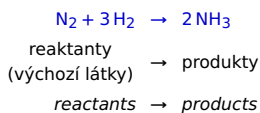


Termochemie

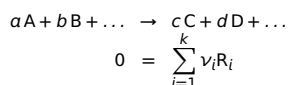
1/22
AB05

Chemická reakce:



Jiný terminologický názor:
výchozí látky → produkty
reaktanty (látky 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

2/22
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: $Q_{r,m}(\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{NH}_3) = 2 Q_{r,m}(\frac{1}{2} \text{N}_2 + \frac{3}{2} \text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_3)$
index m se často vynechává

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: $\Delta_r = \Delta_{\text{reaktanty}}^{\text{produkty}}$ $\Delta_{\text{tání}} = \Delta_{\text{fus}} = \Delta_{(s)}^{(l)}$ (fusion)

Potřebujeme standardní podmínky

3/22
AB05

Standardní stav čisté látky je zpravidla její nejstabilnější (občas nejobvyklejší) modifikace za daných podmínek, např. grafit (ne diamant nebo fulleren 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) $p^\ominus = 1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$

\ominus = 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 = **I**nternational **U**nion of **P**ure and **A**ppplied **C**hemistry

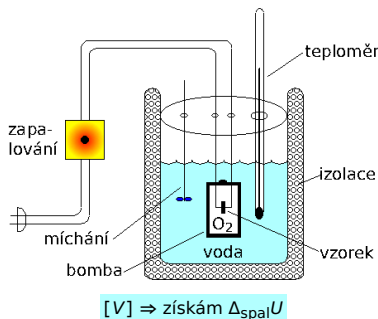
Adiabatický kalorimetr

4/22
AB05

Maximálně izolovaný, měří se zvýšení teploty média (vody)

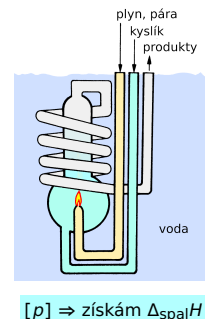
Kalorimetrická bomba

spalná tepla látek (O_2 : i špatně hořících)



Spalovací kalorimetr

vhodný pro plyny



Izotermický kalorimetr

5/22
AB05

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

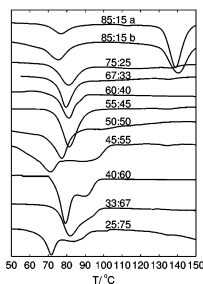
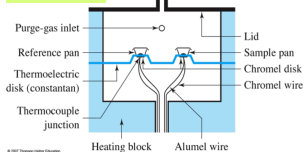
Diferenční skenovací kalorimetr

differential scanning calorimeter, DSC

Porovnává teplo potřebné k ohřátí vzorku s referencí.

Univerzální přístroj pro (s), (l)

heat flux DSC



credits: Wikipedia; Kodre KV, Attarde SR, Yendhe PR, Patil RT, 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

6/22
AB05

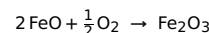
Zanedbáme objem kondenzovaných fází:

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

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. Vypočtete standardní reakční vnitřní energii.

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

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

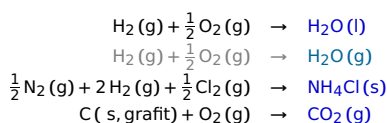
$$= -281410 \text{ J mol}^{-1} - (-\frac{1}{2}) R \cdot 298.15 \text{ K} = -280171 \text{ J mol}^{-1} = -280.17 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Standardní slučovací entalpie

7/22
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.

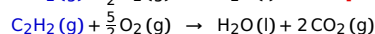
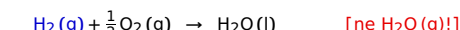
Anglicky: *Standard enthalpy of formation*, $\Delta_f H_m^\ominus$

⇒ Standardní slučovací entalpie prvků v nejstabilnější modifikaci je rovna nule

Standardní spalná entalpie

8/22
AB05

Spalná reakce látky A je reakce, při které z 1 molu látky vzniká reakcí s kyslíkem H_2O , CO_2 , SO_2 , $\text{N}_2 \dots$



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

9/22
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 nuly v prvním termodynamickém zákonu:

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

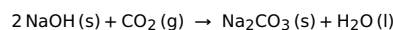
$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum_{i=1}^k \nu_i \Delta_{\text{sl}} H_{\text{mi}}^\ominus$$

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

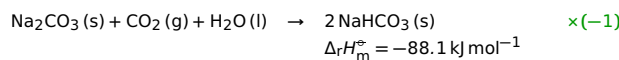
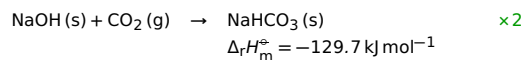
Příklad

10/22
AB05

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



Z následujících údajů



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

Příklad

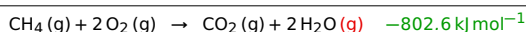
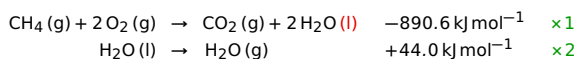
11/22
AB05

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.

a)



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

b)

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

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

Závislost entalpie na teplotě

[xcat.ev/Hnat.ev] 13/22
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):

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

Příklad

14/22
AB05

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

$$C_{p,m}^{(l)} = 75.6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{vyp}} H_m^\ominus(100 \text{ °C}) = 40.65 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$C_{p,m}^{(g)} / (\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) = 28.9 + 0.0146(T/\text{K})$$

$$C_{p,m}^{(g)} = 28.9 + 0.0146T \quad (\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, \text{ K})$$

Použijeme základní jednotky SI a pro úspornost je nebudeme psát:

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

Shomateova rovnice

15/22
AB05

Tepelná kapacita a další veličiny vyjádřené pomocí vzorce, např.

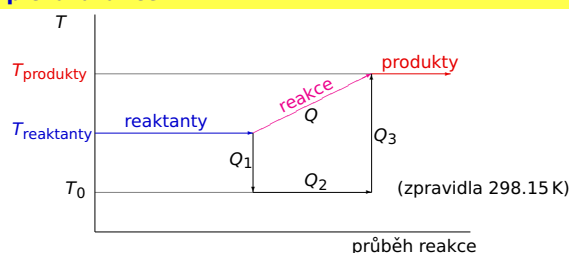
$$\frac{C_{p,m}^\ominus}{\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} = A + Bt + Ct^2 + Dt^3 + E/t^2, \quad \text{kde } t = \frac{T}{1000 \text{ K}}$$

$$\frac{\Delta_{\text{sl}} H_m(T)}{\text{kJ mol}^{-1}} = \Delta_{\text{sl}} H_m(298.15 \text{ K}) + At + Bt^2/2 + Ct^3/3 + Dt^4/4 - E/t + F$$

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

Entalpická bilance

16/22
AB05



$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3$$

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

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

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

Entalpická bilance: adiabatická teplota reakce

17/22
AB05

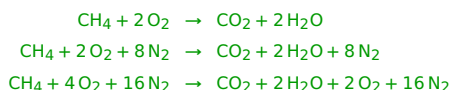
Adiabatický průběh: $Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 = 0$

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

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

Entalpická bilance: adiabatická teplota reakce

18/22
AB05



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

Následující výpočty jsou v K a J mol⁻¹:

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

Entalpická bilance: Kirchhoffova věta

19/22
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

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

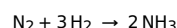
diferenciální forma:

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

Příklad

[xcat ev/kirchhoff.ev Kirchhoff] 20/22
AB05

Vypočtete standardní reakční entalpii reakce



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

$\Delta_{\text{sl}}H_m^\ominus(\text{NH}_3, 300\text{ K}) = -46\text{ kJ mol}^{-1}$ Tepelné kapacity $C_{p,m}^\ominus$ (J K⁻¹ mol⁻¹, K):

H₂(g): 23.4 + 0.0152 T

N₂(g): 25.9 + 0.0104 T

NH₃(g): 19.0 + 0.058 T

$$\Delta_r C_{p,m}^\ominus = 2 \times 19 - 25.9 - 3 \times 23.4 + (2 \times 0.058 - 0.0104 - 3 \times 0.0152)T = -58.1 + 0.067T$$

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus(1000\text{ K}) &= 2 \times (-46000) + \int_{300}^{1000} (-58.1 + 0.067T) dT \\ &= -92000 - 58.1 \times (1000 - 300) + 0.03 \times (1000^2 - 300^2) \\ &= -105370\end{aligned}$$

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

Entalpická bilance: kalorimetrická rovnice

[xcat ev/Hess.ev Hess] 21/22
AB05

Příklad. V kalorimetru o tepelné kapacitě 35 J K⁻¹ je 100 g vody o teplotě 25.0 °C. Po vhození železného přemětu o teplotě 80 °C a hmotnosti 30 g byla naměřena teplota 26.58 °C. Vypočtete měrnou a molární tepelnou kapacitu železa.

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

tepelná kapacita kalorimetru:

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

entalpická bilance:

$$455\text{ J K}^{-1} \times (26.58 - 25)\text{ K} + 30\text{ g} \times C_{p,\text{sp}} \times (26.58 - 80)\text{ K} = 0$$

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

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

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

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

Dodatek: popis tabulek a grafů

22/22
AB05

Konstanty van der Waalsovy rovnice

$$p = RT/(V_m - b) - a/V_m^2$$

Látka	Vzorec	a [Pa m ⁶ mol ⁻²]	b · 10 ⁵ [m ³ mol ⁻¹]
Argon	Ar	0,136184	3,21823
Chlór	Cl ₂	0,634483	5,42285
Fluór	F ₂	0,116381	2,87413
Vodík	H ₂	0,024785	2,66037
Helium	He	0,00346068	2,37622

→ po provedení naznačené operace dostaneme číslo v daných jednotkách

Ar: $b \cdot 10^5$ v jednotkách m³ mol⁻¹ je = 3,21823 ⇒ $b(\text{Ar}) = 3,21823 \times 10^{-5}\text{ m}^3\text{ mol}^{-1}$

Ekvivalentní formy:

● $b \cdot 10^{-5}$ [m³ mol⁻¹]

● b [10⁻⁵m³ mol⁻¹]

● $b/(10^{-5}\text{ m}^3\text{ mol}^{-1})$

● $10^5 b/(\text{m}^3\text{ mol}^{-1})$