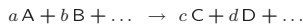


Termochemie

s.1
B03

3. října 2008

Zápis reakce:



nebo ($\nu_{\text{produkty}} > 0$, $\nu_{\text{vých.látky}} < 0$)

$$0 = \sum_{i=1}^k \nu_i R_i$$

Reakční obrát: zreaguje a mol látky A a b mol látky B ...

Reakční teplo Q_r je množství tepla vyměněné s okolím při izotermickém průběhu reakce, vztažené na reakční obrát.

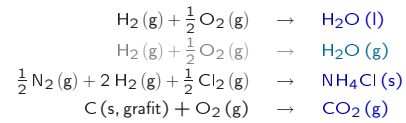
Rozměr: $[Q_r] = \text{J mol}^{-1}$

Standardní slučovací entalpie

s.5
B03

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. 298,15 K) a p^{st} 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 reakční entalpie

s.2
B03

Reakční entalpie z entalpií složek: $\Delta_r H = \sum_{i=1}^k \nu_i H_i$

Standardní reakční entalpie $\Delta_r H_m^\ominus$ je reakční teplo reakce probíhající za dané teploty a standardního tlaku $p^{\text{st}} = 101,325 \text{ kPa}$. Látky jsou ve svých standardních stavech, plyny se chovají ideálně.

Nověji $p^{\text{st}} = 100 \text{ kPa}$.

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

Standardní reakční vnitřní energie

Standardní reakční vnitřní energie $\Delta_r U_m^\ominus$ je reakční teplo reakce probíhající za dané teploty a daného konstantního objemu. Látky jsou ve svých standardních stavech, plyny se chovají ideálně.

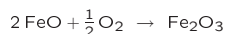
Přepočítání reakční entalpie a reakční vnitřní energie

s.3
B03

Zanedbáme objem kondenzovaných fází:

$$\Delta_r U_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - \Delta_r(pV_m) = \Delta_r H_m^\ominus - \nu^{(\text{g})} RT \quad \nu^{(\text{g})} = \sum_{(\text{g})} \nu_i$$

Příklad. Standardní reakční entalpie reakce



je $\Delta_r H_m^\ominus = -281,41 \text{ kJ mol}^{-1}$ za teploty 298,15 °C. Vypočítejte standardní reakční vnitřní energii.

$-280,17 \text{ kJ mol}^{-1}$

Hessův zákon

s.7
B03

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

$$\Delta_r H = \sum_{i=1}^k \nu_i H_i$$

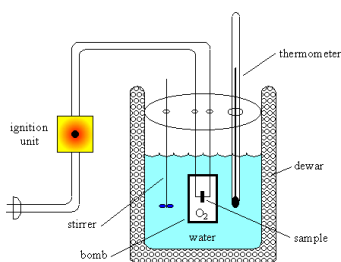
$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum_{i=1}^k \nu_i \Delta_{\text{sl}} H_{mi}^\ominus$$

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

Kalorimetrická bomba

s.4
B03

$[V] \Rightarrow$ měří se $\Delta_r U$



kalorimetrická bomba



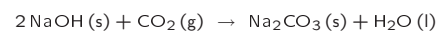
kalorická bomba

Příklady

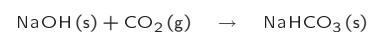
[xcat.ev/Hess.ev/Hess]

s.8
B03

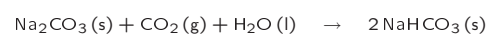
Příklad. Vypočítejte $\Delta_r H_m^\ominus$ pro reakci ($T = 298,15 \text{ K}$)



Z následujících údajů



$$\Delta_r H_m^\ominus = -129,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\Delta_r H_m^\ominus = -88,1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = -100,6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Příklad. Jaká je výhřevnost methanu? Jaká je maximální teoretická účinnost kondenzačního kotle na zemní plyn (\approx methan)?

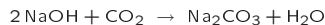
Data: Standardní spalná entalpie methanu je $-890,6 \text{ kJ mol}^{-1}$, výparná entalpie vody je $44,0 \text{ kJ mol}^{-1}$.

$$\Delta_r H_m^\ominus = -100,6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Příklad

s.9
B03

Vypočítejte $\Delta_r H_m^\ominus(T = 298,15 \text{ K})$ pro reakci



Z následujících standardních slučovací entalpií

látko	$\Delta_{\text{sl}} H_m^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$
$\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$	-1130,8
$\text{NaOH}(\text{s})$	-425,9
$\text{NaHCO}_3(\text{s})$	-949,1
$\text{CO}_2(\text{g})$	-393,5
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-285,8

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

Entalpická bilance: Kirchhoffova věta

s.13
B03

Určit $\Delta_r H_m^\ominus(T)$, znáte-li $\Delta_r H_m^\ominus(T_0)$ (zpravidla $T_0 = 298,15 \text{ K}$)

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

kde

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

Diferenciální forma:

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

Závislost entalpie na teplotě

[xcat.ev/HnaT.ev] s.10
B03

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):

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

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

Data:

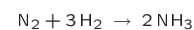
$$\begin{aligned} C_{pm}^{(\text{l})} &= 75,6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ \Delta_{\text{vyp}} H_m^\ominus(100^\circ\text{C}) &= 40,65 \text{ kJ mol}^{-1} \\ C_{pm}^{(\text{g})} / (\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) &= 28,9 + 0,0146(T/\text{K}) \end{aligned}$$

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

Příklad

[xcat.ev/kirchhoff.ev Kirchhoff] s.14
B03

Vypočítejte standardní reakční entalpii reakce



při 1000 K . Reakce probíhá v plynné fázi.

Data:

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

Teplotní kapacity C_{pm}^\ominus [$\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, \text{K}$]:

$$\text{H}_2: 23,4 + 0,0152 T$$

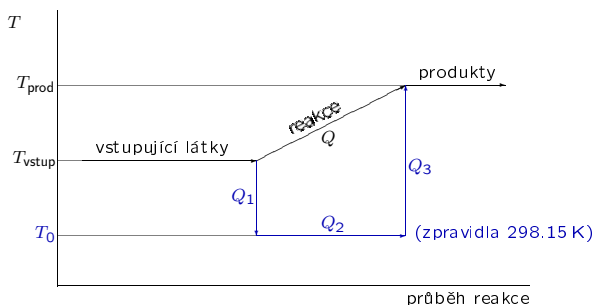
$$\text{N}_2: 25,9 + 0,0104 T$$

$$\text{NH}_3: 19,0 + 0,058 T$$

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

Entalpická bilance

s.11
B03



$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3$$

$$Q_1 = \int_{T_{\text{vstup}}}^{T_0} \sum_{i=\text{vstup}} C_{p,i} dT \quad Q_2 = \Delta_r H(T_0) \quad Q_3 = \int_{T_0}^{T_{\text{prod}}} \sum_{i=\text{prod}} C_{p,i} dT$$

Entalpická bilance: kalorimetrická rovnice

[xcat.ev/Hess.ev Hess] s.15
B03

Příklad. V kalorimetru o tepelné kapacitě 35 J K^{-1} je 100 g vody o teplotě $25,0^\circ\text{C}$. Po vhození železného přemětu o teplotě 80°C a hmotnosti 30 g byla naměřena teplota $27,1^\circ\text{C}$. Vypočítejte měrnou a molární tepelnou kapacitu železa.

Data: měrná tepelná kapacita vody je $4,2 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$, $M(\text{Fe}) = 56 \text{ g mol}^{-1}$

$$C_{\text{kal}} = C_{\text{voda}} + C_{\text{kalorimetr}}$$

Entalpická bilance: adiabatická teplota reakce

s.12
B03

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 .

Data (všechny látky jsou v plynném stavu):

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

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