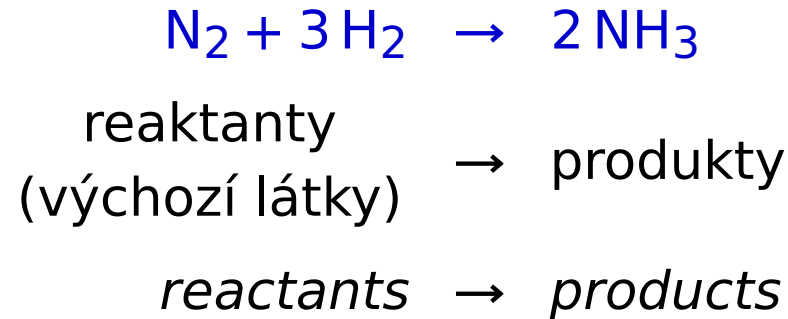


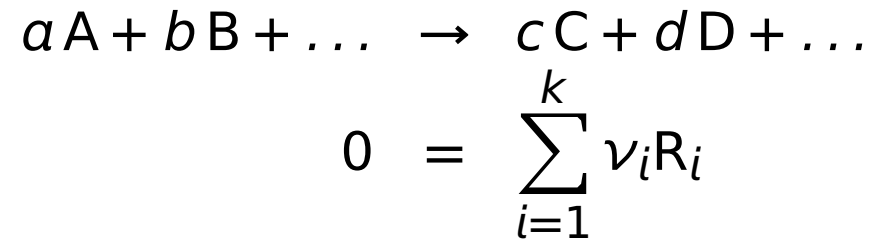
Chemická reakce:



Jiný terminologický názor:

výchozí látky → produkty
 └──────────────────────────────────┘
 reaktanty
 (látky účastnící se reakce)

Obecný zápis:

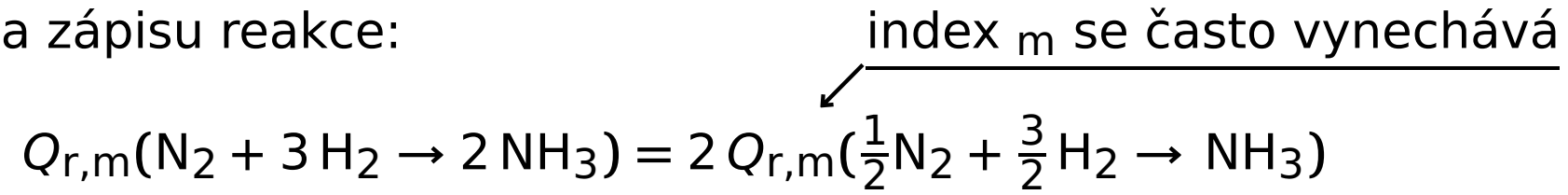


kde $\nu_{\text{produkty}} > 0$, $\nu_{\text{reaktanty}} < 0$, např. $\nu_{\text{N}_2} = -1$, $\nu_{\text{H}_2} = -3$, $\nu_{\text{NH}_3} = 2$

- 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 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:

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

Standardní stav čisté látky je zpravidla její nejstabilnější (občas nejobvyklejší) modifikace za daných podmínek, např. grafit (ne diamant nebo fulleren C₆₀).

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) $p^\ominus = 1 \text{ atm} = 101\,325 \text{ Pa}$

$^\ominus$ = 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

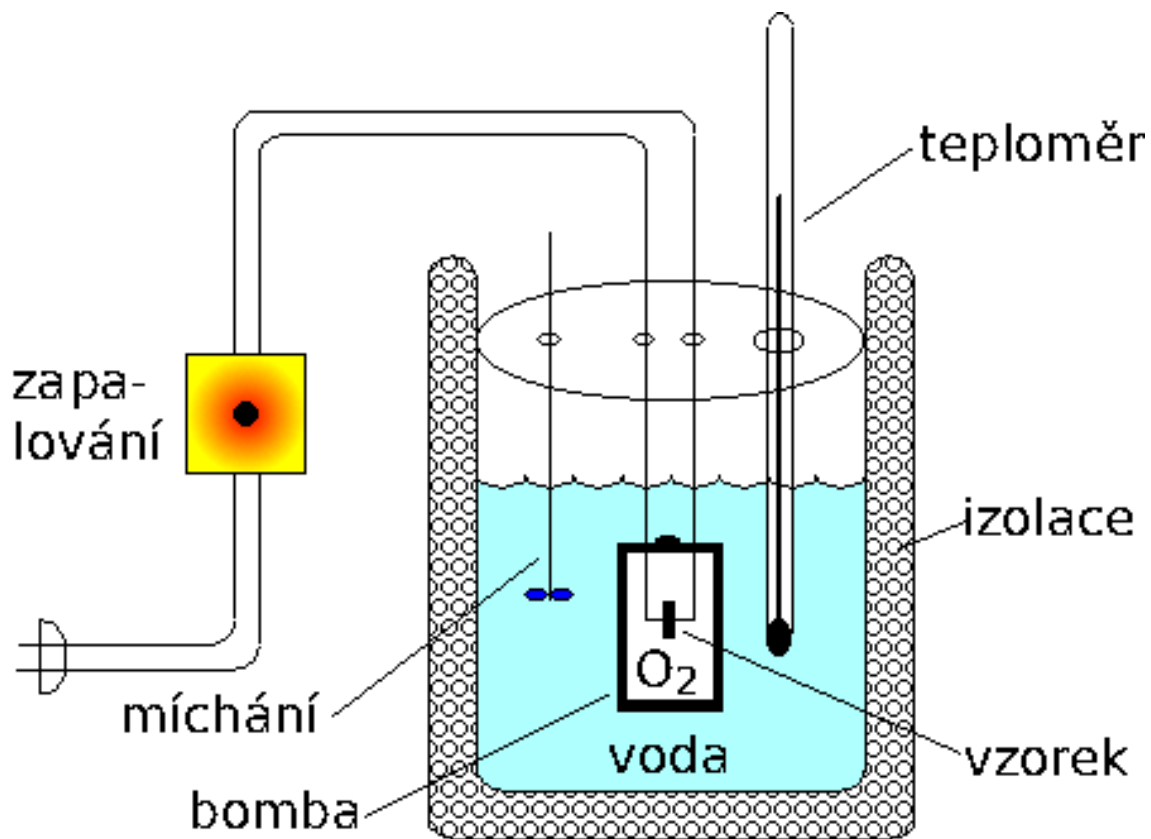
NTP (*Normal Temperature and Pressure*) = 20 °C, 1 atm

IUPAC = **International Union of Pure and Applied Chemistry**

Maximálně izolovaný, měří se zvýšení teploty média (vody)

Kalorimetrická bomba

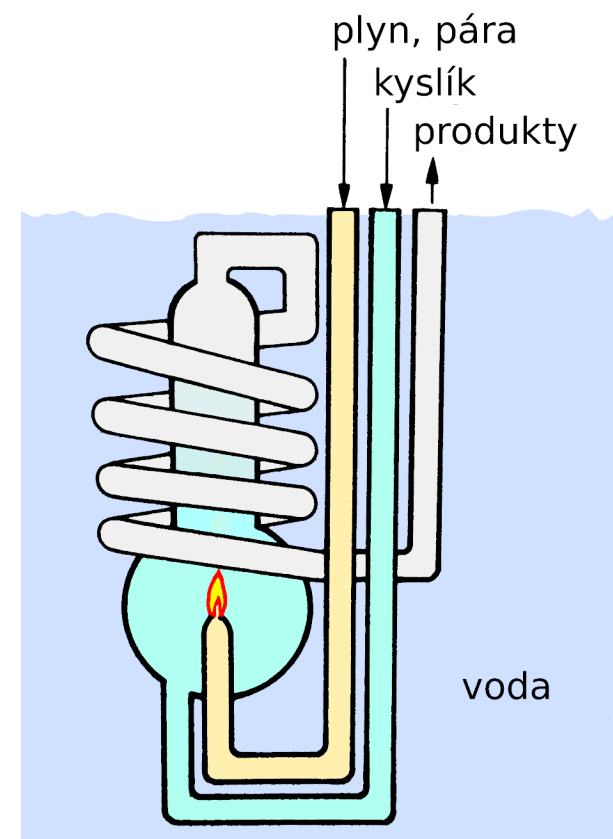
spalná tepla látek (O_2 : i špatně hořících)



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

Spalovací kalorimetr

vhodný pro plyny



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

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

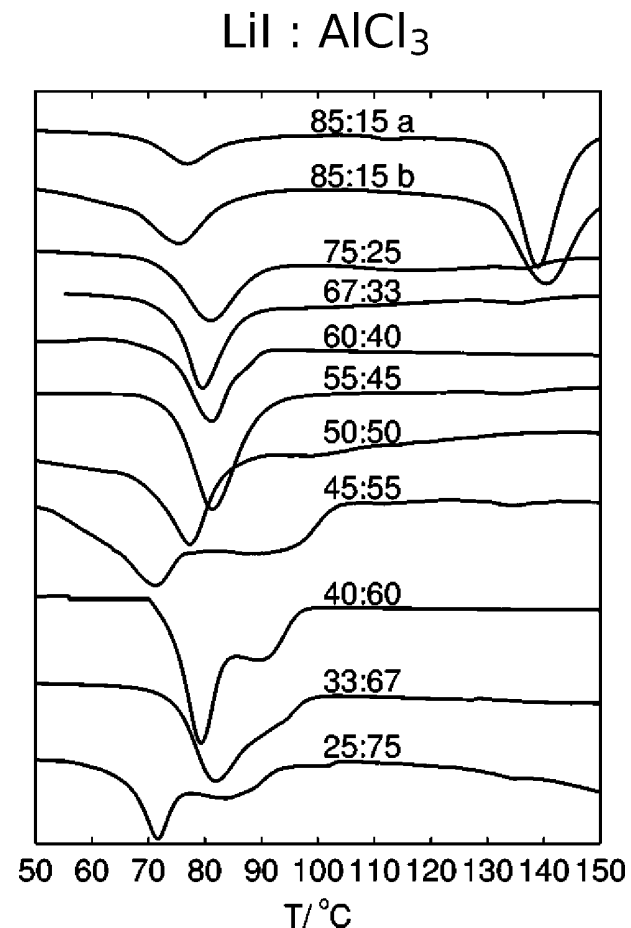
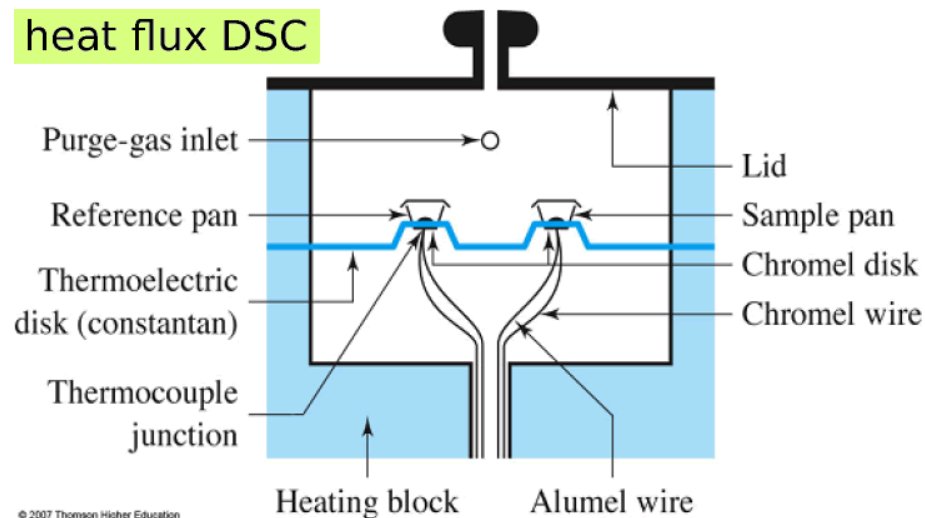
Diferenční skenovací kalorimetr

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 RY, and Barge VU; Yi-Chia Lee et al.

Izotermický titrační kalorimetr (*isothermal titration calorimeter*)

Bod ekvivalence + ΔH , oblíbený v biochemii – vazba ligandu

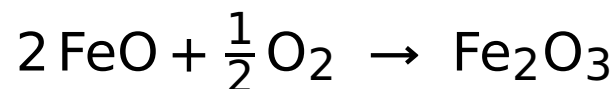
Zanedbáme objem kondenzovaných fází:

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

Důkaz:

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

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.

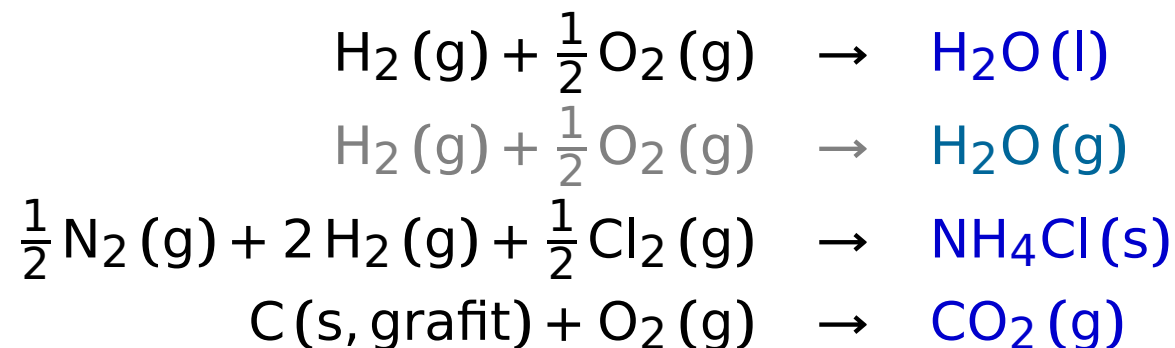
$$\Delta_r \nu^{(g)} = -\frac{1}{2}$$

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

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

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.

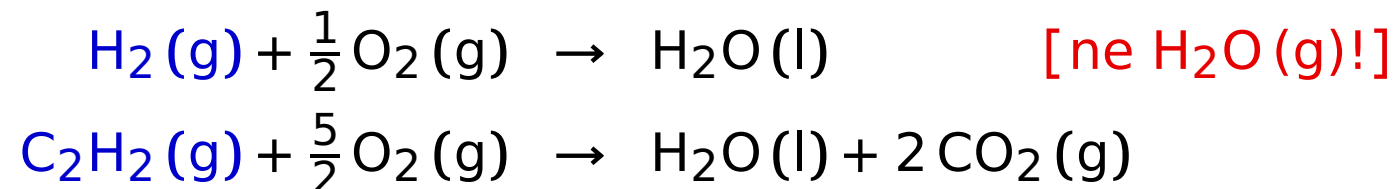


Standardní slučovací entalpie $\Delta_{\text{sl}}H_{\text{m}}^\ominus$ je standardní reakční entalpie slučovací reakce.

Anglicky: *Standard enthalpy of formation*, $\Delta_{\text{f}}H_{\text{m}}^\ominus$

⇒ Standardní slučovací entalpie prvků v nejstabilnější modifikaci je rovna nule

Spalná reakce látky A je reakce, při které z 1 molu látky vzniká reakcí s kyslíkem H₂O, CO₂, SO₂, N₂ ...



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 H₂O(g)

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); přepočet 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

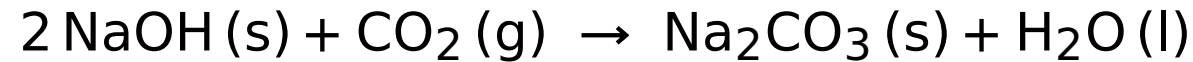
$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum_{i=1}^k \nu_i \Delta_{sl} H_{mi}^\ominus$$

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

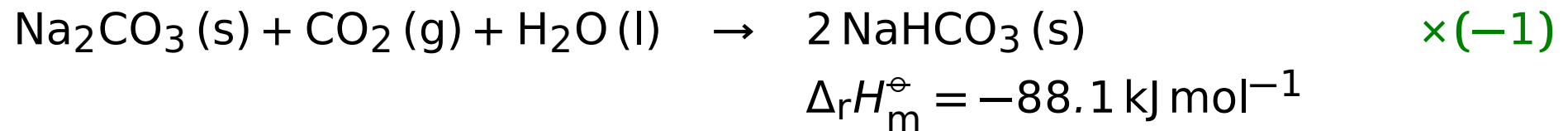
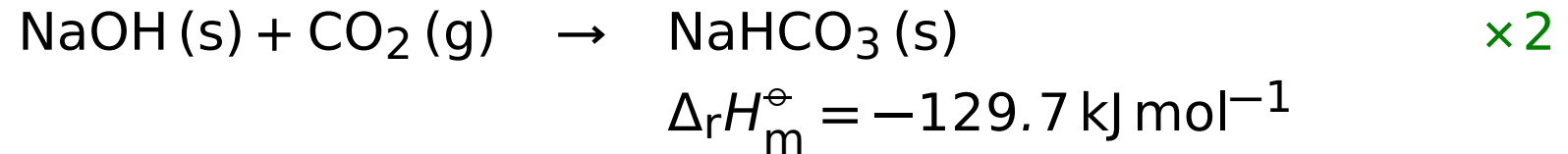
Germain Henri Hess (1802–1850), švýcarsko-ruský chemik a lékař

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

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



Z následujících údajů



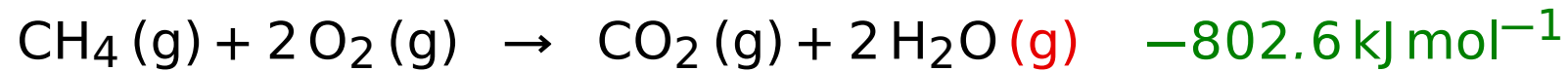
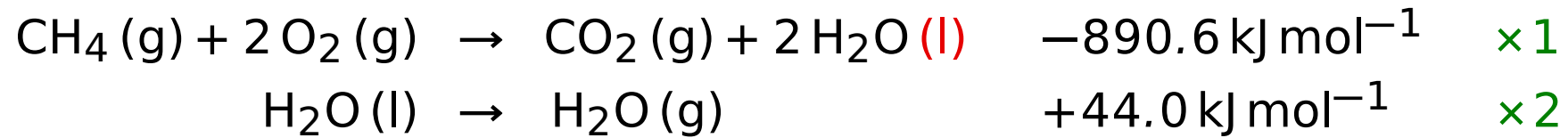
$$\Delta_r H_m^\ominus = 2 \times (-129.7 \text{ kJ mol}^{-1}) + (-1) \times (-88.1 \text{ kJ mol}^{-1}) = \underline{\underline{-171.3 \text{ kJ mol}^{-1}}}$$

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)



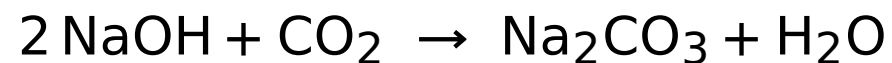
výhřevnost = $802.6 \text{ kJ mol}^{-1}$

b)

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

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

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



z následujících standardních slučovacích entalpií

látka i	$\Delta_{\text{sl}} H_m^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$	ν_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
$\Delta_r H_m^\ominus$	<u>-171.3</u>	

Za konstantního tlaku [p]:

Bez fázového přechodu:

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

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

$$H_m(T) = H_m(T_0) + \int_{T_0}^{T_{\text{NBV}}} C_{pm}^{(l)}(T') dT' + \Delta_{\text{výp}} H_m(T_{\text{NBV}}) + \int_{T_{\text{NBV}}}^T C_{pm}^{(g)}(T') dT'$$

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

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

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

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

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

Použijeme základní jednotky SI a pro úspornost je nebudeme psát:

$$\begin{aligned} H_m(150^\circ\text{C}) &= 0 + \int_{273.15}^{373.15} 75.6 \, dT + 40\,650 + \int_{373.15}^{423.15} (28.9 + 0.0146T) \, dT \\ &= 75.6 \times 100 + 40\,650 + \left[28.9T + \frac{0.0146}{2} T^2 \right]_{373.15}^{423.15} \\ &= 75.6 \times 100 + 40\,650 + 28.9 \times 50 + \frac{0.0146}{2} \times (423.15^2 - 373.15^2) \\ &= 49\,945.65 \text{ [J mol}^{-1}] \quad \Rightarrow \quad \underline{H_m(150^\circ\text{C}) = 49.95 \text{ kJ mol}^{-1}} \end{aligned}$$

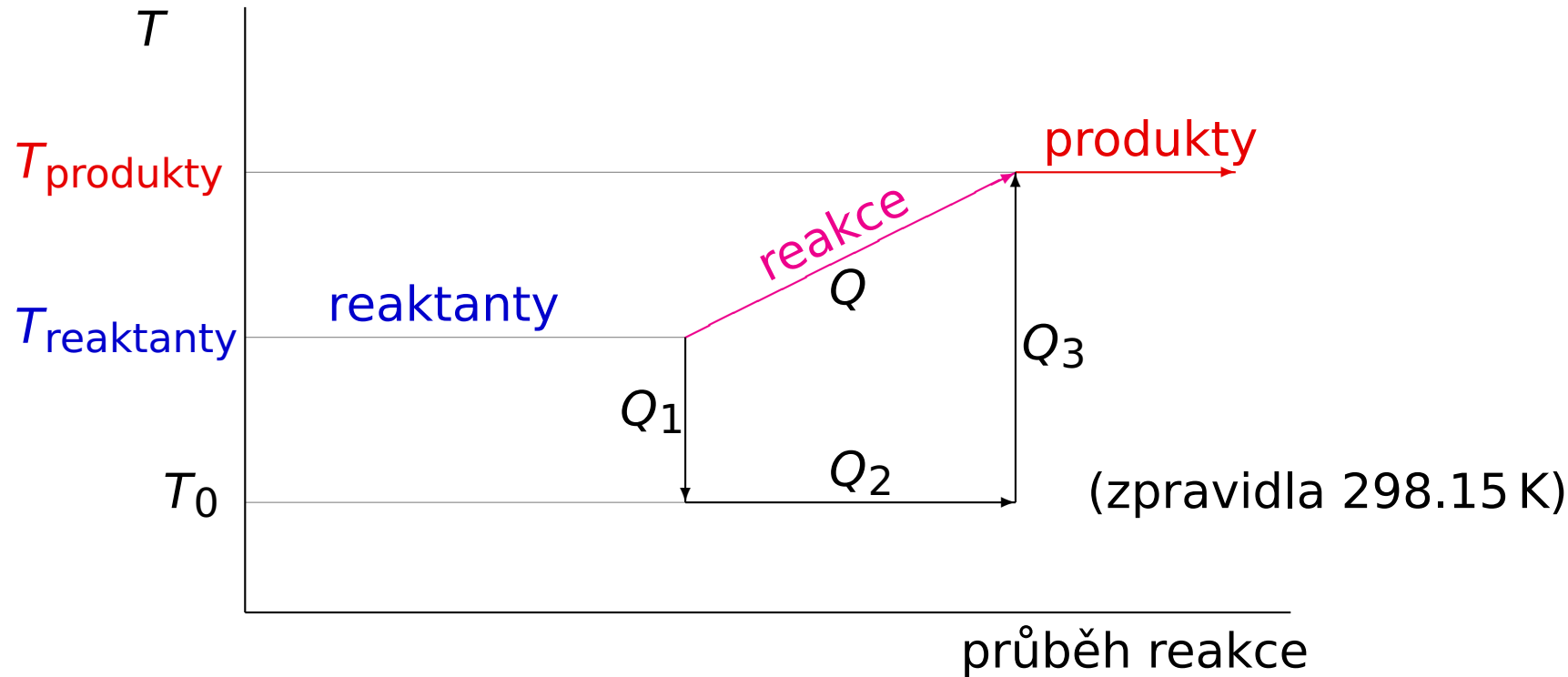
Shomateova rovnice

Tepelná kapacita a další veličiny vyjádřené pomocí vzorce, např.

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

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

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



$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3$$

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

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

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

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 předeheřívány na 400 K. Vzduch obsahuje 80% dusíku a 20% kyslíku. Data (všechny látky jsou v plynném stavu):

$$\Delta_{\text{spal}} H_m^\ominus(\text{CH}_4, 298 \text{ K}) = -802 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$C_{pm}^\ominus(\text{H}_2\text{O}) = 38 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$C_{pm}^\ominus(\text{CO}_2) = 46 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$C_{pm}^\ominus(\text{CH}_4) = 56 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$C_{pm}^\ominus(\text{O}_2) = 32 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$C_{pm}^\ominus(\text{N}_2) = 31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$



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

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

$$Q_1 = \int_{400}^{298} (56 + 4 \times 32 + 16 \times 31) dT = 680 \times (298 - 400) = -69360$$

$$Q_2 = -802000$$

$$Q_3 = \int_{298}^T (46 + 2 \times 38 + 2 \times 32 + 16 \times 31) dT = 682 \times (T - 298)$$

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 = -69360 - 802000 + 682 \times (T - 298) = 0$$

$$\underline{T = 1576 \text{ K}}$$

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

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

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

kde reakční tepelná kapacita je

$$\Delta_r C_{pm}^\ominus(T) = \sum_{i=1}^k \nu_i C_{pmi}^\ominus(T)$$

diferenciální forma:

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

Vypočtete standardní reakční entalpii reakce



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

$$\Delta_{\text{sl}}H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{NH}_3, 300 \text{ K}) = -46 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Tepelné kapacity $C_{p\text{m}}^{\ominus}$ ($\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, \text{K}$):

$$\text{H}_2(\text{g}): 23.4 + 0.0152 T$$

$$\text{N}_2(\text{g}): 25.9 + 0.0104 T$$

$$\text{NH}_3(\text{g}): 19.0 + 0.058 T$$

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{r}}C_{p\text{m}}^{\ominus} &= 2 \times 19 - 25.9 - 3 \times 23.4 + (2 \times 0.058 - 0.0104 - 3 \times 0.0152)T \\ &= -58.1 + 0.06T \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\ominus}(1000 \text{ K}) &= 2 \times (-46\,000) + \int_{300}^{1000} (-58.1 + 0.06T) dT \\ &= -92\,000 - 58.1 \times (1000 - 300) + 0.03 \times (1000^2 - 300^2) \\ &= -105\,370 \end{aligned}$$

$$\underline{\underline{\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\ominus}(1000 \text{ K}) = -105.4 \text{ kJ mol}^{-1}}}$$

Entalpická bilance: kalorimetrická rovnice

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 . Vypočtete 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:

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

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

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

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

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