

## 6. Termodynamika chemických procesov

Výpočet termodynamických funkcií chemických procesov má spoločný teoretický základ s fyzikálnymi procesmi. Znalosť termodynamických funkcií je významná, pretože dopredu umožňuje posúdiť charakter chemických reakcií, t.j. pomocou nich možno uskutočniť rozbor o možnosti uskutočnenia reakcie, o jej energetickej náročnosti ako aj o rovnováhe chemickej reakcie. Termodynamická analýza však neposkytuje informácie o rýchlosti chemických reakcií. Pomocou termodynamických funkcií ďalej možno vyšetriť optimálne reakčné podmienky za účelom získania maximálneho výťažku produktu a ekonomického efektu výroby a pritom rešpektovať otázky bezpečnosti vyplývajúce z podstaty deja a pod. V spojení s látkovou bilanciou procesu termodynamické funkcie umožňujú určiť energetickú bilanciu, z ktorej potom možno určiť spotrebu plynu, pary, elektriny, vody, ako aj vhodný spôsob určenia výmenných plôch výmenníkov tepla.

Medzi veličiny dôležité na termodynamické posúdenie chemických reakcií patria predovšetkým:

- zmena entalpie, prípadne zmena vnútornej energie sústavy počas reakcie (tzv. reakčná entalpia za stáleho tlaku a reakčná vnútorná energia za stáleho objemu),
- zmena entropie,
- zmena voľnej energie a zmena voľnej entalpie,
- rovnovážna konštanta chemickej reakcie.

V tejto kapitole sa budeme zaoberať s prvými tromi skupinami termodynamických veličín. Otázkami chemickej rovnováhy sa budeme zaoberať v kap. 12.

### 6.1 VÝPOČET ZMENY ENTALPIE A ZMENY VNÚTORNEJ ENERGIE

Sústavy, v ktorých prebiehajú chemické reakcie, sú vždy viacčložkové a môžu byť uzavreté alebo prietochné, homogénne alebo heterogénne,

Predpokladajme, že v homogénnej sústave prebieha jedna chemická reakcia, ktorú možno vyjadriť nasledujúcou všeobecnou stechiometrickou rovnicou



prípadne

$$\sum_i \nu_i M_i = 0$$

(6.1-1)

V priebehu reakcie budeme predpokladať, že nastane zmena  $T, P, n_i$ , prípadne  $T, V, n_i$ .

Úplný diferenciál stavových funkcií entalpie a vnútornej energie možno vyjadriť nasledujúcimi rovnicami

$$\begin{aligned} dH(T, P, n_i) &= \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \\ &+ \sum_i \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} d n_i \end{aligned} \quad (6.1-2)$$

a

$$\begin{aligned} dU(T, V, n_i) &= \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, n_i} dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, n_i} dV + \\ &+ \sum_i \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} d n_i \end{aligned} \quad (6.1-3)$$

Prvé dve parciálne derivácie v týchto rovniciach už boli vyjadrené v kap. 4. pomocou merateľných veličín. Z rovnice (4.6-8) pre zmenu entalpie sústavy vyplýva vzťah

$$dH = c_p dT + \left[ v - T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] dP + \sum_i \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} d n_i \quad (6.1-4)$$

Vzhľadom na to, že väčšina priemyselných reakcií sa uskutočňuje za konštantného tlaku, v ďalšom sa nebudeme zaoberať zmenou vnútornej energie sústavy počas chemickej reakcie. V prípade, že by sme boli postavení pred úlohu, určiť zmenu vnútornej energie sústavy, môžeme ju vypočítať zo zmeny entalpie.

Aby sme mohli použiť rovnicu (6.1-4) na výpočet zmeny entalpie sústavy, musíme vyjadriť aj parciálnu deriváciu entalpie podľa látkového množstva  $n_i$  pomocou merateľnej veličiny.

Ak v sústave prebieha chemická reakcia, látkové množstvá jednotlivých zložiek  $n_i$  nie sú nezávisle premenné, ich vzájomná zmena je viazaná stochiometrickou rovnicou. Vzťah medzi látkovým množstvom jednotlivých zložiek

v priebehu reakcie možno vyjadriť pomocou jednej premennej, a to buď rozsahom reakcie  $\xi$  alebo stupňom premeny kľúčovej zložky  $X_A$ .

Podľa rovnice (2.2-19) zmenu rozsahu reakcie možno vyjadriť

$$d\xi = \frac{dn_A}{\nu_A} = \frac{dn_B}{\nu_B} = \dots = \frac{dn_R}{\nu_R} = \frac{dn_S}{\nu_S} = \frac{dn_i}{\nu_i} \quad (6.1-5)$$

alebo pomocou stupňa premeny (rov. (2.2-21))

$$d\xi = \frac{n_{A0}}{(-\nu_A)} dX_A \quad (6.1-6)$$

Keďže pre každú reakciu poznáme vzájomný vzťah premeny látkového množstva každej zložky  $i$  (pozri látkovú bilančnú tabuľku), možno súčet parciálnych derivácií entalpie podľa  $n_i$  nahradiť jednou parciálnou deriváciou podľa rozsahu reakcie, t.j.

$$\sum_i \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} dn_i = \left( \frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P} d\xi \quad (6.1-7)$$

(Rovnica sa dá odvodiť pomocou parciálnej mólovej entalpie, pozri kap. 7.5.)

Parciálna derivácia entalpie podľa rozsahu reakcie pri stálom tlaku a stálej teplote je tzv. **reakčná mólová entalpia (reakčné teplo)**

$$\Delta_r h_T = \sum_i \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = \left( \frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P} \quad (6.1-8)$$

Pretože absolútnu hodnotu reakčnej entalpie nepoznáme, na jednoznačné určenie jej hodnoty treba zaviesť štandardný stav. Pre jednotlivé sústavy je definovaný nasledovne:

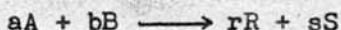
Pre plynnú sústavu sa štandardný stav volí ako stav ideálneho plynu pri tlaku  $P_0 = 100 \text{ kPa}$  a pri teplote  $298 \text{ K}$  (v staršej literatúre nájdeme pri  $18 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Pre kvapalnú sústavu sa za štandardný stav volí stav kvapaliny pri tlaku  $P_0 = 100 \text{ kPa}$  a pri teplote sústavy.

Pre tuhú sústavu sa za štandardný stav volí najčastejšia tuhá modifikácia látky za tlaku  $P_0 = 100 \text{ kPa}$  a pri teplote sústavy.

Reakčnú entalpiu v štandardnom stave budeme označovať indexom <sup>0</sup> hore a dole príslušnou teplotou T, napr.  $\Delta_r h_{298}^0$ .

Reakčnú entalpiu chemickej reakcie možno určiť experimentálne z merania v kalorimetri. Napríklad ak necháme v uzavretej sústave za stáleho tlaku a pri stálej teplote prebehnúť reakciu



potom zo zvýšenia teploty tepelného zásobníka možno vypočítať hodnoty reakčnej entalpie danej chemickej reakcie.

Pre sústavu, ako aj pre tepelný zásobník možno vyjadriť I. zákon termodynamický

$$(dH)_{\text{súst.}} = dQ_{(P)\text{súst.}}, \quad \text{resp.} \quad (dH)_{\text{zás.}} = dQ_{(P)\text{zás.}}$$

pričom zmenu entalpie sústavy spôsobí chemický dej, pri ktorom za konštantnej teploty a tlaku nastane zmena zloženia vplyvom chemickej reakcie (výchoďiskové zložky sa pritom úplne premenia na produkty).

$$(dH)_{\text{súst.}} = \left( \frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P} d\xi = \Delta_r h_T^0 \cdot d\xi$$

Sústava má byť pri stálej teplote. Možné to je len vtedy, ak medzi sústavou a tepelným zásobníkom nastane výmena tepla (preto aj názov reakčné teplo). Zmena entalpie sústavy spôsobí zmenu entalpie tepelného zásobníka, čo možno vyjadriť nasledovne

$$(dH)_{\text{zás.}} = C_{P\text{zás.}} \cdot dT$$

Ak je zásobník tepla dostatočne veľký, potom zmena teploty kvapaliny v zásobníku bude malá a preto tepelnú kapacitu  $C_{P\text{zás.}}$  možno považovať za konštantnú. Ak prebehne v sústave za konštantnej teploty a tlaku chemická reakcia s rozsahom  $\xi$ , zmení sa teplota zásobníka o  $\Delta T_{\text{zás.}} = (T_2 - T_1)$  a reakčná entalpia potom je

$$\Delta_r h_T = \frac{C_{Pz} \Delta T_z}{\xi}$$

Reakčná mólová entalpia (reakčné teplo) je množstvo tepla pripadajúce na 1 mol látky, ktoré sústava pri úplnej reakcii vymení s okolím tak, aby v sústave bola konštantná teplota a konštantný tlak.

Ak sústava pri chemickej reakcii za konštantnej teploty a tlaku uvoľňuje teplo, vtedy je  $\Delta_r h_T < 0$  a reakcia je exotermická. V prípade, že sústava pri reakcii za konštantnej teploty a tlaku prijíma teplo z okolia, vtedy je  $\Delta_r h_T > 0$  a reakcia je endotermická.

Reakčné teplá chemických reakcií sa spravidla netabelujú vzhľadom na ich veľkú rozmanitosť. Táto tabuľka nie je potrebná, pretože pre každú reakciu možno hodnotu reakčnej entalpie určiť výpočtom zo zlučovacích entalpií alebo zo spalných teplôt zlučeníí.

Ak sa v sústave uskutočňuje chemický dej, zmenu entalpie sústavy možno vyjadriť rovnicou, v ktorej sú parciálne derivácie vyjadrené merateľnými termodynamickými veličinami

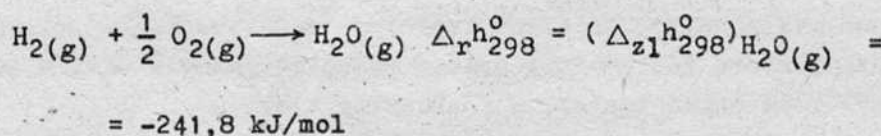
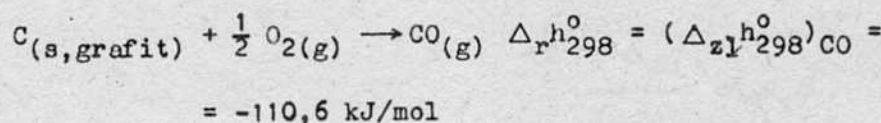
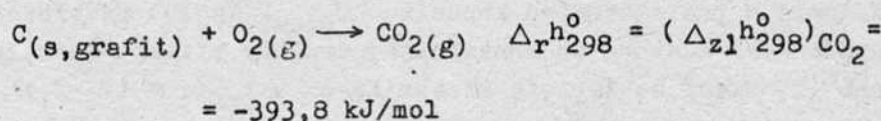
$$dH = C_P dT + \left[ V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP + (\Delta_r h_T) d\xi \quad (6.1-9)$$

$$dh = \underbrace{\sum y_i c_{p,i}}_{c_{p,zmesi}} dT + \left[ v - T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dp + \frac{\Delta_r h_T}{\sum \nu_i} d\xi \quad (*)$$

### 6.1.1 Výpočet reakčnej entalpie zo zlučovacích entalpií

Zlučovacia mólová entalpia (zlučovacie teplo) v štandardnom stave je definovaná ako množstvo tepla, ktoré sústava vymení s okolím pri reakcii, pri ktorej vznikne 1 mol zlučenyiny zo stabilných prvkov pri štandardnom stave. Je to vlastne reakčná entalpia pri vzniku 1 mol zlučenyiny zo stálych prvkov.

Štandardnú zlučovaciu entalpiu zložky  $i$  budeme označovať  $(\Delta_{z1} h_T^0)_i$ . Jej hodnoty sú tabelované (pozri prílohu tab. III) alebo ich možno vypočítať z väzbových energií [4, 8]. Napr. štandardné zlučovacie entalpie  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  sú nasledujúce

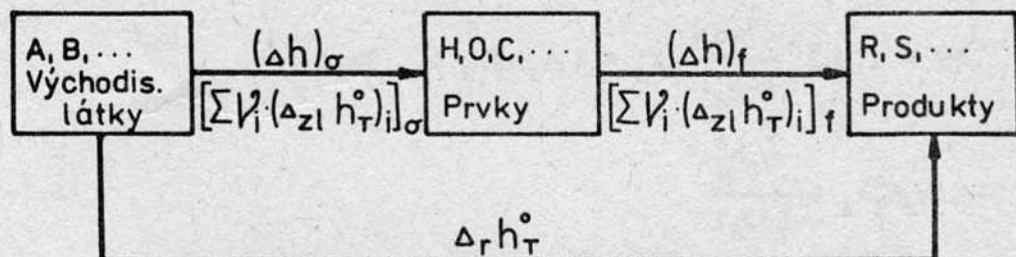


Zlučovacie entalpie prvkov ( $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ , ...) sú nulové.

Reakčnú entalpiu zo zlučovacích entalpií možno vypočítať zo vzťahu

$$\Delta_r h_T^0 = \sum_i \nu_i (\Delta_{z1} h_T^0)_i \quad (6.1-10)$$

Reakciu môžeme uskutočniť tak, že východiskové zložky (zlúčeniny) rozložíme na stabilné prvky a z týchto vytvoríme reakčné produkty. Schéma takejto reakcie je znázornená na obr. 6.1. Na obrázku sú vyznačené aj príslušné zmeny mólovej entalpie. Keďže pri rozklade zlúčenín na prvky je zmena mólovej en-



Obr. 6.1

Schéma výpočtu reakčnej entalpie zo zlučovacích entalpií

talpie =  $-(\Delta_{z1} h_T^0)$ , celková zmena mólovej entalpie východiskových ložísk je

$$\Delta h_{\text{vých.}} = a (-\Delta_{z1} h_T^0)_A + b (-\Delta_{z1} h_T^0)_B \quad (6.1-11)$$

Zmena mólovej entalpie produktov, ktoré vzniknú zo stabilných prvkov je

$$\Delta h_{\text{prod.}} = r (\Delta_{z1} h_T^0)_R + s (\Delta_{z1} h_T^0)_S \quad (6.1-12)$$

Celková zmena mólovej entalpie reakcie, t.j. reakčná entalpia je potom daná rovnicou

$$\Delta_r h_T^0 = -a (\Delta_{z1} h_T^0)_A - b (\Delta_{z1} h_T^0)_B + r (\Delta_{z1} h_T^0)_R + s (\Delta_{z1} h_T^0)_S$$

$$\Delta_r h_T^0 = \sum_i \nu_i (\Delta_{z1} h_T^0)_i$$

V tejto súvislosti treba pripomenúť, že stechiometrickú rovnicu (6.1-1) možno písať podľa účelu s rôznymi násobkami koeficientov  $\nu_i$ . Pre každý takýto násobok má reakčná entalpia inú hodnotu. Z toho potom vyplýva, že na úplné určenie reakčnej entalpie nestačí poznať len hodnotu  $\Delta_r h_T^0$ , ale aj stechiometrickú rovnicu, podľa ktorej sa vypočítala.

Tento nedostatok možno čiastočne obísť tak, že reakčná entalpia sa vyjadří vzhľadom na kľúčovú zložku A.

Pre diferenciál entalpie pri konštantnej teplote a tlaku možno napísať rovnicu (6.1-9)

$$dH = \Delta_r h_T^{\circ} d\xi$$

Ak v tejto rovnici rozsah reakcie vyjadríme pomocou stupňa premeny kľúčovej zložky, dostaneme

$$dH = \Delta_r h_T^{\circ} \frac{n_{A0}}{(-\nu_A)} dX_A = (\Delta_r h_T^{\circ})_A n_{A0} dX_A$$

kde

$$(\Delta_r h_T^{\circ})_A = \frac{\Delta_r h_T^{\circ}}{(-\nu_A)} \quad (6.1-13)$$

a vyjadruje štandardnú reakčnú entalpiu reakcie vzhľadom na kľúčovú zložku A, ktorú potom možno určiť z rovnice

$$(\Delta_r h_T^{\circ})_A = \frac{1}{(-\nu_A)} \sum_i \nu_i (\Delta_{z1} h_T^{\circ})_i \quad (6.1-14)$$

Zmenu entalpie sústavy pripadajúcu na 1 mol látky (t.j. zmenu mólovej entalpie sústavy) možno vypočítať z rovnice

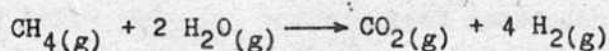
$$\frac{1}{n} dH = \frac{1}{n} C_P dT + \frac{1}{n} \left[ v - T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] dP + (\Delta_r h_T^{\circ})_A \frac{n_{A0}}{n} dX_A$$

t.j.

$$dh = c_P dT + \left[ v - T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] dP + (\Delta_r h_T^{\circ})_A c_{A0}^n dX_A \quad (6.1-15)$$

Výpočet reakčnej entalpie si ukážeme na nasledujúcom príklade. Treba vypočítať reakčnú entalpiu reakcie metánu s vodnou parou.

Túto reakciu možno opísať nasledujúcou stechiometrickou rovnicou



Z tabuliek určíme štandardné zlučovacie entalpie a reakčné teplo vypočítame zo vzťahu (6.1-10)

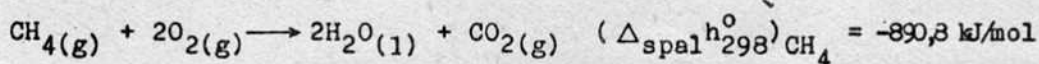
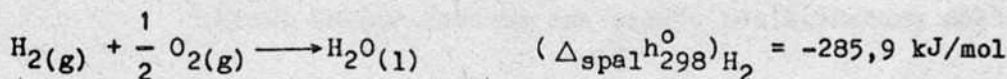
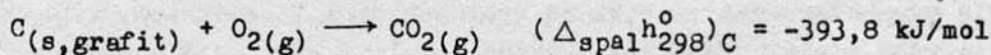
$$\begin{aligned} \Delta_r h_T^{\circ} &= \nu_{\text{CH}_4} (\Delta_{z1} h_T^{\circ})_{\text{CH}_4} + \nu_{\text{H}_2\text{O}} (\Delta_{z1} h_T^{\circ})_{\text{H}_2\text{O}} + \nu_{\text{CO}_2} (\Delta_{z1} h_T^{\circ})_{\text{CO}_2} + \\ &+ \nu_{\text{H}_2} (\Delta_{z1} h_T^{\circ})_{\text{H}_2} = \\ &= (-1) \cdot (-74,8) + (-2) \cdot (-241,8) + 1 \cdot (-393,8) + 4 \cdot (0,0) \end{aligned}$$

$$\Delta_r h_{298}^{\circ} = 164,0 \text{ kJ/mol}$$

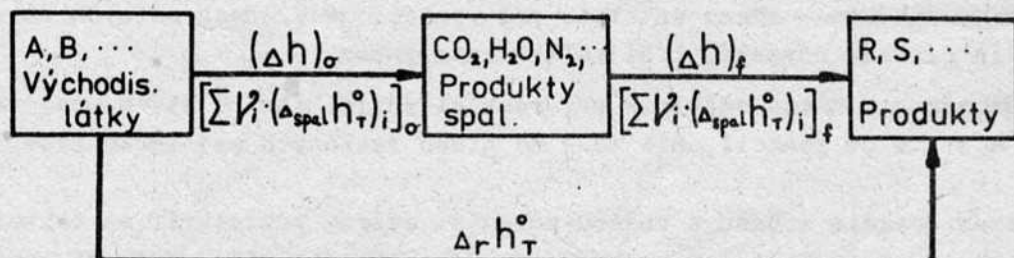
Konverzia metánu s vodnou parou je endotermická reakcia. Na úplnú reakciu 1 mol  $\text{CH}_4$  treba do sústavy dodať z okolia 164 kJ pri štandardných podmienkach.

### 6.1.2 Výpočet reakčnej entalpie zo spalných tepiel

Spalným teplom nazývame zmenu entalpie pri reakcii 1 mol uvažovanej zlúčeniny s elementárnym kyslíkom pri stálom tlaku a teplote. Z produktov spaľovania uvádzame najdôležitejšie -  $\text{CO}_2(\text{g})$ ,  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ,  $\text{N}_2(\text{g})$ ,  $\text{SO}_2(\text{g})$ . Tabelované bývajú spravidla štandardné spalné teplá, napr.



Princíp výpočtu reakčnej entalpie zo spalných tepiel uvedieme pre reakciu (6.1-1). Reakciu uskutočníme vo dvoch stupňoch, t.j. najprv východiskové zložky spálime a potom spaliny necháme zreagovať na reakčné produkty. Schéma postupu i s príslušnými zmenami entalpie je na obr. 6.2.



Obr. 6.2

Schéma výpočtu reakčnej entalpie zo spalných tepiel



Zmena entalpie východiskových zložiek pri spálení východiskových zložiek na spaliny je

$$\Delta h_{\text{vých.}} = a(\Delta_{\text{spal}} h_{\text{T}}^{\circ})_{\text{A}} + b(\Delta_{\text{spal}} h_{\text{T}}^{\circ})_{\text{B}} + \dots \quad (6.1-16)$$

a zmena entalpie produktov pri vzniku reakčných produktov zo spalín (spalné teplá majú v tomto prípade rovnaké hodnoty, ale opačné znamienko) je

$$\Delta h_{\text{prod.}} = r(-\Delta_{\text{spal}} h_{\text{T}}^{\circ})_{\text{R}} + s(-\Delta_{\text{spal}} h_{\text{T}}^{\circ})_{\text{S}} \quad (6.1-17)$$

Výsledná zmena reakčnej entalpie bude

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{r}} h_{\text{T}}^{\circ} &= \Delta h_{\text{vých.}} + \Delta h_{\text{prod.}} \\ &= a(\Delta_{\text{spal}} h_{\text{T}}^{\circ})_{\text{A}} + b(\Delta_{\text{spal}} h_{\text{T}}^{\circ})_{\text{B}} - r(\Delta_{\text{spal}} h_{\text{T}}^{\circ})_{\text{R}} - \\ &\quad - s(\Delta_{\text{spal}} h_{\text{T}}^{\circ})_{\text{S}} \end{aligned}$$

$$\Delta_{\text{r}} h_{\text{T}}^{\circ} = - \sum_i \nu_i (\Delta_{\text{spal}} h_{\text{T}}^{\circ})_i \quad (6.1-18)$$

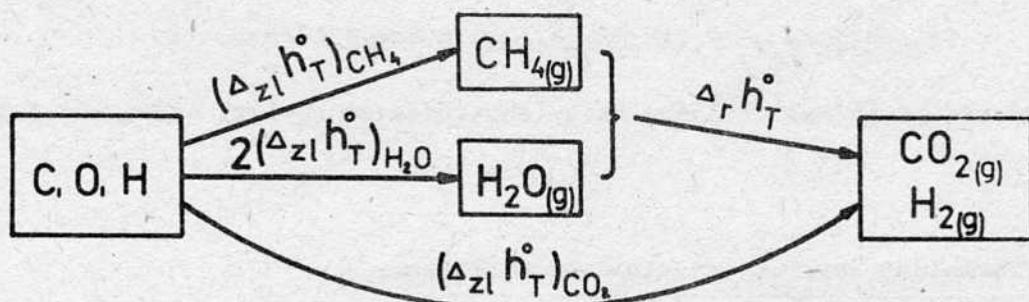
Spalné teplá organických zlúčenín bývajú značné (v priemere 10-krát väčšie ako zlučovacie entalpie). Pri výpočte reakčných entalpií odpočítame spalné teplá východiskových zložiek od spalných teplôv produktov, t.j. veľké čísla od veľkých čísiel. Výsledná reakčná entalpia býva malá a preto aj zatažená väčšou percentuálnou chybou ako pôvodné spalné teplá.

### 6.1.3 Výpočet reakčnej entalpie z medzireakcií

Z faktu, že reakčná entalpia je definovaná na základe zmeny stavovej funkcie entalpie, vyplývajú dva dôležité zákony termochémie:

1. Lavosierov zákon - zmena entalpie pri reakcii je v oboch možných smeroch reakcie číselne rovnaká, líši sa len znamienkom.
2. Hessov zákon - zmena entalpie pri reakcii závisí iba od stavu pred reakciou a stavu po reakcii, nie však od stavu reakčných medziproduktov.

Mechanizmus reakcie metánu s vodnou parou si môžeme predstaviť aj takto: Na začiatku sú v sústave len prvky C, H, O, z ktorých môžu vzniknúť konečné produkty konverzie dvojakou cestou tak, ako je to vyznačené na obr. 6.3, teda buď vzniknú z prvkov priamo, alebo cez medziprodukty  $\text{CO}_2$  a  $\text{H}_2$ . Obidvoma cestami však musíme dostať rovnakú zmenu entalpie. Musí platiť



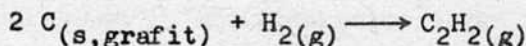
Obr. 6.3

Schéma konverzie  $\text{CH}_4$  cez medzireakcie

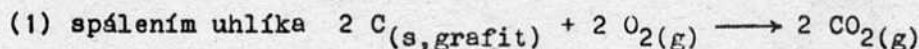
$$(\Delta_{z1} h_T^0)_{\text{CO}_2} = (\Delta_{z1} h_T^0)_{\text{CH}_4} + 2(\Delta_{z1} h_T^0)_{\text{H}_2\text{O}} + \Delta_r h_T^0$$

Na základe Hessovho zákona možno vypočítať zlučovacie entalpie takých látok, pri ktorých priama syntéza z prvkov je nerealizovateľná.

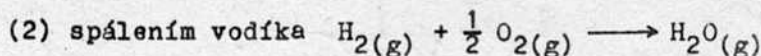
Napr. máme určiť zlučovacie teplo acetylénu, ktorý vznikne podľa reakcie



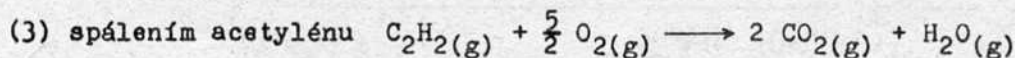
Predpokladajme, že túto sumárnu rovnicu dostaneme z nasledujúcich troch rovníc, pri ktorých poznáme reakčné entalpie



$$(\Delta_r h_T^0)_1 = 2(\Delta_{\text{sp}} h_{298}^0)_{\text{C}} = 2(-393,8) \text{ kJ/mol}$$



$$(\Delta_r h_T^0)_2 = (\Delta_{\text{sp}} h_{298}^0)_{\text{H}_2} = -242,0 \text{ kJ/mol}$$



$$(\Delta_r h_T^0)_3 = (\Delta_{\text{sp}} h_{298}^0)_{\text{C}_2\text{H}_2} = -1256,0 \text{ kJ/mol}$$

Spočítaním týchto troch rovníc (1) + (2) - (3) dostaneme žiadajú rovnicu, ktorej reakčná entalpia je súčasne aj zlučovacou entalpiou acetylénu, t.j.

$$\begin{aligned} (\Delta_r h_T^0)_{(1)+(2)-(3)} &= (\Delta_r h_T^0)_1 + (\Delta_r h_T^0)_2 - (\Delta_r h_T^0)_3 = \\ &= 226,4 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

a potom

$$(\Delta_{z1} h_{298}^{\circ}) C_2H_2 = (\Delta_r h_{298}^{\circ})_{1+2-3} = 226,4 \text{ kJ/mol}$$

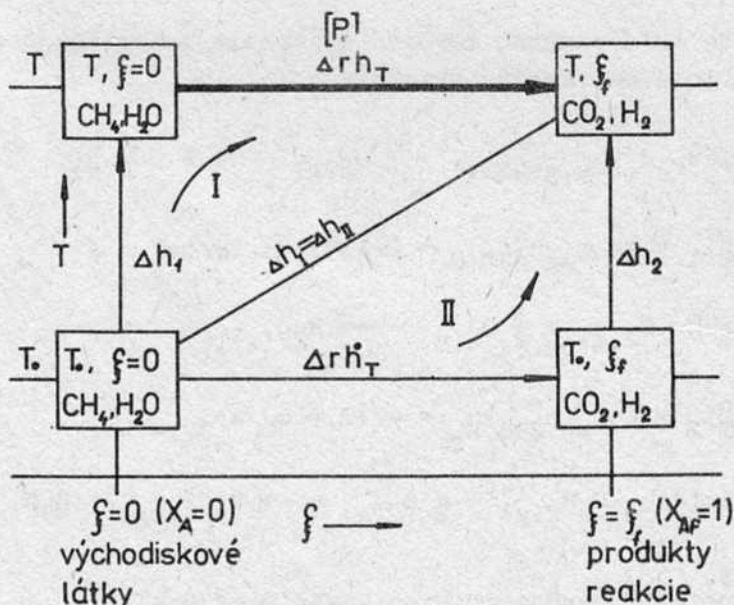
Na každý vzniknutý mól plynného acetylénu treba do sústavy dodať 226,4 kJ.

#### 6.1.4 Závislosť reakčnej entalpie od teploty

Chemické reakcie sa spravidla uskutočňujú pri inej ako štandardnej teplote. Preto je dôležité poznať závislosť reakčnej entalpie od teploty.

Uvažujme opäť všeobecnú stechiometrickú rovnicu (6.1-1) (pre konkrétnu predstavu napr. reakciu  $CH_4 + 2 H_2O \longrightarrow CO_2 + 4 H_2$ ), pre ktorú poznáme príslušnú štandardnú reakčnú entalpiu  $\Delta_r h_T^{\circ}$ .

Predpokladajme, že reakcia sa uskutoční tak, že východiskový stav je štandardný, t.j. východiskové zložky sú pri teplote  $T_0$  a tlaku  $P_0$ , pričom  $\xi = 0$  a produkty reakcie sú pri inej teplote, t.j. stav produktov charakterizuje  $T$ ,  $P_0$  a  $\xi_f$ . Schematický zápis zmeny entalpie je na obr. 6.4.



Obr. 6.4

Schéma zmeny entalpie na odvodenie Kirchhoffovej rovnice

Zmenu sústavy z východiskového stavu do konečného stavu za konštantného tlaku  $P_0$  možno uskutočniť rôznymi cestami; dve sú vyznačené na obr. 6.4. Pri prvej ceste východiskové zložky ( $T_0$ ,  $\xi = 0$ ) sa ohrejú na teplotu  $T$  ( $T$ ,  $\xi = 0$ ) a pri tejto teplote, t.j. pri konštantnej  $T$ , necháme prebehnúť reakciu.

Z východiskových látok vzniknú produkty reakcie. Stav po reakcii je charakterizovaný teplotou  $T$  a rozsahom reakcie  $\xi_f$  ( $T, \xi_f$ ). Zmena entalpie pri tejto ceste je

$$\Delta h_I = \Delta h_1 + \Delta_r h_T = \int_{T_0}^T (ac_{PA}^0 + bc_{PB}^0) dT + \Delta_r h_T \quad (6.1-19)$$

Druhá cesta zmeny je taká, že najprv necháme východiskové látky zreagovať pri teplote  $T_0$  (stav charakterizuje teplota  $T_0$  a rozsah reakcie  $\xi_f$ ) a potom produkty reakcie zohrejeme na teplotu  $T$  (t.j. do stavu  $(T, \xi_f)$ ).

Zmena entalpie pri tejto ceste je

$$\Delta h_{II} = \Delta_r h_T^0 + \Delta h_2 = \Delta_r h_T^0 + \int_{T_0}^T (rc_{PR}^0 + sc_{PS}^0) dT \quad (6.1-20)$$

Zmena entalpie sústavy z východiskového stavu do konečného stavu po rôznych cestách je vždy rovnaká, teda

$$\Delta h_I = \Delta h_{II} \quad (6.1-21)$$

$$\int_{T_0}^T (ac_{PA}^0 + bc_{PB}^0) dT + \Delta_r h_T = \Delta_r h_T^0 + \int_{T_0}^T (rc_{PR}^0 + sc_{PS}^0) dT$$

a reakčná entalpia pri teplote  $T$  bude

$$\Delta_r h_T = \Delta_r h_T^0 + \int_{T_0}^T [(rc_{PR}^0 + sc_{PS}^0) - (ac_{PA}^0 + bc_{PB}^0)] dT$$

$$\Delta_r h_T = \Delta_r h_T^0 + \int_{T_0}^T \sum_i \nu_i c_{Pi}^0 dT \quad (6.1-22)$$

Rovnica (6.1-22) je tzv. Kirchhoffova rovnica. Diferenciálny tvar tejto rovnice je

$$\left( \frac{\partial(\Delta_r h)}{\partial T} \right)_P = \sum_i \nu_i c_{Pi}^0 \quad (6.1-23)$$

Mólová tepelná kapacita jednotlivých zložiek  $i$  je funkciou teploty, napr.

$$c_{Pi}^0 = a_i + b_i T + c_i T^2$$

Po dosadení do rovnice (6.1-23) dostaneme

$$\left( \frac{\partial(\Delta_r h)}{\partial T} \right)_P = \sum_i \nu_i (a_i + b_i T + c_i T^2)$$

a po integrácii medzi  $T_0$  a  $T$

$$\int_{\Delta_r h_T^0}^{\Delta_r h_T} d(\Delta_r h) = \int_{T_0}^T \sum_i \nu_i (a_i + b_i T + c_i T^2) dT$$

$$\Delta_r h_T = \Delta_r h_T^0 + \left( \sum_i \nu_i a_i \right) (T - T_0) + \frac{\sum_i \nu_i b_i}{2} (T^2 - T_0^2) + \frac{\sum_i \nu_i c_i}{3} (T^3 - T_0^3) \quad (6.1-24)$$

Rovnicu (6.1-23) možno riešiť aj pomocou integračnej konštanty  $I_h$

$$\int d(\Delta_r h) = \int \sum_i \nu_i c_{Pi} dT + I_h$$

$$\Delta_r h_T = \int \sum_i \nu_i c_{Pi} dT + I_h$$

$$\Delta_r h_T = \left( \sum_i \nu_i a_i \right) T + \frac{\sum_i \nu_i b_i}{2} T^2 + \frac{\sum_i \nu_i c_i}{3} T^3 + I_h \quad (6.1-25)$$

To je rovnica závislosti reakčnej entalpie od teploty. Len formálne je odlišná od rovnice (6.1-24). Integračnú konštantu rovnice (6.1-25) vypočítame z podmienky, že pre  $T = T_0$  bude

$$\Delta_r h_T = \Delta_r h_{T_0}^0 = \sum_i \nu_i (\Delta_{z1} h_{T_0}^0)_i$$

takže

$$I_h = \Delta_r h_T^0 - \left( \sum_i \nu_i a_i \right) T_0 - \frac{\sum_i \nu_i b_i}{2} T_0^2 - \frac{\sum_i \nu_i c_i}{3} T_0^3 \quad (6.1-26)$$

## 6.2 ENTALPIKÁ BILANCIA REAGUJÚCICH SÚSTAV

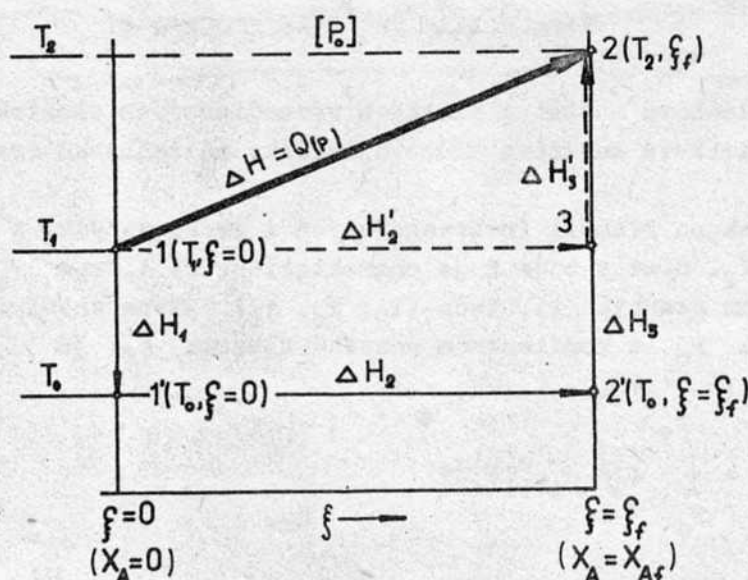
Ak sa zmení stav uzavretej sústavy pri stálom tlaku a teplote, potom teplo, ktoré sa vymení medzi sústavou a okolím sa rovná zmene entalpie sústavy, čo možno vyjadriť I. termodynamickým zákonom

$$\Delta H = Q_{(P)} \quad (6.2-1)$$

Pretože na ľavej strane rovnice vystupuje stavová veličina entalpia, môžeme teplo vypočítať zo znalosti zmeny entalpie medzi počiatočným a konečným stavom sústavy. Pritom, ako to už bolo niekoľkokrát zdôraznené, nezáleží na ceste medzi oboma stavmi. Tento fakt dovoľuje voliť takú, hoci hypotetickú cestu, ktorá sa dá ľahko početne zvládnuť, prípadne pre ktorú sú k dispozícii potrebné údaje.

Napr. uvažujme, že v uzavretom izobarickom systéme pri tlaku  $P_0$  sú východiskové látky pri teplote  $T_1$  a po chemickej reakcii (s určitým rozsahom reakcie  $\xi$ , prípadne stupňom premeny  $X_A$ ) produkty reakcie ako aj časť nereagovaných látok sú pri vyššej teplote  $T_2$ .

Tento zmene stavu odpovedá určitá zmena entalpie, ktorá sa podľa I. termodynamického zákona rovná vymenenému teplu; rov. (6.2-1).



Obr. 6.5

Schéma zmeny entalpie chemickej reakcie pri konštantnom tlaku  $P_0$

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 =$$

$$= \int_{T_1}^{T_0} \left( \sum_i n_i c_{Pi}^o \right)_o dT + n_{Ao} (\Delta_r h_{T_0}^o)_{A} X_{Af} + \int_{T_0}^{T_2} \left( \sum_i n_i c_{Pi}^o \right)_f dT \quad (6.2-6)$$

Môže sa zdať, že cesta reakcia pri teplote  $T_1$  a ohriatie produktov z teploty  $T_1$  na  $T_2$  (1 - 2 - 3) by bola jednoduchšia. Reakčnú entalpiu pri teplote  $T_1$  - inej ako je štandardná - treba počítať pomocou Kirchnhoffovej rovnice, t.j.

$$\Delta_r h_{T_1} = \Delta_r h_{T_0}^o + \int_{T_0}^{T_1} \sum_i \nu_i c_{Pi}^o dT$$

Zmena entalpie pri reakcii za konštantnej teploty  $T_1$  je

$$\Delta H'_2 = \Delta_r h_{T_1} \cdot \xi_f$$

a pri ohriatí produktov reakcie z teploty  $T_1$  na  $T_2$  bude

$$\Delta H'_3 = \int_{T_1}^{T_2} \left( \sum_i n_i c_{Pi}^o \right)_f dT$$

Celková zmena entalpie

$$\Delta H = \Delta H_2 + \Delta H_3 =$$

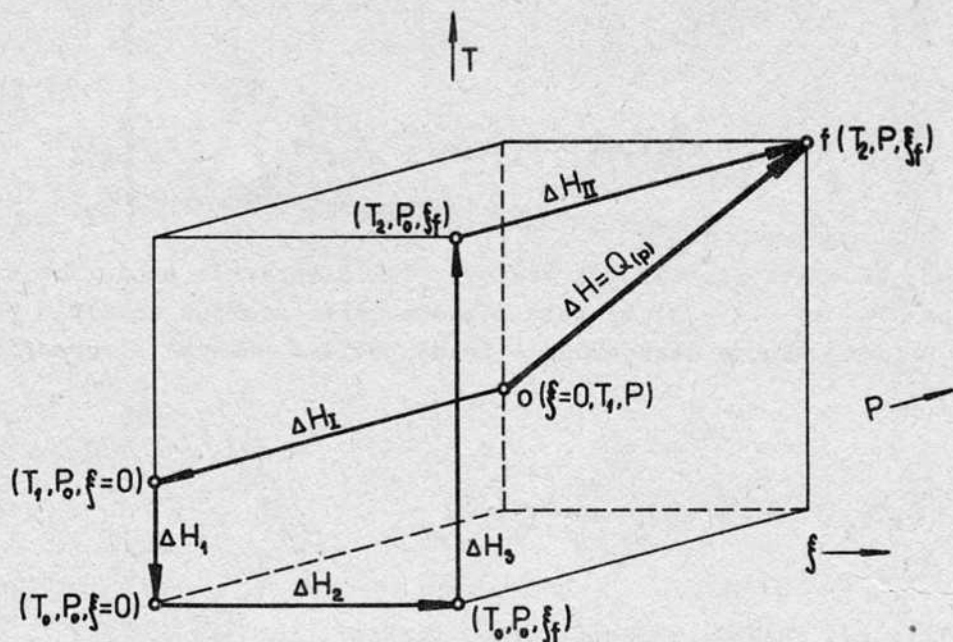
$$= \left[ \Delta_r h_{T_0}^o + \int_{T_0}^{T_1} \sum_i \nu_i c_{Pi}^o dT \right] \xi_f + \int_{T_1}^{T_2} \left( \sum_i n_i c_{Pi}^o \right)_f dT \quad (6.2-7)$$

Výpočet podľa tejto rovnice nie je rýchlejší ako podľa rovnice (6.2-6).

Uvažujme teraz chemickú reakciu, ktorá prebieha medzi rovnakými teplotami ako v predchádzajúcom prípade, ale pri podstatne vyššom konštantnom tlaku  $P$ . Zmena entalpie sústavy sa opäť rovná vymenenému teplu medzi sústavou a okolím, t.j.

$$\Delta H = Q_{(P)}$$

Výpočet zmeny entalpie sústavy medzi konečným stavom "f" a počiatočným stavom "o" možno uskutočniť rôznymi cestami. Jedna z ciest je vyznačená na



Obr. 6.6

Schéma zmeny entalpie chemickej reakcie pri konštantnom tlaku  $P$

obr. 6.6. Oproti predchádzajúcej reakcii (ktorá je charakterizovaná zmenami entalpie  $\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$ ) pribudli zmeny entalpie pri izotermickej expanzii východiskových látok  $\Delta H_I$  a izotermickej kompresii produktov reakcie  $\Delta H_{II}$ .

Zmenu entalpie pri izotermickej expanzii a kompresii možno vypočítať z rovníc, ktoré boli odvodené v kap. 5.

$$\Delta H_I = n_o \int_P^{P_0} \left[ v - T_1 \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] dP$$

$$\Delta H_{II} = n_f \int_{P_0}^P \left[ v - T_2 \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] dP$$

Celková zmena entalpie potom bude

$$\Delta H = \Delta H_I + (\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3) + \Delta H_{II}$$

Tieto hypotetické cesty sme robili preto, že reakčnú entalpiu vieme jednoducho vypočítať len pri štandardných podmienkach, t.j. pri teplote  $T_0$  a tlaku  $P_0$ , pretože len pri týchto podmienkach sú tabelované zlučovacie entalpie a mólové tepelné kapacity jednotlivých zložiek.



Entalpické bilancie sú špeciálnym prípadom energetickej bilancie. Vzhľadom na to, že energia, ako aj entalpia, sú extenzívne veličiny, musí každej entalpickej bilancii predchádzať látková bilancia. Z látkovej bilancie vyplývajú látkové množstvá jednotlivých látok na začiatku reakcie ako aj po chemickej premene.

### 6.3 TEORETICKÁ REAKČNÁ TEPLOTA

V prípade, že chemická reakcia bude prebiehať bez výmeny tepla s okolím, t.j. adiabaticky a reakcia prebehne úplne ( $X_{Af} = 1$ ), potom zmena entalpie sústavy spôsobí zmenu teploty sústavy. Konečná teplota sa potom bude rovnáť tzv. teoretickej reakčnej teplote.

Výpočet teoretickej reakčnej teploty je jednoduchý, pretože pre adiabatický dej platí

$$Q_{(P)} = 0 \quad (6.3-1)$$

a teda

$$\Delta H = 0 \quad (6.3-2)$$

Ak by sme mali za úlohu zistiť teoretickú reakčnú teplotu pre prípad, ktorý je vyznačený na obr. 6.5, postup by bol nasledujúci: z rovnice (6.2-6) je

$$\Delta H = 0 = \int_{T_1}^{T_0} (\sum_i n_i c_{Pi})_o dT + n_{Ao} (\Delta_r h_T^o)_A X_{Af} + \int_{T_0}^{T_x} (\sum_i n_i c_{Pi})_f dT$$

V prípade, že počas chemickej reakcie nenastane zmena celkového látkového množstva (vtedy ak  $\sum v_i = 0$ ), možno túto rovnicu vydeliť  $\sum n_i$  a tým dostaneme vzťah, kde namiesto absolútnych množstiev vystupujú zloženia látok na začiatku reakcie, prípadne na konci reakcie, t.j. v stave ( $T_x, X_{Af} = 1$ ).

$$\int_{T_1}^{T_0} (\sum_i y_i c_{Pi})_o dT + y_{Ao} (\Delta_r h_T^o)_A \cdot 1 + \int_{T_0}^{T_x} (\sum_i y_i c_{Pi})_f dT = 0$$

Prvé dva členy rovnice vieme určiť, pretože poznáme počiatočný stav ( $T_1, y_{i0}$ ) ako aj stupeň premeny  $X_{Af}$ . Za predpokladu, že mólová tepelná kapacita je daná polynómom, napr.

$$c_{Pi} = a_i + b_i T$$

neznámu teplotu  $T_x$  možno vypočítať z nasledujúcej kvadratickej rovnice

$$\left(\sum_i y_i a_i\right)_f (T_x - T_0) + \left(\frac{\sum_i y_i b_i}{2}\right)_f (T_x^2 - T_0^2) = -\left[\left(\sum_i y_i a_i\right)_o (T_0 - T_1) + \right. \\ \left. + \left(\frac{\sum_i y_i b_i}{2}\right)_o (T_0^2 - T_1^2) + y_{A_0} (\Delta_r h_T^0)_A \right]$$

V prípade, že ide o spaľovanie, používame označenie teoretická spalná teplota.

V skutočnosti však proces nedosiahne teoretickú reakčnú teplotu jednak vplyvom tepelných strát, jednak preto, že reakcia neprebíha úplne podľa stochiometrickej rovnice ( $X_{Af} \neq 1$ ), ale iba do rovnovážneho stavu ( $X_{Af} = X_{Ae} < 1$ ) určeného rovnovážnou konštantou. Toto bude ešte vysvetlené v kapitole o chemickej rovnováhe.

#### 6.4 ZMENA ENTRÓPIE

Výpočtom reakčnej entalpie sme určili, či ide o proces exotermický alebo endotermický. Ukázali sme si spôsob výpočtu množstva tepla, ktoré treba vymeniť medzi sústavou a okolím, aby v sústave prebehla chemická reakcia medzi východiskovým a konečným stavom. Aby sme mohli širšie posúdiť charakter chemickej reakcie, treba určiť ešte ďalšie termodynamické veličiny zmenu entropie a zmenu voľnej entalpie.

Ako sme už vysvetlili v kap. 4, teoreticky môže existovať dej, ktorý neodporuje I. zákonu termodynamiky a predsa je neuskutočniteľný (samovolne neprebíha). Či dej prebieha v danom smere určíme pomocou stavovej veličiny entropie, definovanej rovnicou (4.1-3)

pre dej vratný

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} \quad (6.4-1)$$

a pre dej nevratný (aj samovolný)

$$dS > \frac{\delta Q}{T} \quad (6.4-2)$$

Zmenu entropie reagujúcej sústavy počítame dvojakým spôsobom:

1. Ako zmenu entropie vlastného procesu v neizolovanej sústave. V neizolovanej sústave môže prebiehať i dej spojený s poklesom entropie, vratné i nevratné.
2. Ako zmenu entropie izolovanej sústavy (v takom zmysle, ako sme už písali v kap. 4.1) (obr. 6.7).



Obr. 6.7

Schéma izolovanej sústavy pri výpočte zmeny entropie

Ak sa v izolovanej sústave uskutočňuje vratný dej, potom zmena entropie takejto sústavy je

$$\Delta S_{iz} = 0$$

V prípade, že dej je nevratný, potom zmena entropie je

$$\Delta S_{iz} > 0$$

čo je zároveň podmienka uskutočniteľnosti takýchto dejov.

Keď sa stav sústavy približuje k rovnováhe, entropia sústavy narastá. V rovnováhe, t.j. v stave najpravdepodobnejšom, nadobúda entropia maximálnu hodnotu.

Dej, ktorý má v izolovanej sústave  $\Delta S < 0$  je neuskutočniteľný.

Aby sme mohli sústavu pokladať za izolovanú (obr. 6.7), musíme do nej zahrnúť aj tepelný zásobník, ktorý odoberá, alebo dodáva sústave teplo. Ak označíme zmenu entropie sústavy  $\Delta S_s$  a zmenu entropie tepelného zásobníka  $\Delta S_z$ , bude celková zmena entropie izolovanej sústavy

$$\Delta S_{iz} = \Delta S_s + \Delta S_z \quad (6.4-3)$$

Zmenu entropie sústavy  $\Delta S_s$  a zásobníka  $\Delta S_z$  vieme vypočítať priamo len vtedy, ak je termodynamická zmena vratná, pretože len vtedy platí rov. (6.4-1), t.j.

$$\Delta S_s = S_2 - S_1 = \frac{Q_{\text{rev}}}{T} \quad (6.4-4)$$

Ak je dej nevratný, zmenu entropie nevieme určiť priamo, pretože pre ňu platí nerovnosť (6.4-2). Entropia je však stavová funkcia. Jej zmena nezávisí od cesty, po ktorej sa sústava dostane z počiatočného do konečného stavu. To znamená, že ak sa nám podarí nahradiť nevratný dej radom vratných dejov (môžu byť aj hypotetické), potom vieme vypočítať zmenu entropie nevratného procesu ako súčet čiastkových zmien vratných, t.j.

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \dots$$

Ako príklad vypočítajme zmenu entropie izolovanej sústavy:

- tuhnutie 1 mol benzénu pri normálnej teplote tuhnutia  $5^\circ\text{C}$ ,
- tuhnutie 1 mol benzénu pri teplote  $-5^\circ\text{C}$ .

Benzén pri normálnej teplote tuhnutia  $T_t = 278,15\text{ K}$  má teplo tuhnutia  $(\Delta_{\text{tuh}}^{h^0})_{\text{C}_6\text{H}_6} = -9,92\text{ kJ/mol}$ . Pri teplote  $T_t = 268,15\text{ K}$  teplo tuhnutia je  $-9,88\text{ kJ/mol}$ .

- V prípade tuhnutia benzénu pri normálnej teplote tuhnutia možno proces považovať za vratný, pretože sa uskutočňuje za rovnovážnych podmienok, t.j. medzi kvapalným a tuhým benzénom je fázová rovnováha; v sústave je stály tlak a stála teplota. Aby dej bol vratný, musíme predpokladať, že teplota zásobníka tepla sa líši iba o diferenciál  $dT$  od teploty tuhnutia benzénu v sústave. V takomto prípade bude zmena entropie sústavy

$$\Delta S_s = \frac{Q_{\text{rev}}}{T} = \frac{n_{\text{C}_6\text{H}_6} (\Delta_{\text{tuh}}^{h^0})_{\text{C}_6\text{H}_6}}{T_{\text{tuh}}} = \frac{1 \cdot (-9220)}{278,15} = -35,66\text{ J/K}$$

Z tohto výsledku ešte nevieme posúdiť možnosť uskutočnenia procesu, pretože sústava nie je izolovaná.

Ak izolujeme sústavu (obr. 6.7) tak, že do nej zahrnieme aj tepelný zásobník s veľkou kapacitou, takže jeho teplota sa v priebehu deja nezmení, potom zmena entropie bude

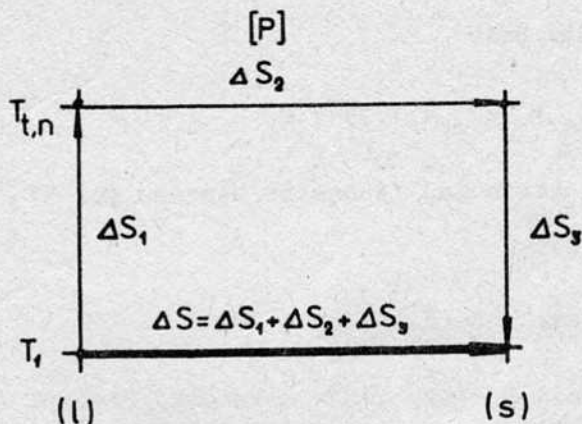
$$S_z = \frac{[\text{teplo prijaté zásobníkom}]}{[\text{teplota v zásobníku}]} = \frac{9220}{278,15} = +35,66\text{ J/K}$$

Celková zmena entropie izolovanej sústavy potom bude

$$\Delta S_{iz} = \Delta S_s + \Delta S_z = 0$$

čo odpovedá vratnému procesu.

b) V tomto prípade ide o proces nevratný, pretože benzén je o 10 °C podchladený. Tento dej možno nahradiť tromi vratnými dejmi (tak, ako je to vyznačené na obr. 6.8), pri ktorých vieme vypočítať zmenu entropie.



Obr. 6.8

Schéma zmeny entropie sústavy

1. dej: vratne (veľmi pomaly) ohrejeme benzén z -5 °C na +5 °C

$$\Delta S_1 = n \int_{T_1}^{T_t} c_{P(l)} \frac{dT}{T}$$

2. dej: vratne necháme stuhnúť benzén pri +5 °C

$$\Delta S_2 = \frac{n_{C_6H_6} (\Delta_{tuh}^{h_o}_{T_t})_{C_6H_6}}{T_t}$$

3. dej: vratne ochladíme benzén (v tuhom stave) z +5 °C na -5 °C

$$\Delta S_3 = n \int_{T_t}^{T_1} c_{P(s)} \frac{dT}{T}$$

Na výpočet treba poznať mólovú tepelnú kapacitu kvapalného a tuhého benzénu ( $c_{P(l)} = 126,9 \text{ J/mol.K}$ ,  $c_{P(s)} = 122,7 \text{ J/mol.K}$ ). Dosadením do uvedených rovníc dostaneme zmenu čiastkových vratných dejov. Zmenu entropie sústavy dostaneme ako súčet týchto čiastkových zmien

$$\Delta S_s = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 4,65 + -35,66 + -4,49$$

$$\Delta S_s = -35,5 \text{ J/K}$$

Ak sústavu izolujeme, zmena entropie tepelného zásobníka je

$$S_z = \frac{[\text{odovzdané teplo pri teplote tuhnutia}]}{[\text{teplota zásobníka}]} = \frac{9880}{268,15} = 36,85$$

a celková zmena entropie bude

$$\Delta S_{iz} = \Delta S_s + \Delta S_z = 1,35 > 0$$

Pretože  $\Delta S_{iz} > 0$ , je tento dej (tuhnutie benzénu pri  $-5^\circ\text{C}$ ) uskutočniteľný.

### Zmena entropie pri chemických reakciách

Štandardnú zmenu entropie sústavy  $\Delta S^\circ$  chemickej reakcie vypočítame na základe tabelovaných hodnôt štandardných mólových entropií  $s_i^\circ$  (J/mol.K), čo sú entropie 1 mol čistej látky pri teplote  $25^\circ\text{C}$  a tlaku  $P_0 = 100 \text{ kPa}$ , vypočítané, prípadne namerané ako absolútne hodnoty, pričom nulová hodnota odpovedá teplote 0 K.

Zmena mólovej entropie pre chemickú reakciu (6.1-1) bude

$$\Delta_r s^\circ = \sum_i \nu_i s_i^\circ \quad (6.4-5)$$

Závislosť zmeny entropie od teploty určíme zo základného vzťahu (I. a II. termodynamického zákona)

$$dh = Tds + vdp$$

z ktorej parciálna derivácia je

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P$$

a pre diferenciu bude

$$\left(\frac{\partial(\Delta h)}{\partial T}\right)_P = T \left[\frac{\partial(\Delta s)}{\partial T}\right]_P$$

Z porovnania s Kirchhoffovou rovnicou (6.1-23) vyplýva závislosť pre zmenu reakčnej mólovej entropie

$$\left[ \frac{\partial(\Delta_r s)}{\partial T} \right]_P = \frac{\sum_i \nu_i c_{pi}}{T} \quad (6.4-6)$$

a z nej zmena reakčnej mólovej entropie je (pre  $c_{pi} = a_i + b_i T + c_i T^2$ )

$$\Delta_r s = \sum_i \nu_i a_i \ln T + \sum_i \nu_i b_i T + \left( \frac{\sum_i \nu_i c_i}{2} \right) T^2 + I_s \quad (6.4-7)$$

kde  $I_s$  je integračná konštanta, ktorú vypočítame z podmienky, že pre  $T = T_0 = 298,15 \text{ K}$  bude  $\Delta s = \Delta_r s^0$

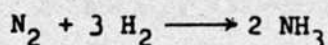
$$I_s = \Delta_r s^0 - \sum_i \nu_i a_i \ln T_0 - \sum_i \nu_i b_i T_0 - \left( \frac{\sum_i \nu_i c_i}{2} \right) T_0^2 \quad (6.4-8)$$

Zmenu entropie tepelného zásobníka vypočítame podobným spôsobom ako pri fyzikálnom procese

$$\begin{aligned} \Delta s_z &= \frac{[\text{teplo vymenené medzi sústavou a zásobníkom}]}{[\text{teplota v zásobníku}]} = \\ &= \frac{Q_z}{T} = \frac{-\Delta_r h_T}{T} \end{aligned} \quad (6.8-9)$$

Ako príklad vyšetříme možnosť syntézy čpavku z dusíka a vodíka pri štandardnej teplote a pri teplote  $555 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Chemickú reakciu možno zapísať nasledujúcou stechiometrickou rovnicou



Pre dané látky možno nájsť v tab. III nasledujúce údaje uvedené v tab. 6.1.

Tabuľka 6.1

Zložka i	$(\Delta_{z1} h_{298}^0)_i$ [J/mol]	$s_i^0$ [J/mol.K]	$c_{pi}$ [J/mol.K]	
			$a_i$	$b_i$
N <sub>2</sub>	-	191,62	27,2	$1,0 \cdot 10^{-3}$
H <sub>2</sub>	-	134,86	27,7	$33,9 \cdot 10^{-4}$
NH <sub>3</sub>	-45 890	192,63	28,0	$26,4 \cdot 10^{-3}$

Najprv vypočítame štandardnú reakčnú entalpiu a zmenu entropie reakcie pri štandardnom stave.

$$\Delta_r h_{298}^0 = \sum_i \nu_i (\Delta_{z1} h_{298}^0)_i = 2 \cdot (-45\,890) = -91\,780 \text{ J/mol}$$

$$\Delta_r s^0 = \sum_i \nu_i s_i^0 = (-1) \cdot 191,62 + (-3) \cdot 134,86 + 2 \cdot 192,63$$

$$\Delta_r s^0 = -210,94 \text{ J/mol.K}$$

Ak máme posúdiť uskutočniteľnosť deja, musíme ešte vypočítať zmenu entropie tepelného zásobníka.

$$\Delta s_z = \frac{-\Delta_r h_{298}^0}{298,15} = \frac{91780}{298,15} = 307,83 \text{ J/mol.K}$$

Celková zmena entropie izolovanej sústavy potom je

$$\Delta s_{iz} = \Delta_r s^0 + \Delta s_z = 96,89 \text{ J/mol.K} > 0$$

Z výsledku vyplýva, že daná reakcia sa môže uskutočniť pri štandardných podmienkach.

Zmenu entalpie a entropie pri 555 °C vypočítame z rovnice (6.1-22) a (6.4-6)

$$\Delta_r h_{828} = \Delta_r h_{298}^0 + \int_{298}^{828} \sum_i \nu_i c_{Pi} dT = -108\,137 \text{ J/mol}$$

$$\Delta_r s = \Delta_r s^0 + \int_{298}^{828} \sum_i \nu_i c_{Pi} \cdot \frac{1}{T} dT = -244,35 \text{ J/mol.K}$$

Zmena entropie tepelného zásobníka bude v tomto prípade

$$\Delta s_z = \frac{-\Delta_r h_{828}}{828,15} = \frac{108137}{828,15} = 130,58 \text{ J/mol.K}$$

a celková zmena entropie izolovanej sústavy bude

$$\Delta s_{iz} = \Delta_r s - \Delta s_z = -244,35 + 130,58 = -113,77 < 0$$

To znamená, že syntéza čpavku pri 555 °C je nemožná.



## 6.5 ZMENA VOĽNEJ ENTALPIE PRI CHEMICKÝCH REAKCIÁCH

Štandardnú zmenu voľnej entalpie reakcie (6.1-1) možno vypočítať zo štandardných zlučovacích voľných entalpií. Zlučovacia voľná entalpia je zmena voľnej entalpie sústavy sprevádzajúca izotermický vznik 1 mol zlúčeniny z prvkov za štandardných podmienok. Označujeme ju symbolom  $\Delta_{z1}g_T^0$ . Zlučovacie voľné entalpie sú tabelované, zlučovacie voľné entalpie prvkov sú nulové. Pre 1 mol zrejme platí

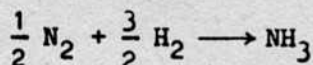
$$(\Delta_{z1}g_T^0)_i = (\Delta_{z1}h_T^0)_i - T_0(\Delta_{z1}s_T^0)_i \quad (6.5-1)$$

Z tejto rovnice možno vypočítať  $(\Delta_{z1}g_T^0)_i$  (výhodnejší je výpočet z experimentálne nameraných rovnovážnych údajov).

Zlučovacia voľná entalpia čpavku (pri štandardných podmienkach 25 °C a 100 kPa) bude

$$(\Delta_{z1}g_{298}^0)_{\text{NH}_3} = (\Delta_{z1}h_{298}^0)_{\text{NH}_3} - 298,15 (\Delta_{z1}s_{298}^0)_{\text{NH}_3}$$

Zlučovacia entalpia  $\text{NH}_3$  je -45 890 J/mol.K. Zlučovaciu entropiu  $\text{NH}_3$  vypočítame pre reakciu



t.j.

$$\begin{aligned} \Delta_{z1}g_{298}^0 &= \sum_i \nu_i s_i^0 = \left(-\frac{1}{2}\right) \cdot 191,62 + \left(-\frac{3}{2}\right) \cdot 134,86 + 1 \cdot 192,63 = \\ &= -105,47 \text{ J/mol.K} \end{aligned}$$

Zlučovacia voľná entalpia  $\text{NH}_3$  bude

$$(\Delta_{z1}g_{298}^0)_{\text{NH}_3} = -45 890 + 298,15 (-105,47) = -14 450 \text{ J/mol}$$

Pomocou zlučovacích voľných entalpií vypočítame štandardnú zmenu voľnej entalpie reakcie

$$(\Delta_r g_T^0)_{\text{NH}_3} = \sum_i \nu_i (\Delta_{z1} g_T^0)_i \quad (6.5-2)$$

Zmena voľnej entalpie je na posudzovanie chemickej reakcie veľmi dôležitá. Úbytok voľnej entalpie znamená, že proces za daných podmienok prebieha samovoľne. Veľkosť úbytku voľnej entalpie je úmerná spontánnosti procesu. Maximálny úbytok majú prudké explozívne reakcie.

Pre závislosť zmeny voľnej entalpie od teploty sme už v kap. 4.6 odvodili na základe Gibbsovej-Helmholtzovej rovnice vzťah (4.6-17) platný pre 1 mol látky pri stálom tlaku

$$d \left( \frac{\Delta g}{T} \right) = - \frac{\Delta h}{T^2} dT$$

V prípade chemickej reakcie pôjde o zmeny reakčnej voľnej entalpie a reakčnej entalpie, teda

$$d \left( \frac{\Delta_r g_T}{dT} \right) = - \frac{\Delta_r h_T}{T^2} dT \quad (6.5-3)$$

V tejto rovnici reakčná entalpia  $\Delta_r h_T$  je funkciou teploty  $T$ , pre ktorú sme odvodili Kirchhoffovu rovnicu (6.1-23) a z nej vzťah (6.1-25)

$$\Delta_r h_T = \sum_i \nu_i a_i T + \left( \frac{\sum_i \nu_i b_i}{2} \right) T^2 + \left( \frac{\sum_i \nu_i c_i}{3} \right) T^3 + I_h$$

ktorý dosadíme do rovnice (6.5-3)

$$d \left( \frac{\Delta_r g_T}{T} \right) = - \left[ \sum_i \nu_i a_i \frac{1}{T} + \frac{\sum_i \nu_i b_i}{2} + \frac{\sum_i \nu_i c_i}{3} \cdot T + \frac{I_h}{T^2} \right] dT$$

a po integrácii

$$\frac{\Delta_r g_T}{T} = - \left[ \sum_i \nu_i a_i \ln T + \frac{\sum_i \nu_i b_i}{2} T + \frac{\sum_i \nu_i c_i}{6} T^2 + \frac{I_h}{T} \right] + I_g \quad (6.5-4)$$

Integračnú konštantu  $I_g$  vypočítame z rovnice (6.5-4) za podmienky, že pre  $T = T_0 = 298,15 \text{ K}$  bude  $\Delta_r g_T = \Delta_r g_{T_0}^0 = \sum_i \nu_i (\Delta_{z1} g_{T_0}^0)_i$

$$I_g = \frac{\Delta_r g_{T_0}^0}{T_0} + \sum_i \nu_i a_i \ln T_0 + \frac{\sum_i \nu_i b_i}{2} T_0 + \frac{\sum_i \nu_i c_i}{6} T_0^2 - \frac{I_h}{T_0} \quad (6.5-5)$$

Rovnicu (6.5-4) vynásobíme teplotou a dostaneme konečný vzťah na výpočet zmeny voľnej entalpie reakcie v závislosti od teploty pri stálom tlaku

$$\Delta_r g_T = - \sum_i \nu_i a_i \cdot T \ln T - \frac{\sum_i \nu_i b_i}{2} T^2 - \frac{\sum_i \nu_i c_i}{6} T^3 + I_h + T \cdot I_g \quad (6.5-6)$$

Vypočítame si zmenu volnej entalpie syntézy čpavku pri 150 °C, prípadne 450 °C.

Najprv musíme vypočítať integračnú konštantu  $I_h$  z rovnice (6.1-26). Hodnoty  $a_i$ ,  $b_i$  ( $c_i = 0$ ) sú v tab. 6.1,  $T_0 = 298,15$  K a  $\Delta_r h_T^0 = -91\,780$  J/mol.

$$\sum_i \nu_i a_i = -53,3 \text{ J/mol}$$

$$\frac{\sum_i \nu_i b_i}{2} = 0,02082 \text{ J/mol}$$

$$I_h = -91\,780 + 54,3 \cdot 298,15 - 0,02082 \cdot 298,15^2 =$$

$$- 77\,441 \text{ J/mol}$$

Štandardnú zmenu volnej entalpie reakcie určíme zo vzťahu (6.5-2)

$$\Delta_r g_{298}^0 = \sum_i \nu_i (\Delta_{z1} g_T^0)_i = 2 \cdot (\Delta_{z1} g_{298}^0)_{\text{NH}_3} = -28\,900 \text{ J/mol}$$

Integračná konštantka  $I_g$  bude podľa rovnice (6.5-6)

$$I_g = \frac{-28\,900}{298,15} - 1,3 \cdot \ln 298,15 + 0,02082 \cdot 298,15 - \frac{-77\,441}{298,15}$$

$$I_g = -140,3 \text{ J/mol.K}$$

Zmena volnej entalpie reakcie bude podľa rovnice (6.5-6)

$$\Delta_r g_T = 54,3 T \ln T - 0,02082 T^2 - 77\,441 - 140,3 T$$

Pri teplote 150 °C (423,15 K) bude zmena volnej entalpie

$$\Delta_r g_{423} = 54,3 \cdot 423,15 \cdot \ln 423,15 - 0,02082 \cdot 423,15^2 -$$

$$- 77\,441 - 140,3 \cdot 423,15 = -1\,583 \text{ J/mol}$$

Pri teplote 450 °C (723,15 K) bude

$$\Delta_r g_{723} = 68\,729 \text{ J/mol} > 0$$

Z výsledku vyplýva, že pri  $P_0 = 100$  kPa, reakcia najlepšie prebieha pri teplote 25 °C, kde má úbytok volnej entalpie  $\Delta_r g_{298}^0 = -28\,900$  J/mol; pri teplote 150 °C by reakcia prebiehala už horšie a pri teplote 450 °C by už neprebíhala. Naopak pri 450 °C by reakcia prebiehala v opačnom smere, t.j. nastal by rozklad čpavku na  $\text{N}_2$  a  $\text{H}_2$ .