Přepočet reakční entalpie a reakční vnitřní energie

Zanedbáme objem kondenzovaných fází:

$$\Delta_r H^\ominus_m = \Delta_r U^\ominus_m + \Delta_r(pV_m) = \Delta_r U^\ominus_m + \Delta_r\nu^{(g)}RT, \qquad \Delta_r\nu^{(g)} = \sum_{i\text{ je plyn}} \nu_i$$

Důkaz:

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

Příklad. Standardní reakční entalpie reakce

$$2\,FeO + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow Fe_2O_3$$

je $\Delta_r H^\ominus_m = -281.41\,kJ\,mol^{-1}$ za teploty 298.15 K. Vypočtěte standardní reakční vnitřní energii.

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

$$\Delta_r U^\ominus_m = \Delta_r H^\ominus_m - \Delta_r\nu^{(g)}RT$$

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

Hessův zákon

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

Volba nuly v prvním termodynamickém zákonu:

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

$$\Delta_r H^\ominus_m = \sum_{i=1}^{k} \nu_i \Delta_{sl} H^\ominus_{mi}$$

$$\Delta_r H^\ominus_m = -\sum_{i=1}^{k} \nu_i \Delta_{spal} H^\ominus_{mi}$$

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

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



credit: Wikipedia

Germain Henri Hess (1802–1850), švýcarsko-ruský chemik a lékař
jiný je: Ludwig Otto Hesse (1811–1874), německý matematik (Hessian, dif. geometrie, teorie grup)

Příklad

Vypočtěte $\Delta_r H^\ominus_m$ pro reakci ($T = 298.15$ K)

$$2\,NaOH\,(s) + CO_2\,(g) \rightarrow Na_2CO_3\,(s) + H_2O\,(l)$$

Z následujících údajů

$$NaOH\,(s) + CO_2\,(g) \rightarrow NaHCO_3\,(s) \qquad \Delta_r H^\ominus_m = -129.7\,kJ\,mol^{-1} \qquad \times 2$$

$$Na_2CO_3\,(s) + CO_2\,(g) + H_2O\,(l) \rightarrow 2\,NaHCO_3\,(s) \qquad \Delta_r H^\ominus_m = -88.1\,kJ\,mol^{-1} \qquad \times(-1)$$

$$\Delta_r H^\ominus_m = 2\times(-129.7\,kJ\,mol^{-1}) + (-1)\times(-88.1\,kJ\,mol^{-1}) = -171.3\,kJ\,mol^{-1}$$

Příklad

Standardní spalná entalpie methanu je $-890.6\,kJ\,mol^{-1}$, 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)

$$CH_4\,(g) + 2\,O_2\,(g) \rightarrow CO_2\,(g) + 2\,H_2O\,(l) \qquad -890.6\,kJ\,mol^{-1} \qquad \times 1$$

$$H_2O\,(l) \rightarrow H_2O\,(g) \qquad +44.0\,kJ\,mol^{-1} \qquad \times 2$$

$$CH_4\,(g) + 2\,O_2\,(g) \rightarrow CO_2\,(g) + 2\,H_2O\,(g) \qquad -802.6\,kJ\,mol^{-1}$$

výhřevnost = $802.6\,kJ\,mol^{-1}$

b)

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

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

Příklad

Vypočtěte $\Delta_r H^\ominus_m$ ($T = 298.15$ K) pro reakci

$$2\,NaOH + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$$

z následujících standardních slučovacích entalpií

látka i	$\Delta_{sl}H^\ominus_m$/kJ mol^{-1}	ν_i
Na_2CO_3(s)	−1130.8	×(+1)
NaOH(s)	−425.9	×(−2)
$NaHCO_3$(s)	−949.1	×0
CO_2(g)	−393.5	×(−1)
H_2O(l)	−285.8	×(+1)
$\Delta_r H^\ominus_m$	−171.3	

Závislost entalpie na teplotě

Za konstantního tlaku [p]:

Bez fázového přechodu:

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

S fázovým přechodem kapalina/pára:

$$H_m(T) = H_m(T_0) + \int_{T_0}^{T_{var}} C^{(l)}_{pm}(T')\mathrm{d}T' + \Delta_{výp}H_m(T_{var}) + \int_{T_{var}}^{T} C^{(g)}_{pm}(T')\mathrm{d}T'$$

Příklad

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

$$C^{(l)}_{pm} = 75.6\,J\,K^{-1}\,mol^{-1}$$

$$\Delta_{výp}H^\ominus_m(100\,°C) = 40.65\,kJ\,mol^{-1}$$

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

alternativní zápis: $C^{(g)}_{pm} = 28.9 + 0.0146\,T \quad (J\,K^{-1}\,mol^{-1},\ K)$

Použijeme základní jednotky SI a pro úspornost je nebudeme psát:

$$H_m(150\,°C) = 0 + \int_{273.15}^{373.15} 75.6\,\mathrm{d}T + 40\,650 + \int_{373.15}^{423.15} (28.9 + 0.0146\,T)\,\mathrm{d}T$$

$$= 75.6\times 100 + 40\,650 + \left[28.9\,T + \frac{0.0146}{2}T^2\right]_{373.15}^{423.15}$$

$$= 75.6\times 100 + 40\,650 + 28.9\times 50 + \frac{0.0146}{2}\times\left(423.15^2 - 373.15^2\right)$$

$$= 49\,945.65\ [J\,mol^{-1}] \quad \Rightarrow \quad H_m(150\,°C) = 49.95\,kJ\,mol^{-1}$$

Shomateova rovnice a NIST

firefox https://webbook.nist.gov

Tepelná kapacita a další veličiny vyjádřené pomocí vzorce, např.

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

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

Viz např. The NIST Chemistry WebBook, JANAF

Příklad – syntéza amoniaku

firefox https://webbook.nist.gov

Stanovte standardní entalpii reakce

$$N_2 + 3\,H_2 \rightarrow 2\,NH_3$$

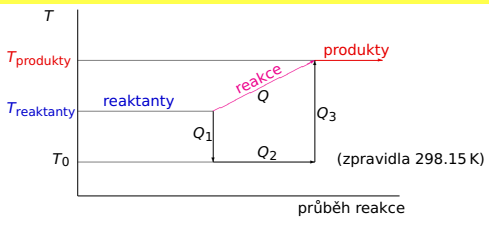
při 1000 K. Použijte databázi NIST.

- Zadáme látku a zaklikneme "gas phase thermochemistry data"
- Najdeme slučovací entalpii: $\Delta_f H^\circ_{gas}$ (pro 298.15 K, pro prvky je ovšem 0)
- Klikneme na "View table." a vyhledáme pro danou teplotu sloupec $H^\circ - H^\circ_{298.15}$ (kJ/mol).

plyn	$\Delta_f H^\circ_{gas}$ (kJ/mol)	$H^\circ - H^\circ_{298.15}$ (kJ/mol)
N_2	0	21.46
H_2	0	20.68
NH_3	−45.94 ± 0.35	32.64

$$\Delta_r H_m(1000\,K) = 2\times(32.64 - 45.94) - 21.46 - 3\times 20.68 = -110.1\,kJ\,mol$$

Entalpická bilance



$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3$

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

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

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

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

Entalpická bilance: adiabatická teplota reakce

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

Příklad. a) Jaká je teoretická teplota plamene směsi methanu se vzduchem v 100% přebytku, je-li teplota 10 °C a tlak 1 bar? Vzduch obsahuje 80 % dusíku a 20 % kyslíku. **b)** Jak tlustou betonovou desku nadzvedne výbuch takové směsi? Data (všechny látky jsou v plynném stavu):

$$\begin{aligned}
\Delta_{\text{spal}}H^{\ominus}_{\text{m}}(\text{CH}_4,\,298\,\text{K}) &= -802\,\text{kJ mol}^{-1}\\
C^{\ominus}_{pm}(\text{H}_2\text{O}) &= 38\,\text{J mol}^{-1}\,\text{K}^{-1}\\
C^{\ominus}_{pm}(\text{CO}_2) &= 46\,\text{J mol}^{-1}\,\text{K}^{-1}\\
C^{\ominus}_{pm}(\text{CH}_4) &= 56\,\text{J mol}^{-1}\,\text{K}^{-1}\\
C^{\ominus}_{pm}(\text{O}_2) &= 32\,\text{J mol}^{-1}\,\text{K}^{-1}\\
C^{\ominus}_{pm}(\text{N}_2) &= 31\,\text{J mol}^{-1}\,\text{K}^{-1}\\
\varrho_{\text{beton}} &= 2.4\,\text{g cm}^{-3}
\end{aligned}$$

Hoření:

- difuzní plamen – difuze plynu a vzduchu: svíčka; $\sim 1\,\text{mm s}^{-1}$
- deflagrace – šíření tepelnou vodivostí: plynový hořák, spalovací motor, puška; $\sim 1\,\text{m s}^{-1}$
- detonace – šíření rázovou vlnou: trhaviny, benzin s nízkým oktanovým číslem; $\sim 1\,\text{km s}^{-1}$

Entalpická bilance: adiabatická teplota reakce

a)

$$\begin{aligned}
\text{CH}_4 + 2\,\text{O}_2 &\rightarrow \text{CO}_2 + 2\,\text{H}_2\text{O}\\
\text{CH}_4 + 2\,\text{O}_2 + 8\,\text{N}_2 &\rightarrow \text{CO}_2 + 2\,\text{H}_2\text{O} + 8\,\text{N}_2 \quad \text{(stechiom.)}\\
\text{CH}_4 + 4\,\text{O}_2 + 16\,\text{N}_2 &\rightarrow \text{CO}_2 + 2\,\text{H}_2\text{O} + 2\,\text{O}_2 + 16\,\text{N}_2 \quad \text{(přebytek)}
\end{aligned}$$

$\Delta_{\text{spal}}H^{\ominus}_{\text{m}}(\text{CH}_4,\,298\,\text{K}) = -802\,\text{kJ mol}^{-1}$
$C^{\ominus}_{pm}(\text{H}_2\text{O}) = 38\,\text{J mol}^{-1}\,\text{K}^{-1}$
$C^{\ominus}_{pm}(\text{CO}_2) = 46\,\text{J mol}^{-1}\,\text{K}^{-1}$
$C^{\ominus}_{pm}(\text{CH}_4) = 56\,\text{J mol}^{-1}\,\text{K}^{-1}$
$C^{\ominus}_{pm}(\text{O}_2) = 32\,\text{J mol}^{-1}\,\text{K}^{-1}$
$C^{\ominus}_{pm}(\text{N}_2) = 31\,\text{J mol}^{-1}\,\text{K}^{-1}$
$\varrho_{\text{beton}} = 2.4\,\text{g cm}^{-3}$

To je $1/21 = 4.8\,\%$ methanu ve směsi
(mez výbušnosti ≈ bod vzplanutí = 4.4–5 %, podle metody)

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

$$\begin{aligned}
Q_1 &= \int_{283}^{298} (56 + 4\times 32 + 16\times 31)\,\text{d}T = 680\times(298-283) = 10200\\
Q_2 &= -802000\\
Q_3 &= \int_{298}^{T} (46 + 2\times 38 + 2\times 32 + 16\times 31)\,\text{d}T = 682\times(T-298)
\end{aligned}$$

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 = 10200 - 802000 + 682\times(T-298) = 0 \quad\Rightarrow\quad \underline{T = 1459\,\text{K}}$$

b) Tlak vzroste o $1\,\text{bar}\times(1459/283-1) = 4.16\,\text{bar} = h\varrho_{\text{beton}}g$ $\quad\Rightarrow\quad$ $\underline{h \approx 18\,\text{m}}$
(látkové množství plynů se nemění)

Závislost reakční entalpie na teplotě

Určit $\Delta_{\text{r}}H^{\ominus}_{\text{m}}(T)$, znáte-li $\Delta_{\text{r}}H^{\ominus}_{\text{m}}(T_0)$ (zpravidla $T_0 = 298.15\,\text{K}$)

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

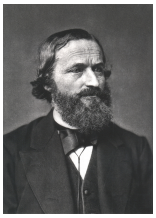
$$\Delta_{\text{r}}H^{\ominus}_{\text{m}}(T) = \Delta_{\text{r}}H^{\ominus}_{\text{m}}(T_0) + \int_{T_0}^{T} \Delta_{\text{r}}C^{\ominus}_{pm}(T)\,\text{d}T$$

kde reakční tepelná kapacita je

$$\Delta_{\text{r}}C^{\ominus}_{pm}(T) = \sum_{i=1}^{k} \nu_i C^{\ominus}_{pmi}(T)$$

diferenciální forma:

$$\left(\frac{\partial \Delta_{\text{r}}H^{\ominus}_{\text{m}}}{\partial T}\right)_p = \Delta_{\text{r}}C^{\ominus}_{pm}$$



credit: Wikipedie

Též **Kirchhoffova věta**, Kirchhoffův vzorec či Kirchhoffův zákon, nezaměňovat se (známějšími) Kirchhoffovými zákony pro elektrické obvody.

Příklad

Vypočtěte standardní reakční entalpii reakce

$$\text{N}_2 + 3\,\text{H}_2 \rightarrow 2\,\text{NH}_3$$

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

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

Tepelné kapacity $C^{\ominus}_{pm}$ ($\text{J K}^{-1}\,\text{mol}^{-1}$,K):

$\text{H}_2\text{(g)}$: $23.4 + 0.0152\,T$
$\text{N}_2\text{(g)}$: $25.9 + 0.0104\,T$
$\text{NH}_3\text{(g)}$: $19.0 + 0.058\,T$

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

$$\begin{aligned}
\Delta_{\text{r}}H^{\ominus}_{\text{m}}(1000\,\text{K}) &= 2\times(-46\,000) + \int_{300}^{1000} (-58.1 + 0.06T)\,\text{d}T\\
&= -92000 - 58.1\times(1000-300) + 0.03\times(1000^2 - 300^2)\\
&= -105370
\end{aligned}$$

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

Entalpická bilance: kalorimetrická rovnice

Příklad. V kalorimetru o tepelné kapacitě $35\,\text{J K}^{-1}$ 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. Vypočtěte 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:

konc. poč. konc. poč.

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

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

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

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

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