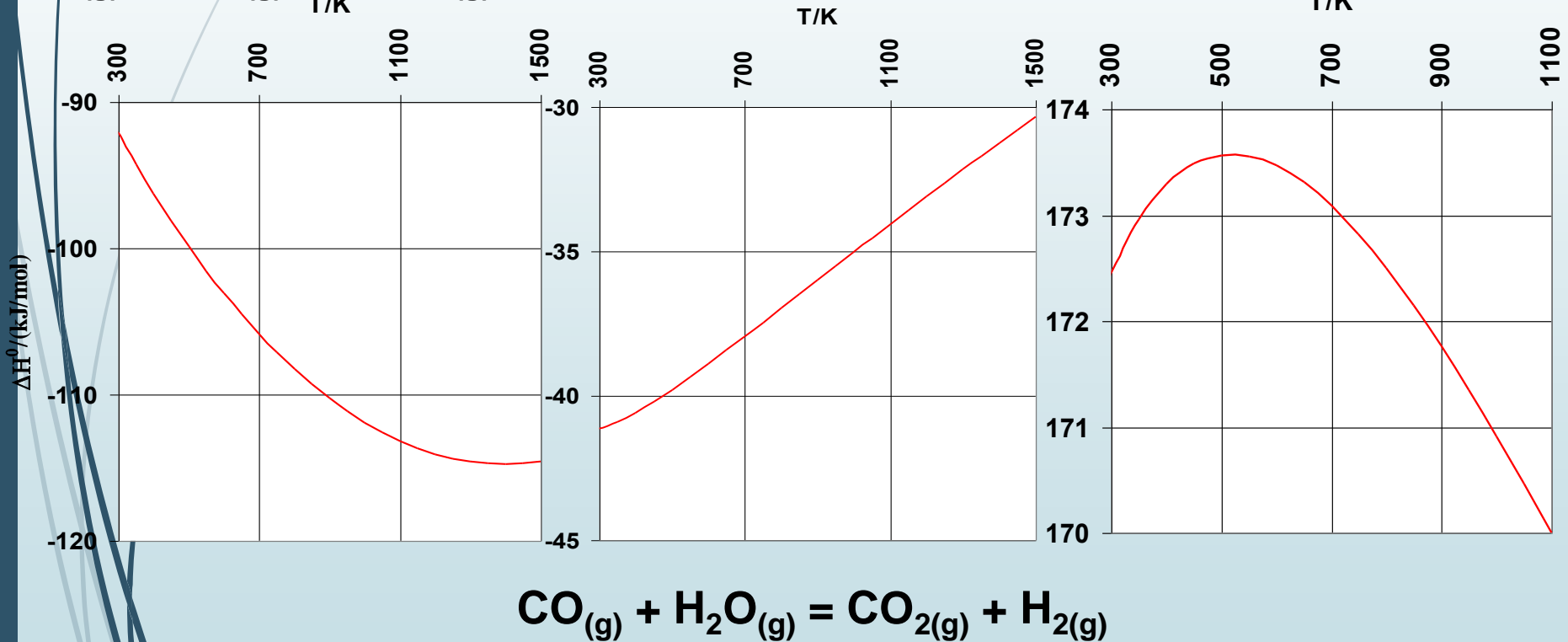
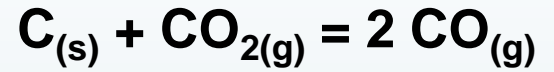
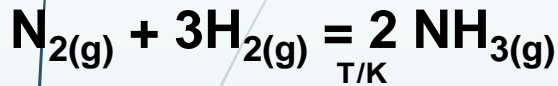


$$C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^{-2}$$

# prawo Kirchoffa

## 2.3. 16

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





# prawo Kirchoffa

2.3. 17

Przykład alternatywnego wzoru roboczego :

$$\Delta C_p^\circ(T) / J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} = \Delta a + \Delta b(T/K) + \Delta c(T/K)^2 + \Delta d(T/K)^3$$

Gdzie :  $\Delta a = \sum_{\text{reagenty}} \nu_i a_i$  .....  $\Delta d = \sum_{\text{reagenty}} \nu_i d_i$

$$\Delta H^\circ(T_1) = \int_{T_0}^{T_1} \Delta C_p(T) dT =$$
$$\Delta H^\circ(T_0) + \Delta a(T_1 - T_0) + \frac{\Delta b}{2} (T_1^2 - T_0^2) +$$
$$\frac{\Delta c}{3} (T_1^3 - T_0^3) + \frac{\Delta d}{4} (T_1^4 - T_0^4)$$

Warunek: ciągłość  $\Delta C_p(T)$  - brak przemian fazowych