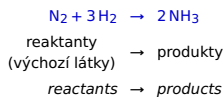


Termochemie

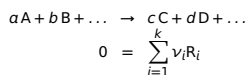
1/21
AB05

Chemická reakce:



Jiný terminologický názor:
výchozí látky → produkty
reaktanty
(látka účastníci se reakce)

Obecný zápis:



kde $\nu_{\text{produkty}} > 0$, $\nu_{\text{reaktanty}} < 0$, např. $\nu_{\text{N}_2} = -1$, $\nu_{\text{H}_2} = -3$, $\nu_{\text{NH}_3} = 2$

● Stechiometrické koeficienty a, b, c, d, \dots nebo ν_i jsou bezrozměrné.

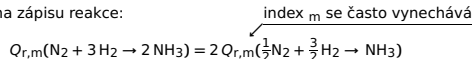
● Jeden mol reakce (*one mole of reaction*, reakční obrát) znamená, že zreaguje ν_i látek v molech, např. zreaguje 1 mol N_2 se 3 moly H_2 a vzniknou 2 moly NH_3 .

Reakční teplo

2/21
AB05

Reakční teplo je množství tepla vyměněné s okolím při izotermickém průběhu reakce. Zpravidla se vztahuje na jeden mol reakce. Další podmínky ($[p]$, $[V]$, ...) je nutno specifikovat.

Reakční teplo závisí na zápisu reakce:



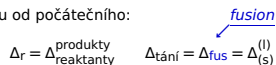
Rozměr: J mol^{-1}

Reakční entalpie $\Delta_r H_m$ je reakční teplo reakce probíhající za dané teploty a tlaku.

Reakční vnitřní energie $\Delta_r U_m$ je reakční teplo reakce probíhající za dané teploty a daného konstantního objemu.

Značení:

Δ značí rozdíl koncového stavu od počátečního:



Potřebujeme standardní podmínky

3/21
AB05

Standardní stav čisté látky je zpravidla její nejstabilnější (občas nejobvyklejší) modifikace za daných podmínek, např. grafit (ne diamant nebo fullerén C_{60}).

Standardní reakční entalpie $\Delta_r H_m^\ominus$ je reakční teplo reakce probíhající za dané teploty a standardního tlaku $p^\ominus \equiv p^{\text{st}} = 100 \text{ kPa} = 1 \text{ bar}$, látky jsou ve svých standardních stavech, plyny se chovají ideálně.

Synonyma: standardní reakční teplo, standardní změna reakční entalpie, izobarické reakční teplo, reakční teplo, tepelné zabarvení reakce.

Poznámky:

Dříve (a občas i dnes) $p^\ominus = 1 \text{ atm} = 101\,325 \text{ Pa}$

* = plimsoll, „žolík“ (*wildcard*) nahrazující použitý standardní stav, též °, *, *

Podle IUPACu:

po r. 1982: STP (*Standard Temperature and Pressure*) = 0°C , 1 bar
do r. 1982: STP (*Standard Temperature and Pressure*) = 0°C , 1 atm
SATP (*Standard Ambient Temperature and Pressure*) = 25°C , 1 bar
NTP (*Normal Temperature and Pressure*) = 20°C , 1 atm

IUPAC = *International Union of Pure and Applied Chemistry*

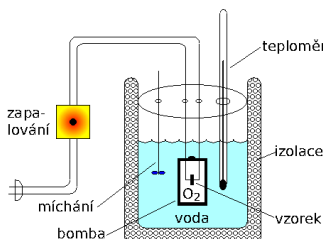
Adiabatický kalorimetr

4/21
AB05

Maximálně izolovaný, měří se zvýšení teploty média (vody)

Kalorimetrická bomba

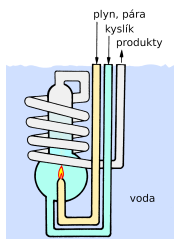
spalná tepla látek (O_2 ; i špatně hořících)



$[V] \Rightarrow$ získám $\Delta_{\text{spal}}U$

Spalovací kalorimetr

vhodný pro plyny



$[p] \Rightarrow$ získám $\Delta_{\text{spal}}H$

Izotermický kalorimetr

5/21
AB05

Měří se teplo (+) nebo tok tepla k udržení dané teploty

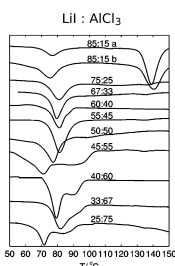
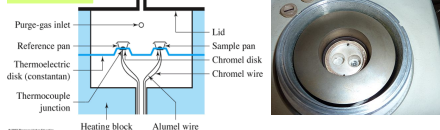
Diferenční skenovací kalorimetr

differential scanning calorimeter, DSC

Porovnává teplo potřebné k ohřátí vzorku s referencí.

Univerzální přístroj pro (s), (l)

heat flux DSC



credits: Wikipedia; Kodre KV, Attardé SR, Yendhe PR, Patil RY, and Barge VU; Yi-Chia Lee et al.

Izotermický titrační kalorimetr (*isothermal titration calorimeter*)

Bod ekvivalence + ΔH , oblíbený v biochemii – vazba ligandu

Přepočítání reakční entalpie a reakční vnitřní energie

6/21
AB05

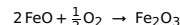
Zanedbáme objem kondenzovaných fází:

$$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_r U_m^\ominus + \Delta_r(pV_m) = \Delta_r U_m^\ominus + \Delta_r \nu^{(g)} RT, \quad \Delta_r \nu^{(g)} = \sum_{i \text{ je plyn}} \nu_i$$

Důkaz:

$$\Delta_r(pV_m) = \sum_{i=1}^k p \nu_i V_{i,m} \quad V_{(l,s)} = 0 \quad \sum_{i \text{ je plyn}} \nu_i p V_{i,m} \quad \text{plyny jsou ideální} \quad \sum_{i \text{ je plyn}} \nu_i RT$$

Příklad. Standardní reakční entalpie reakce



je $\Delta_r H_m^\ominus = -281.41 \text{ kJ mol}^{-1}$ za teploty 298.15 K . Vypočítejte standardní reakční vnitřní energii.

$$\Delta_r \nu^{(g)} = -\frac{1}{2}$$

$$\Delta_r U_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - \Delta_r \nu^{(g)} RT$$

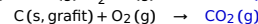
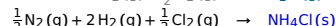
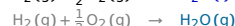
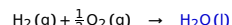
$$= -281.410 \text{ J mol}^{-1} - (-\frac{1}{2}) \cdot 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298.15 \text{ K} = -280.171 \text{ J mol}^{-1} = -280.17 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Standardní slučovací entalpie

7/21
AB05

Slučovací reakce látky A je reakce, při které vzniká **jeden mol** této látky z prvků.

Prvky jsou zpravidla ve skupenství a molekulové formě, která je při dané T (obv. 25°C) a p^\ominus nejstabilnější.



Standardní slučovací entalpie $\Delta_{\text{sl}} H_m^\ominus$ je standardní reakční entalpie slučovací reakce.

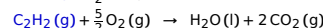
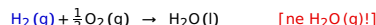
Anglicky: *Standard enthalpy of formation*, $\Delta_f H_m^\ominus$

\Rightarrow Standardní slučovací entalpie prvků v nejstabilnější modifikaci je rovna nule

Standardní spalná entalpie

8/21
AB05

Spalná reakce látky A je reakce, při které z 1 molu látky vzniká reakcí s kyslíkem H_2O , CO_2 , SO_2 , N_2 ...



Standardní spalná entalpie $\Delta_{\text{spal}} H_m^\ominus$ je standardní reakční entalpie spalné reakce.

Anglicky: *Standard enthalpy of combustion*, $\Delta_c H_m^\ominus$

Výhřevnost = $|\Delta_{\text{spal}} H_m^\ominus|$, vzniká $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$

Hessův zákon

9/21
AB05

Jestliže reakce R je lineární kombinací reakcí R_1, R_2, R_3, \dots , pak standardní reakční entalpie reakce R je stejnou lineární kombinací standardních reakčních entalpií reakcí R_1, R_2, R_3, \dots

Volba nul v prvním termodynamickém zákonu:

kvantová chemie: volná jádra a elektrony za teploty 0 K , (g); přepočítání na T :

$$\Delta_r U = \sum_{i=1}^k \nu_i U_i, \quad \Delta_r H = \sum_{i=1}^k \nu_i H_i$$

termochemie: prvky ve svých standardních stavech – závisí na teplotě, zpravidla volíme 25°C

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum_{i=1}^k \nu_i \Delta_{\text{sl}} H_m^\ominus$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = - \sum_{i=1}^k \nu_i \Delta_{\text{spal}} H_m^\ominus$$

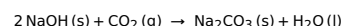
Germain Henri Hess (1802–1850), švýcarsko-ruský chemik a lékař

jiný je: Ludwig Otto Hesse (1811–1874), německý matematik (Hessian, dif. geom., teorie grup)

Příklad

10/21
AB05

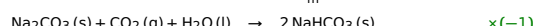
Vypočítejte $\Delta_r H_m^\ominus$ pro reakci ($T = 298.15 \text{ K}$)



Z následujících údajů



$$\Delta_r H_m^\ominus = -129.7 \text{ kJ mol}^{-1}$$



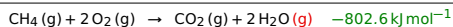
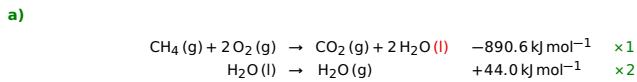
$$\Delta_r H_m^\ominus = -88.1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = 2 \times (-129.7 \text{ kJ mol}^{-1}) + (-1) \times (-88.1 \text{ kJ mol}^{-1}) = -171.3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Příklad 11/21 AB05

Standardní spalná entalpie methanu je $-890.6 \text{ kJ mol}^{-1}$, výparná entalpie vody je 44.0 kJ mol^{-1} .

- a) Jaká je výhřevnost methanu?
 b) Jaká je maximální teoretická účinnost (vzhledem k výhřevnosti) kondenzačního kotle na zemní plyn? Zemní plyn aproximujte čistým methanem.

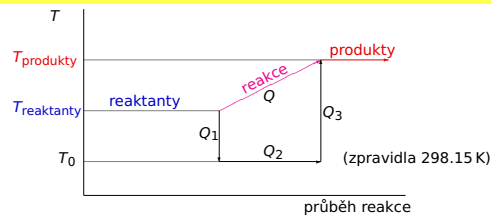


výhřevnost = $802.6 \text{ kJ mol}^{-1}$

- b)
- Všechna voda po spálení je v kapalném stavu (využije se celé kondenzační teplo)

$$\text{účinnost} = \frac{890.6}{802.6} = 110 \%$$

Entalpická bilance 16/21 AB05



$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3$$

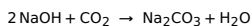
$$Q_1 = \int_{T_{\text{reaktanty}}}^{T_0} \sum_{i=\text{reaktanty}} |v_i| C_{p,i} dT = \int_{T_0}^{T_{\text{reaktanty}}} \sum_{i=\text{reaktanty}} v_i C_{p,i} dT$$

$$Q_2 = \Delta_r H(T_0)$$

$$Q_3 = \int_{T_0}^{T_{\text{produkty}}} \sum_{i=\text{produkty}} v_i C_{p,i} dT$$

Příklad 12/21 AB05

Vypočítejte $\Delta_r H_m^\ominus$ ($T = 298.15 \text{ K}$) pro reakci



z následujících standardních slučovací entalpií

látko i	$\Delta_{\text{sl}} H_m^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$	v_i
$\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$	-1130.8	+1
$\text{NaOH}(\text{s})$	-425.9	-2
$\text{NaHCO}_3(\text{s})$	-949.1	0
$\text{CO}_2(\text{g})$	-393.5	-1
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-285.8	+1
$\Delta_r H_m^\ominus$	-171.3	

Entalpická bilance: adiabatická teplota reakce 17/21 AB05

Adiabatický průběh: $Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 = 0$

Příklad. Vypočítejte teoretickou teplotu plamene methanu spalovaného ve 100% přebytku vzduchu. Methan i vzduch jsou předehřívány na 400 K. Vzduch obsahuje 80% dusíka a 20% kyslíku. Data (všechny látky jsou v plynném stavu):

$$\begin{array}{l} \Delta_{\text{spal}} H_m^\ominus(\text{CH}_4, 298 \text{ K}) = -802 \text{ kJ mol}^{-1} \\ C_{p,m}^\ominus(\text{H}_2\text{O}) = 38 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ C_{p,m}^\ominus(\text{CO}_2) = 46 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ C_{p,m}^\ominus(\text{CH}_4) = 56 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ C_{p,m}^\ominus(\text{O}_2) = 32 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ C_{p,m}^\ominus(\text{N}_2) = 31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{array}$$

Závislost entalpie na teplotě 13/21 AB05

Za konstantního tlaku [p]:

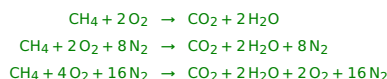
Bez fázového přechodu:

$$H_m(T) = H_m(T_0) + \int_{T_0}^T C_{p,m}(T') dT'$$

S fázovým přechodem kapalina/pára (NBV = normální bod varu):

$$H_m(T) = H_m(T_0) + \int_{T_0}^{T_{\text{NBV}}} C_{p,m}^{(\text{l})}(T') dT' + \Delta_{\text{vyp}} H_m(T_{\text{NBV}}) + \int_{T_{\text{NBV}}}^T C_{p,m}^{(\text{g})}(T') dT'$$

Entalpická bilance: adiabatická teplota reakce 18/21 AB05



$$\begin{array}{l} \Delta_{\text{spal}} H_m^\ominus(\text{CH}_4, 298 \text{ K}) = -802 \text{ kJ mol}^{-1} \\ C_{p,m}^\ominus(\text{H}_2\text{O}) = 38 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ C_{p,m}^\ominus(\text{CO}_2) = 46 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ C_{p,m}^\ominus(\text{CH}_4) = 56 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ C_{p,m}^\ominus(\text{O}_2) = 32 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ C_{p,m}^\ominus(\text{N}_2) = 31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{array}$$

Následující výpočty jsou v K a J mol^{-1} :

$$\begin{array}{l} Q_1 = \int_{400}^{298} (56 + 4 \times 32 + 16 \times 31) dT = 680 \times (298 - 400) = -69360 \\ Q_2 = -802000 \\ Q_3 = \int_{298}^T (46 + 2 \times 38 + 2 \times 32 + 16 \times 31) dT = 682 \times (T - 298) \\ Q_1 + Q_2 + Q_3 = -69360 - 802000 + 682 \times (T - 298) = 0 \\ T = 1576 \text{ K} \end{array}$$

Příklad 14/21 AB05

Entalpii vody za teploty 0 °C položíme rovnu nule. Jaká bude entalpie vodní páry za teploty 150 °C (ve stavu ideálního plynu)? Data:

$$\begin{array}{l} C_{p,m}^{(\text{l})} = 75.6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ \Delta_{\text{vyp}} H_m^\ominus(100^\circ\text{C}) = 40.65 \text{ kJ mol}^{-1} \\ C_{p,m}^{(\text{g})} / (\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) = 28.9 + 0.0146(T/\text{K}) \\ C_{p,m}^{(\text{g})} = 28.9 + 0.0146T \quad (\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, \text{ K}) \end{array}$$

Použijeme základní jednotky SI a pro úspornost je nebudeme psát:

$$\begin{array}{l} H_m(150^\circ\text{C}) = 0 + \int_{273.15}^{373.15} 75.6 dT + 40650 + \int_{373.15}^{423.15} (28.9 + 0.0146T) dT \\ = 75.6 \times 100 + 40650 + \left[28.9T + \frac{0.0146}{2} T^2 \right]_{373.15}^{423.15} \\ = 75.6 \times 100 + 40650 + 28.9 \times 50 + \frac{0.0146}{2} \times (423.15^2 - 373.15^2) \\ = 49945.65 \text{ [J mol}^{-1}] \Rightarrow H_m(150^\circ\text{C}) = 49.95 \text{ kJ mol}^{-1} \end{array}$$

Entalpická bilance: Kirchhoffova věta 19/21 AB05

Určit $\Delta_r H_m^\ominus(T)$, znáte-li $\Delta_r H_m^\ominus(T_0)$ (zpravidla $T_0 = 298.15 \text{ K}$)

$T_{\text{reaktanty}} = T_{\text{produkty}} = T$

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

kde reakční tepelná kapacita je

$$\Delta_r C_{p,m}^\ominus(T) = \sum_{i=1}^k v_i C_{p,m,i}^\ominus(T)$$

diferenciální forma:

$$\left(\frac{\partial \Delta_r H_m^\ominus}{\partial T} \right)_p = \Delta_r C_{p,m}^\ominus$$

Shomateova rovnice [firefox https://webbook.nist.gov/] 15/21 AB05

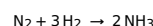
Tepelná kapacita a další veličiny vyjádřené pomocí vzorce, např.

$$\begin{array}{l} \frac{C_{p,m}^\ominus}{\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} = A + Bt + Ct^2 + Dt^3 + E/t^2, \quad \text{kde } t = \frac{T}{1000 \text{ K}} \\ \frac{\Delta_{\text{sl}} H_m(T)}{\text{kJ mol}^{-1}} = \Delta_{\text{sl}} H_m(298.15 \text{ K}) + At + Bt^2/2 + Ct^3/3 + Dt^4/4 - E/t + F \end{array}$$

Viz např. [The NIST Chemistry WebBook](#), JANAF

Příklad [xcat ev/kirchhoff.ev Kirchhoff] 20/21 AB05

Vypočítejte standardní reakční entalpii reakce



při 1000 K. Reakce probíhá v plynné fázi. Data:

$$\begin{array}{l} \Delta_{\text{sl}} H_m^\ominus(\text{NH}_3, 300 \text{ K}) = -46 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \text{Tepelné kapacity } C_{p,m}^\ominus (\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, \text{K}): \\ \text{H}_2(\text{g}): 23.4 + 0.0152 T \\ \text{N}_2(\text{g}): 25.9 + 0.0104 T \\ \text{NH}_3(\text{g}): 19.0 + 0.058 T \end{array}$$

$$\Delta_r C_{p,m}^\ominus = 2 \times 19 - 25.9 - 3 \times 23.4 + (2 \times 0.058 - 0.0104 - 3 \times 0.0152) T = -58.1 + 0.06 T$$

$$\begin{array}{l} \Delta_r H_m^\ominus(1000 \text{ K}) = 2 \times (-46000) + \int_{300}^{1000} (-58.1 + 0.06 T) dT \\ = -92000 - 58.1 \times (1000 - 300) + 0.03 \times (1000^2 - 300^2) \\ = -105370 \end{array}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(1000 \text{ K}) = -105.4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Příklad. V kalorimetru o tepelné kapacitě 35 J K^{-1} je 100 g vody o teplotě 25.00°C . Po vhození železného přemětu o teplotě 80°C a hmotnosti 30 g byla naměřena teplota 26.58°C . Vypočítejte měrnou a molární tepelnou kapacitu železa.

Data: měrná tepelná kapacita vody je $4.2 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$, $M(\text{Fe}) = 55.845 \text{ g mol}^{-1}$

tepelná kapacita kalorimetru a vody:

$$C = 35 \text{ J K}^{-1} + 100 \text{ g} \times 4.2 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1} = 455 \text{ J K}^{-1}$$

entalpická bilance:

$$455 \text{ J K}^{-1} \times (\overset{\text{konc.}}{26.58} - \overset{\text{poč.}}{25.00}) \text{ K} + 30 \text{ g} \times C_{p,\text{sp}} \times (\overset{\text{konc.}}{26.58} - \overset{\text{poč.}}{80}) \text{ K} = 0$$

$$455 \times 1.58 - 30 \times 53.42 \times C_{p,\text{sp}} = 0 \quad [C_{p,\text{sp}}] = \text{J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$$

$$C_{p,\text{sp}} = \underline{0.449 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}}$$

$$C_{p,m} = C_{p,\text{sp}} M = \underline{25.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}$$

$$C_{p,m}/R = 3.01$$