Přepočet reakční entalpie a reakční vnitřní energie

Zanedbáme objem kondenzovaných fází:

$$\Delta_\mathrm{r}H^{\ominus}_\mathrm{m} = \Delta_\mathrm{r}U^{\ominus}_\mathrm{m} + \Delta_\mathrm{r}(pV_\mathrm{m}) = \Delta_\mathrm{r}U^{\ominus}_\mathrm{m} + \Delta_\mathrm{r}\nu^{(\mathrm{g})}RT\,, \qquad \Delta_\mathrm{r}\nu^{(\mathrm{g})} = \sum_{i\text{ je plyn}} \nu_i$$

Důkaz:

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

Příklad. Standardní reakční entalpie reakce

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

je $\Delta_\mathrm{r}H^{\ominus}_\mathrm{m} = -281.41\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ za teploty 298.15 K. Vypočtěte standardní reakční vnitřní energii.

$$\Delta_\mathrm{r}\nu^{(\mathrm{g})} = -\tfrac{1}{2}$$

$$\Delta_\mathrm{r}U^{\ominus}_\mathrm{m} = \Delta_\mathrm{r}H^{\ominus}_\mathrm{m} - \Delta_\mathrm{r}\nu^{(\mathrm{g})}RT$$

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

Hessův zákon

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

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 ($T = 298.15\,\mathrm{K}$)

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

Z následujících údajů

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

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

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

Příklad

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

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)

$$\begin{array}{rcll} \mathrm{CH_4\,(g) + 2\,O_2\,(g)} & \rightarrow & \mathrm{CO_2\,(g) + 2\,H_2O\,(l)} & -890.6\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}} \quad \times 1 \\ \mathrm{H_2O\,(l)} & \rightarrow & \mathrm{H_2O\,(g)} & +44.0\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}} \quad \times 2 \\ \hline \mathrm{CH_4\,(g) + 2\,O_2\,(g)} & \rightarrow & \mathrm{CO_2\,(g) + 2\,H_2O\,(g)} & -802.6\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}} \end{array}$$

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

b)

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

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

Příklad

Vypočtěte $\Delta_r H^{\ominus}_m$ ($T = 298.15\,\mathrm{K}$) pro reakci

$$2\,\mathrm{NaOH} + \mathrm{CO_2} \rightarrow \mathrm{Na_2CO_3} + \mathrm{H_2O}$$

z následujících standardních slučovacích entalpií

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

Závislost entalpie na teplotě

Za konstantního tlaku [p]:

Bez fázového přechodu:

$$H_{\mathrm{m}}(T) = H_{\mathrm{m}}(T_0) + \int_{T_0}^{T} C_{p\mathrm{m}}(T')\mathrm{d}T'$$

S fázovým přechodem kapalina/pára:

$$H_{\mathrm{m}}(T) = H_{\mathrm{m}}(T_0) + \int_{T_0}^{T_{\mathrm{var}}} C_{p\mathrm{m}}^{(\mathrm{l})}(T')\mathrm{d}T' + \Delta_{\mathrm{výp}}H_{\mathrm{m}}(T_{\mathrm{var}}) + \int_{T_{\mathrm{var}}}^{T} C_{p\mathrm{m}}^{(\mathrm{g})}(T')\mathrm{d}T'$$

Příklad

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

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

$$\Delta_{\mathrm{výp}}H_{\mathrm{m}}^{\ominus}(100\,^{\circ}\mathrm{C}) = 40.65\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$$

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

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

Použijeme základní jednotky SI a pro úspornost je nebudeme psát:

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

$$= 75.6\times100 + 40\,650 + \left[28.9\,T + \frac{0.0146}{2}T^2\right]_{373.15}^{423.15}$$

$$= 75.6\times100 + 40\,650 + 28.9\times50 + \frac{0.0146}{2}\times\left(423.15^2 - 373.15^2\right)$$

$$= 49\,945.65\ [\mathrm{J\,mol^{-1}}] \quad \Rightarrow \quad \underline{H_{\mathrm{m}}(150\,^{\circ}\mathrm{C}) = 49.95\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}}$$

Shomateova rovnice a NIST

Tepelná kapacita a další veličiny vyjádřené pomocí vzorce, např.

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

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

Viz např. The NIST Chemistry WebBook, JANAF

Příklad – syntéza amoniaku

Stanovte standardní entalpii reakce

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

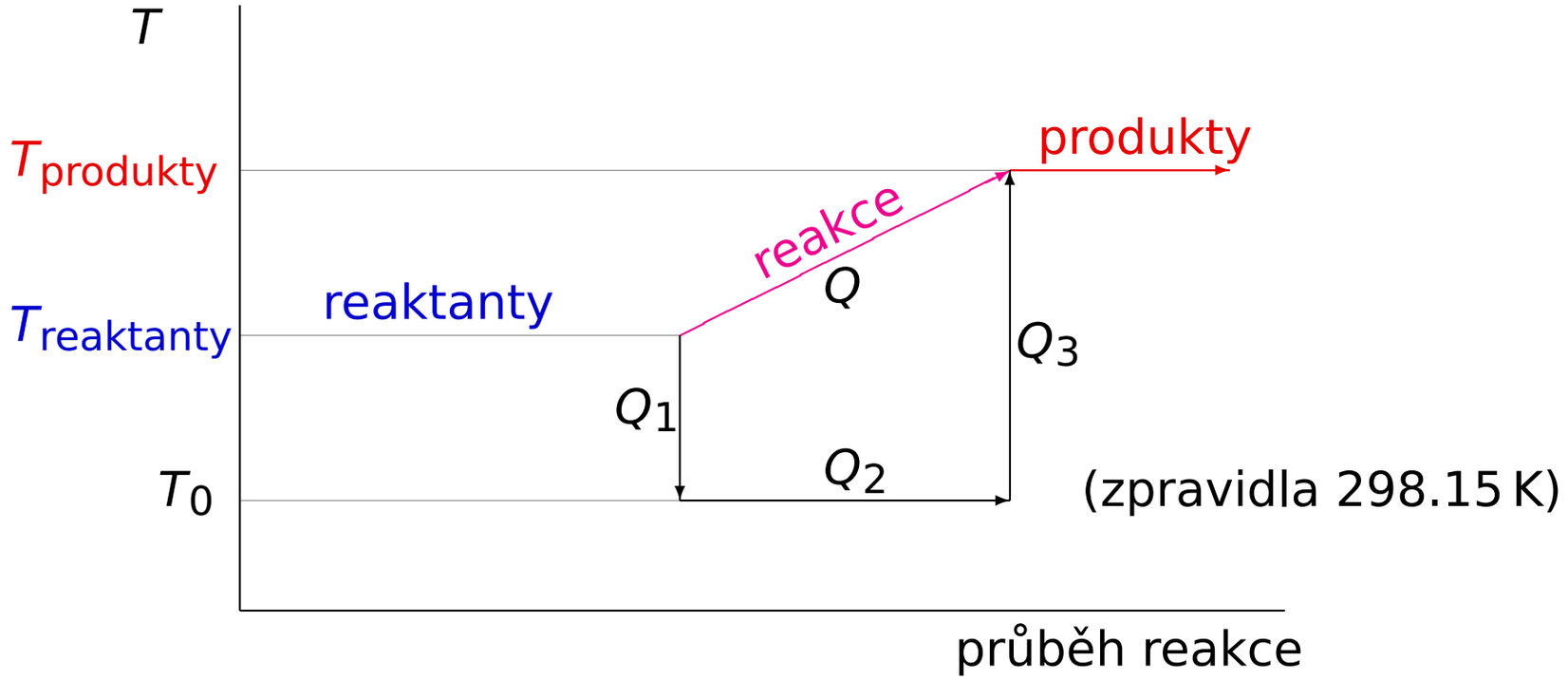
při 1000 K. Použijte databázi NIST.

- 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

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

Entalpická bilance



$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3$$

Adiabatický průběh:

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 = 0$$

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

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

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

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):

$$\begin{aligned}
\Delta_{\mathrm{spal}} H^{\ominus}_{\mathrm{m}}(\mathrm{CH_4},\, 298\,\mathrm{K}) &= -802\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}} \\
C^{\ominus}_{p\mathrm{m}}(\mathrm{H_2O}) &= 38\,\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}} \\
C^{\ominus}_{p\mathrm{m}}(\mathrm{CO_2}) &= 46\,\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}} \\
C^{\ominus}_{p\mathrm{m}}(\mathrm{CH_4}) &= 56\,\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}} \\
C^{\ominus}_{p\mathrm{m}}(\mathrm{O_2}) &= 32\,\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}} \\
C^{\ominus}_{p\mathrm{m}}(\mathrm{N_2}) &= 31\,\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}} \\
\varrho_{\mathrm{beton}} &= 2.4\,\mathrm{g\,cm^{-3}}
\end{aligned}$$

Hoření:

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

Entalpická bilance: adiabatická teplota reakce

a)

$$\mathrm{CH_4 + 2\,O_2 \rightarrow CO_2 + 2\,H_2O}$$

$$\mathrm{CH_4 + 2\,O_2 + 8\,N_2 \rightarrow CO_2 + 2\,H_2O + 8\,N_2}\ \text{(stechiom.)}$$

$$\mathrm{CH_4 + 4\,O_2 + 16\,N_2 \rightarrow CO_2 + 2\,H_2O + 2\,O_2 + 16\,N_2}\ \text{(přebytek)}$$

$$\begin{aligned}
\Delta_{\mathrm{spal}}H^{\ominus}_{\mathrm{m}}(\mathrm{CH_4},\,298\,\mathrm{K}) &= -802\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}\\
C^{\ominus}_{pm}(\mathrm{H_2O}) &= 38\,\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}\\
C^{\ominus}_{pm}(\mathrm{CO_2}) &= 46\,\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}\\
C^{\ominus}_{pm}(\mathrm{CH_4}) &= 56\,\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}\\
C^{\ominus}_{pm}(\mathrm{O_2}) &= 32\,\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}\\
C^{\ominus}_{pm}(\mathrm{N_2}) &= 31\,\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}\\
\varrho_{\mathrm{beton}} &= 2.4\,\mathrm{g\,cm^{-3}}
\end{aligned}$$

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

Následující výpočty jsou v K a $\mathrm{J\,mol^{-1}}$:

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

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

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

Závislost reakční entalpie na teplotě

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

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

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

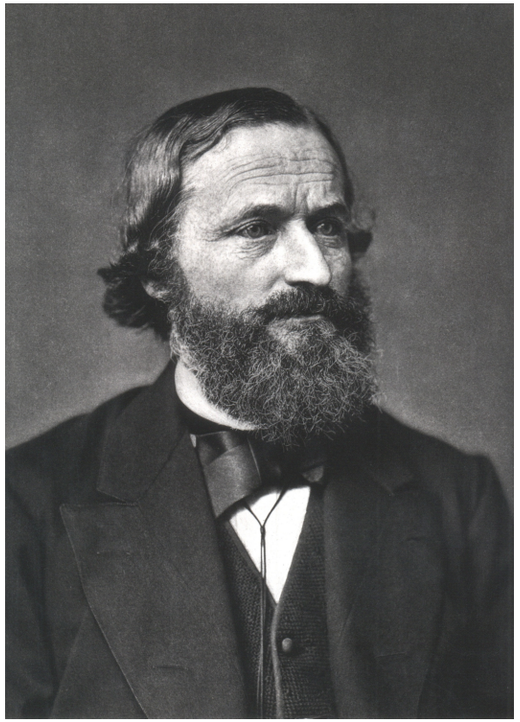
kde reakční tepelná kapacita je

$$\Delta_\mathrm{r}C^{\ominus}_{p\mathrm{m}}(T) = \sum_{i=1}^{k} \nu_i C^{\ominus}_{p\mathrm{m}i}(T)$$

diferenciální forma:

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

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



credit: Wikipedie

Příklad

Vypočtěte standardní reakční entalpii reakce

$$\mathrm{N_2 + 3\,H_2 \rightarrow 2\,NH_3}$$

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

$\Delta_{\mathrm{sl}} H^{\ominus}_{\mathrm{m}}(\mathrm{NH_3}, 300\,\mathrm{K}) = -46\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$

Tepelné kapacity $C^{\ominus}_{p\mathrm{m}}$ ($\mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}$,K):

$\mathrm{H_2(g)}$: $23.4 + 0.0152\,T$

$\mathrm{N_2(g)}$: $25.9 + 0.0104\,T$

$\mathrm{NH_3(g)}$: $19.0 + 0.058\,T$

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

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

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

Entalpická bilance: kalorimetrická rovnice

Příklad. V kalorimetru o tepelné kapacitě $35\,\mathrm{J\,K^{-1}}$ je $100\,\mathrm{g}$ vody o teplotě $25.00\,^\circ\mathrm{C}$. Po vhození železného přemětu o teplotě $80\,^\circ\mathrm{C}$ a hmotnosti $30\,\mathrm{g}$ byla naměřena teplota $26.58\,^\circ\mathrm{C}$. Vypočtěte měrnou a molární tepelnou kapacitu železa.
Data: měrná tepelná kapacita vody je $4.2\,\mathrm{J\,K^{-1}\,g^{-1}}$, $M(\mathrm{Fe}) = 55.845\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$

tepelná kapacita kalorimetru a vody:

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

entalpická bilance:

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

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

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

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

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