

Termochémia

Prednáška 7.

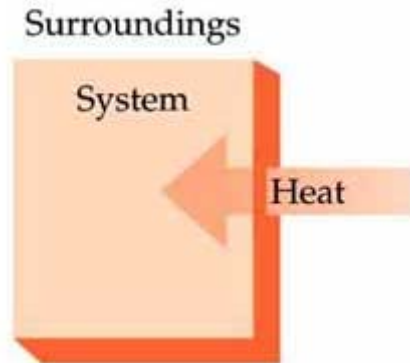
Vypracoval: Ing. Martin Juriga, PhD.

Bratislava, november 2020

Termodynamika – Termochémia

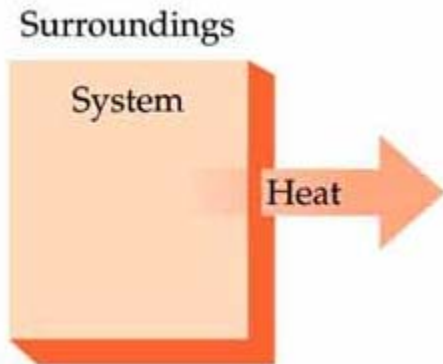
Termochémia

zaoberá sa štúdiom uvoľneného alebo pohlteneho tepla pri fyzikálnych alebo chemických premenách.

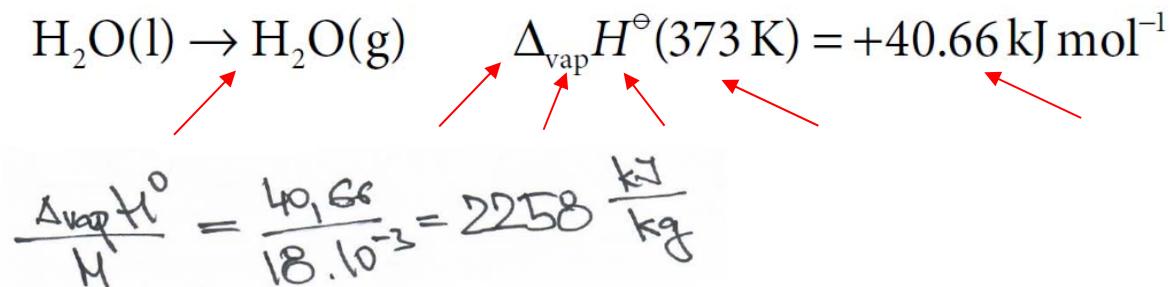


Štandardný stav látky je pri danej teplote, jej čistá forma pri tlaku 1 bar.

Štandardná zmena entalpie - je zmena entalpie v procese, pri ktorom sa látky na začiatku i na konci nachádzajú vo svojich štandardných stavoch.

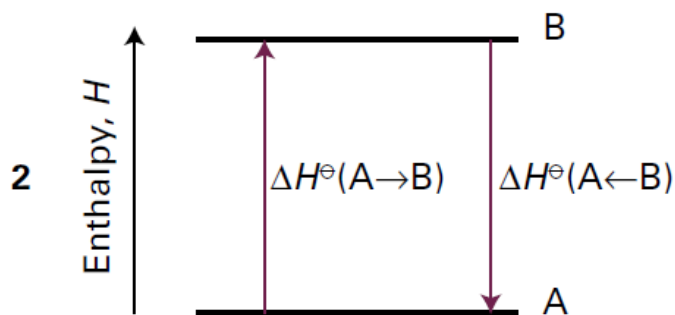
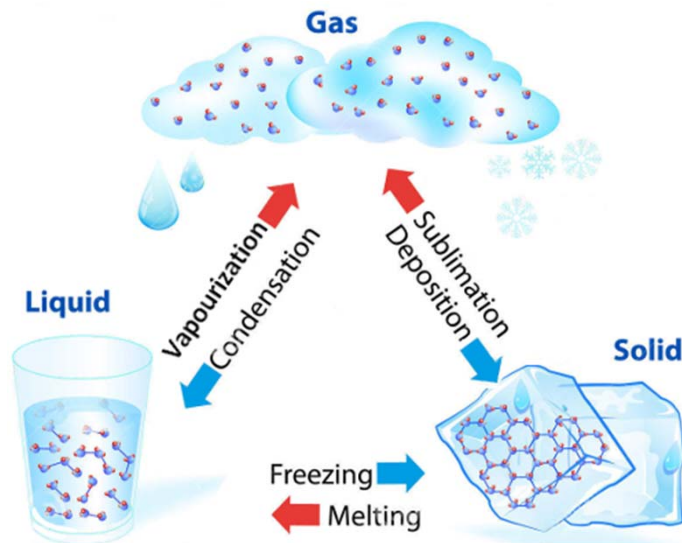


napr. štandardná výparná entalpia.



Termodynamika – Termochémia

Štandardné zmeny entalpie fyzikálnych dejov



Všeobecne rozdeľujeme na dve skupiny
A, štandardné zmeny entalpie fyzikálnych dejov

B, štandardné zmeny entalpie chemickej premeny

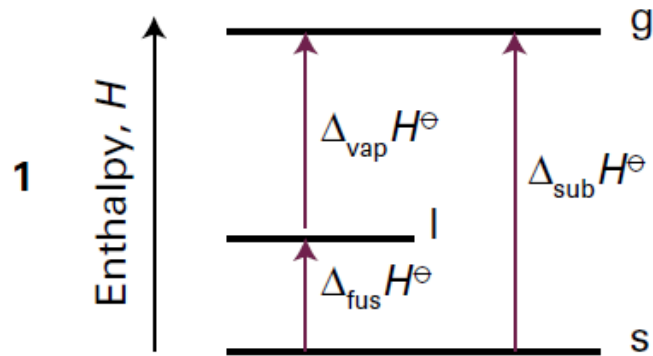
Entalpia je stavová veličina. Z toho vyplýva.

- reverzibilné /spätne/ deje (napr. vyparovanie~kondenzácia) sa odlišujú iba znamienkom.

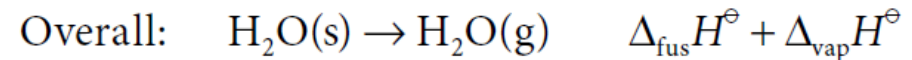
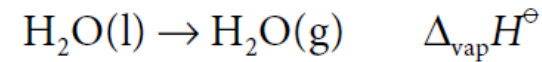
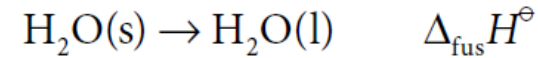
$$\Delta H^\ominus(A \rightarrow B) = -\Delta H^\ominus(A \leftarrow B)$$

Termodynamika – Termochémia

Štandardné zmeny entalpie fyzikálnych dejov



- zmenu entalpie možno poskladať z jednotlivých krokov.



$$\Delta_{\text{sub}} H^\ominus = \Delta_{\text{fus}} H^\ominus + \Delta_{\text{vap}} H^\ominus$$

	T_f/K	Fusion	T_b/K	Vaporization
Ar	83.81	1.188	87.29	6.506
C ₆ H ₆	278.61	10.59	353.2	30.8
H ₂ O	273.15	6.008	373.15	40.656 (44.016 at 298 K)
He	3.5	0.021	4.22	0.084

Pozor na teplotu pri ktorej je uvedená premena.

Termodynamika – Termochémia

Štandardné zmeny entalpie fyzikálnych dejov

Transition	Process	Symbol*
Transition	Phase $\alpha \rightarrow$ phase β	$\Delta_{\text{trs}}H$
Fusion	$s \rightarrow l$	$\Delta_{\text{fus}}H$
Vaporization	$l \rightarrow g$	$\Delta_{\text{vap}}H$
Sublimation	$s \rightarrow g$	$\Delta_{\text{sub}}H$
Mixing	Pure \rightarrow mixture	$\Delta_{\text{mix}}H$
Solution	Solute \rightarrow solution	$\Delta_{\text{sol}}H$
Hydration	$X^{\pm}(g) \rightarrow X^{\pm}(aq)$	$\Delta_{\text{hyd}}H$
Atomization	Species(s, l, g) \rightarrow atoms(g)	$\Delta_{\text{at}}H$
Ionization	$X(g) \rightarrow X^+(g) + e^-(g)$	$\Delta_{\text{ion}}H$
Electron gain	$X(g) + e^-(g) \rightarrow X^-(g)$	$\Delta_{\text{eg}}H$
Reaction	Reactants \rightarrow products	Δ_rH
Combustion	Compound(s, l, g) + $O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + H_2O(l, g)$	Δ_cH
Formation	Elements \rightarrow compound	Δ_fH
Activation	Reactants \rightarrow activated complex	$\Delta^{\ddagger}H$

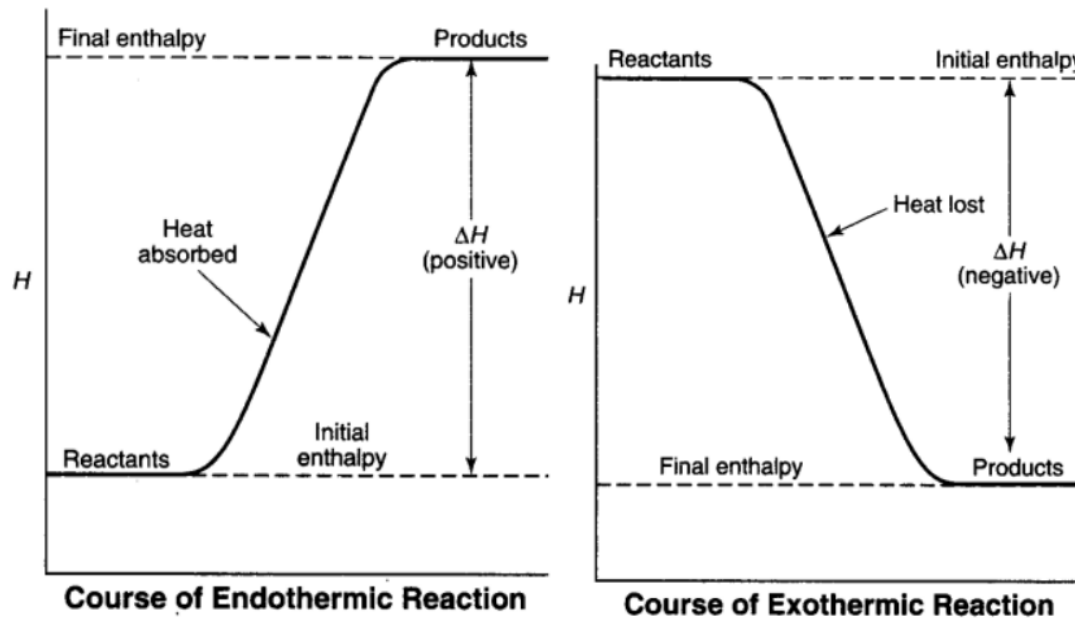
Okrem skupenských premien / vyparovanie, kondenzácia , atď .../ poznáme aj iné deje pri ktorých prebieha zmena entalpie ... napr. zmiešavanie.

Aj iné označenie

latentné teplo / gre. Skrytý, nie zjavný/
 skupenské teplo premeny, skupenská entalpia premeny ... atď.

Termodynamika – úvod

Štandardné zmeny entalpie chemickej premeny



exothermic (exenthalpic) process: $\Delta H < 0$
endothermic (endenthalpic) process: $\Delta H > 0$

B, štandardné zmeny entalpie chemickej premeny

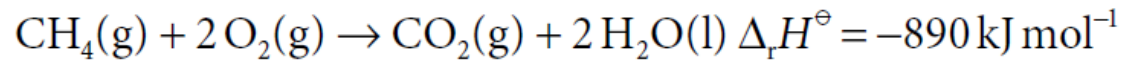
skúmame zmeny entalpie pri chemických reakciách.

Podobne ako pri fyz. premenách používame zmenu entalpie.

štandardná reakčná entalpia, reakčné teplo, zmena reakčnej entalpie

Termodynamika – úvod

Štandardné zmeny entalpie chemickej premeny



$$(\Delta_r H_m^\ominus(1000 \text{ K}) = -200 \text{ kJ mol}^{-1})$$

Interpretácia

Keby som chcel vyrobiť 100 mólov látky C,
koľko musím odobrať tepla ?

Ak by som to realizoval ?

B, štandardné zmeny entalpie chemickej premeny

skúmame zmeny entalpie pri chemických reakciách

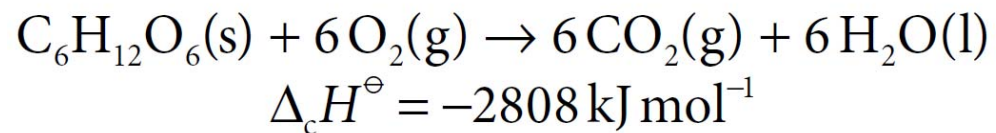


štandardná reakčná entalpia
– je zmena entalpie, keď sa reaktanty vo svojom štandardnom stave menia na produkty v štandardom stave pri danej teplote.

termochemická rovnica

Termodynamika – úvod

Štandardné zmeny entalpie chemickej premeny



spaľovanie glukózy

	$\Delta_f H^\ominus / (\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta_c H^\ominus / (\text{kJ mol}^{-1})$
Benzene, $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$	+49.0	-3268
Ethane, $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$	-84.7	-1560
Glucose, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})$	-1274	-2808
Methane, $\text{CH}_4(\text{g})$	-74.8	-890
Methanol, $\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$	-238.7	-721

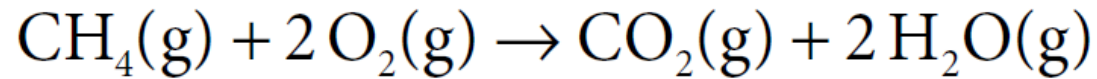
štandardná spaľovacia entalpia – je zmena entalpie, úplnej oxidácia organickej zlúčeniny na CO_2 a H_2O .



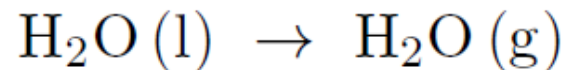
niekedy označené aj ako spalné teplo

Termodynamika – úvod

Štandardné zmeny entalpie chemickej premeny



voda vystupuje ako (g)



$$\Delta_{\text{výp}} H_{\text{m}}^{\ominus} = \Delta_{\text{sl}}(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) - \Delta_{\text{sl}}(\text{H}_2\text{O}(\text{l}))$$

$$= (-241,8) - (-285,8) = 44,0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$-890,3 + 2 \cdot 44,0 = -802,3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Výhrevnosť sa rovná absolútnej hodnote štandardnej spaľovacej entalpie, len s tým rozdielom že v reakcii vystupuje $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$

často sa používa - dáva lepší odhad maximálnej energie, ktoré sa dá využiť pri spálení.

výhrevnosť je teda nižšia ako štandardná spaľovacia entalpia

Termodynamika – úvod

Hessov zákon

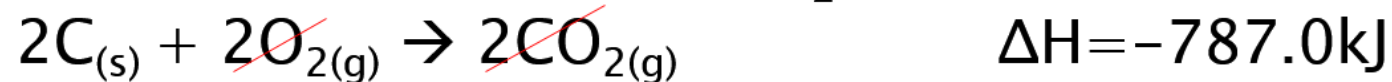
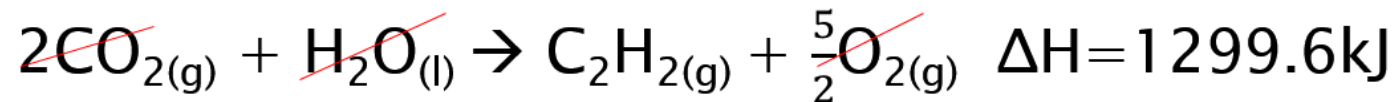
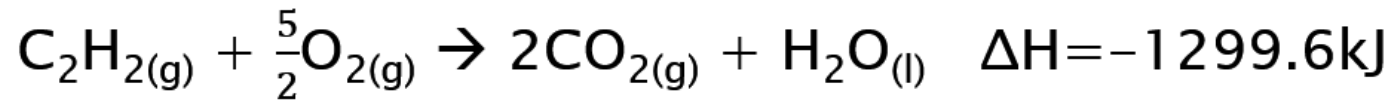
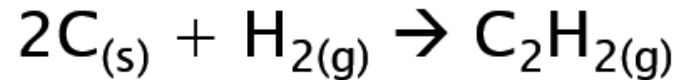
Štandardná entalpia celkovej reakcie sa rovná súčtu štandardných entalpií jednotlivých reakcií s ktorých možno danú reakciu zostaviť.

- jednotlivé stupne nemusia byť prakticky realizovateľné
- entalpia je stavová veličina, teda nezávisí na ceste.
- priamy dôsledok – informáciu o reakcii ktorú je náročné zistiť vieme priamo získať na základe o iných reakciách.

	$\Delta_r H^\ominus / (\text{kJ mol}^{-1})$	
$\text{C}_3\text{H}_6(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$	-124	Propén (propylén)
$\text{C}_3\text{H}_8(\text{g}) + 5 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 3 \text{CO}_2(\text{g}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-2220	
$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$	+286	
$\text{C}_3\text{H}_6(\text{g}) + \frac{9}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 3 \text{CO}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-2058	

Termodynamika – úvod

Hessov zákon

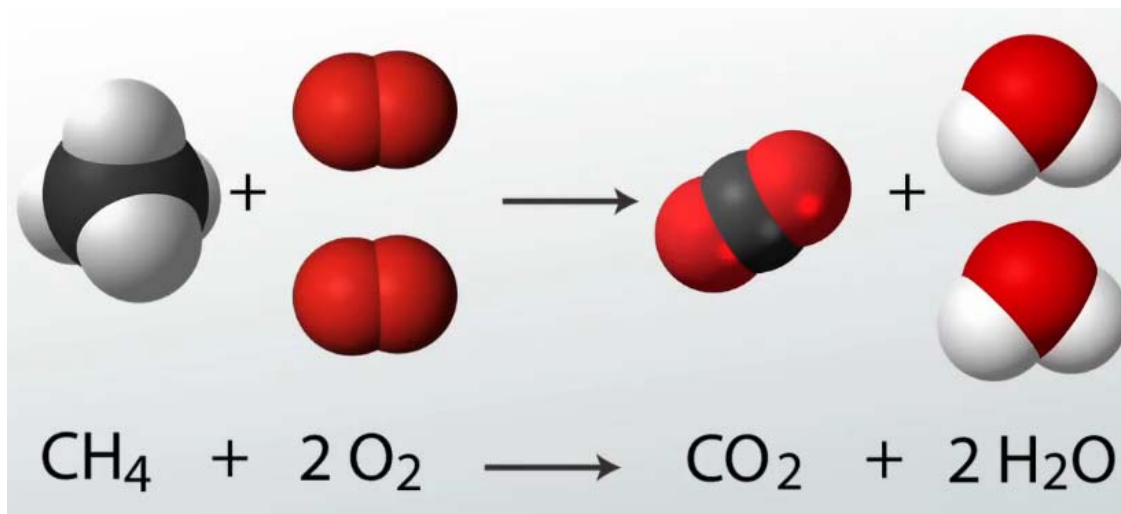


Termodynamika – úvod

Štandardné tvorná (zlučovacia) entalpia

je štandardná reakčná entalpia vzniku zlúčeniny z jej prvkov v ich referenčných stavoch. Referenčný stav je najstabilnejšia forma pri danej teplote a tlaku 1 bar.

Každá reakcia je rozklad reaktantov na prvky a ich následné zlúčenie týchto prvkov na produkty



Potom bude štandardná reakčná entalpia súčtom týchto entalpií rozkladu a zlučovania

Poz.
Molnár – zluč.
Atkins – f

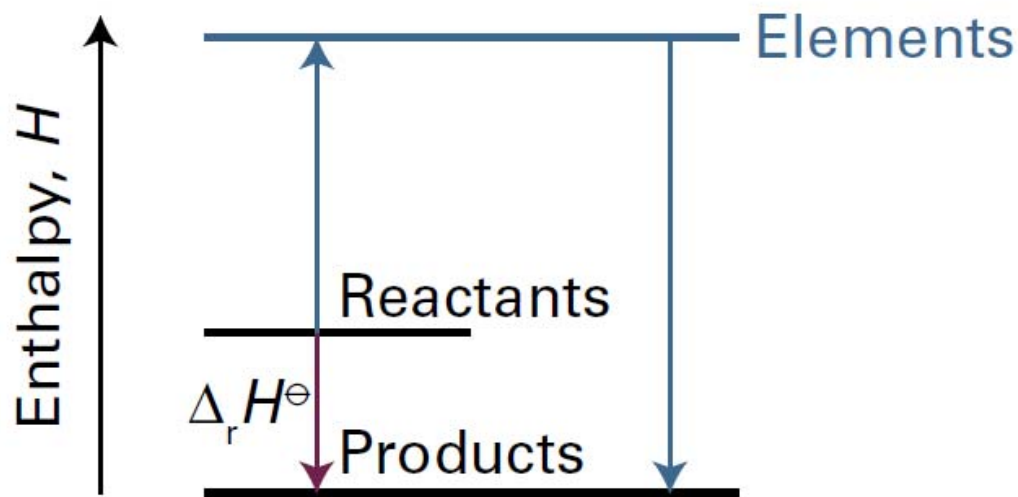
Termodynamika – úvod

Štandardné tvorná (zlučovacia) entalpia

$$\Delta_r H^\ominus = \sum_{\text{Products}} \nu \Delta_f H^\ominus - \sum_{\text{Reactants}} \nu \Delta_f H^\ominus$$

$$\Delta_r H^\ominus = \sum_J \nu_J \Delta_f H^\ominus$$

Štandardná reakčná entalpia bude súčtom týchto entalpií rozkladu a zlučovania



Termodynamika – úvod

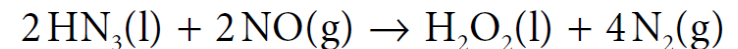
Štandardné tvorná (zlučovacia) entalpia

	$\Delta_f H^\ominus / (\text{kJ mol}^{-1})$
H ₂ O(l)	-285.83
H ₂ O(g)	-241.82
NH ₃ (g)	-46.11
N ₂ H ₄ (l)	+50.63
NO ₂ (g)	+33.18
N ₂ O ₄ (g)	+9.16
NaCl(s)	-411.15
KCl(s)	-436.75

	$\Delta_f H^\ominus / (\text{kJ mol}^{-1})$
CH ₄ (g)	-74.81
C ₆ H ₆ (l)	+49.0
C ₆ H ₁₂ (l)	-156
CH ₃ OH(l)	-238.66
CH ₃ CH ₂ OH(l)	-277.69

$$\Delta_r H^\ominus = \sum_J \nu_J \Delta_f H^\ominus$$

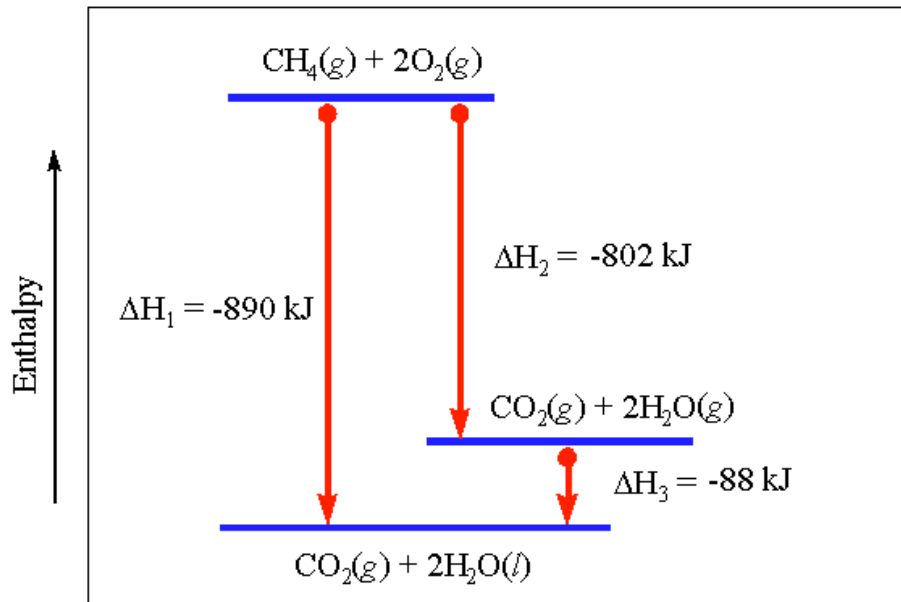
kyselina dusíkovodíková - >
peroxide vodíka



$$\begin{aligned} \Delta_r H^\ominus &= \{ \Delta_f H^\ominus(\text{H}_2\text{O}_2, \text{l}) + 4 \Delta_f H^\ominus(\text{N}_2, \text{g}) \} \\ &\quad - \{ 2 \Delta_f H^\ominus(\text{HN}_3, \text{l}) + 2 \Delta_f H^\ominus(\text{NO}, \text{g}) \} \\ &= \{ -187.78 + 4(0) \} \text{ kJ mol}^{-1} \\ &\quad - \{ 2(264.0) + 2(90.25) \} \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -896.3 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Termodynamika – úvod

Štandardné tvorná (zlučovacia) entalpia



$$\Delta_r H^\ominus = \sum_J \nu_J \Delta_f H^\ominus$$

pre vodu ako (g)

$-(-74,81)$

$+(-393,51)$

$+(-241,82) * 2$

potom -802,3 kJ/mol

	$M/(\text{g mol}^{-1})$	$\Delta_f H^\ominus/(\text{kJ mol}^{-1})$
$\text{CH}_4(\text{g})$, methane	16.04	-74.81
$\text{CO}_2(\text{g})$	44.040	-393.51
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	18.015	-241.82
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	18.015	-285.83

$-(-74,81)$

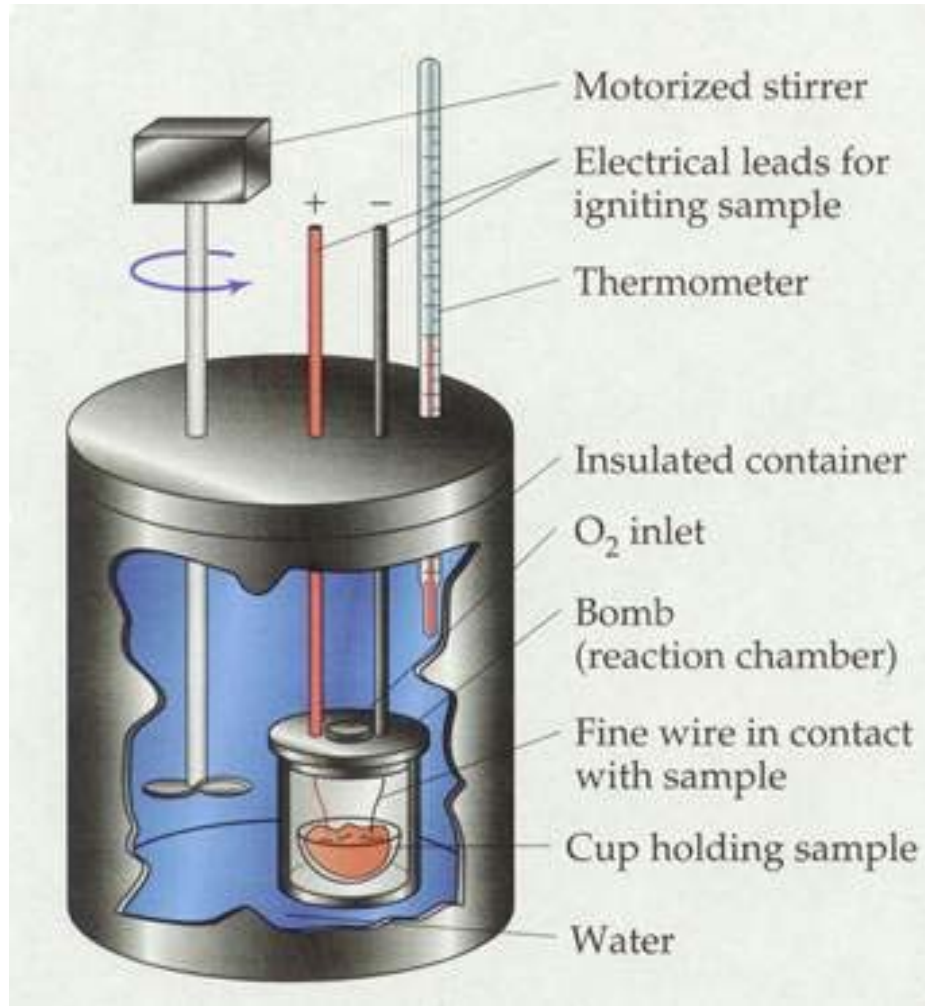
$+(-393,51)$

$+(-285,83) * 2$

potom -890,3 kJ/mol

Termodynamika – úvod

Kalorimetrická bomba



Meranie pri definovaných podmienkach realizujeme napr. v kalorimetrickej bombe



Termodynamika – úvod

Adiabatická teplota reakcie

Adiabatická Teplota Reakcie

- # Veľa reakcií prebieha pri adiabatických podmienkach $Q = 0$. Sú to fyzikálne reakcie (napr. explózia).
- # Celé teplo vygenerované chem. reakciou sa použije na ohrev reaktantov.

Adiabatická teplota reakcie (pri spalovaní kovu či o teoretickej teplote plameňa)

$Q = \Delta H = 0$

Zmena entalpie "pokrýva" z množstva cieľ.

Termodynamika – úvod

Adiabatická teplota reakcie

Na pr.

konverzia X_A

T_3

T_2

T_1

T_1

$T_3 = ?$

Q_1

Q_2

Q_3

$Q_1 + Q_2 + Q_3 = \Delta H = 0$

Reaktanty

Produkty

reakčný Arto

$Q_1 = \int_{T_2}^{T_1} \sum n_i C_{p,i}^0 dT + \int_{T_3}^{T_1} \sum n_i C_{p,i}^0 dT$

$Q_2 = n \cdot \Delta_r H_{T_1}^0$

$Q_3 = \int_{T_1}^{T_3} \sum n_i C_{p,i}^0 dT$

\oplus pozitívna teplota reaktantov na vstupe.

\ominus istá teplota.

Termodynamika – úvod

Adiabatická teplota reakcie

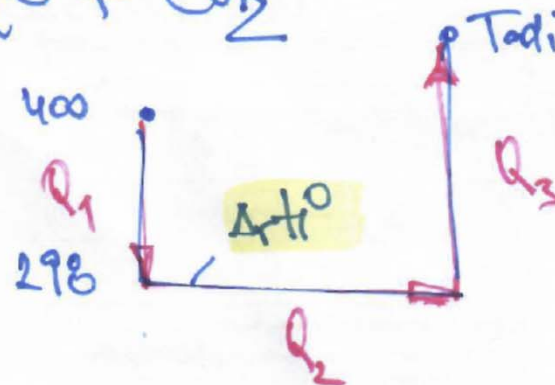
skóre Q_1 a Q_3 potom aj zimetami

Napr.

tozenie metánu v 100% ^{prebytku} vzduchu, konverzia (100%)
 vstupná teplota Reaktantu $T = 400^\circ\text{C}$



$$\Delta H_{10}^\circ = -802,3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$



① Reaktantný vstup.

$$Q_1 = \int_{400}^{298} (1 \cdot \dot{Q}^\circ(\text{CH}_4) + 4 \cdot \dot{Q}^\circ(\text{O}_2) + 16 \cdot \dot{Q}^\circ(\text{N}_2)) dT$$

Termodynamika – úvod

Adiabatická teplota reakcie

$$Q_2 = n \cdot \Delta h_{298}^{\circ}$$

$$Q_3 = \int_T^{T_{ad.}} (1 \cdot c_p^{\circ}(\text{CO}_2) + 2 c_p^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) + 2 c_p^{\circ}(\text{O}_2) + 16 c_p^{\circ}(\text{N}_2)) dT$$

↓ katalýza teplota plamene je vždy ↓ než teplota

↓ metóda odhadnutie čo najvyššej teploty

keďže k:

- ↗ prechodové Reaktantov
- ↗ spálorante v čistom Q_2 (nezotrievanú H_2)
- ↗ vstupné látky v stoichiometrickom pomere / nezotrievanú nezreggované Reaktanty!

Termodynamika – úvod

Kirchhoffov zákon

Závislosť Reakčnej entalpie od teploty
/ Kirchhoffov zákon /

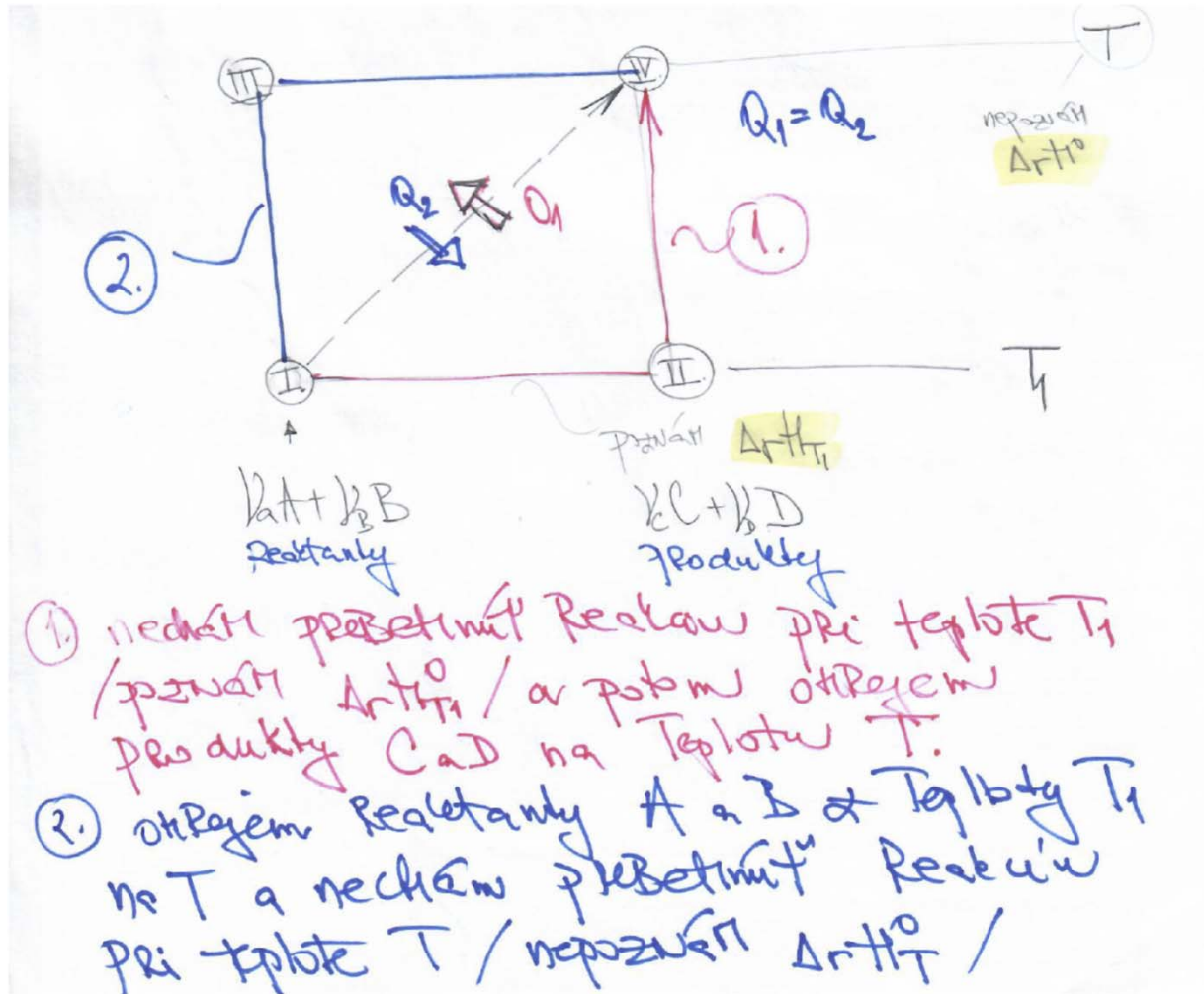
Standardné Reakčné entalpie sú stanovené pre
určitú teplotu (298°C), t.j. standardné
stavy.

Vieme ich však vypočítať PRE NEZVÄTNÚ
TEPLOTU, ak poznáme Reakčnú entalpiu
pri určitej teplote a tepelné kapacity
Reaktantov a produktov /

Kirchhoffov zákon ΔH ako funkcia T !

Termodynamika – úvod

Kirchhoffov zákon



Termodynamika – úvod

Kirchhoffov zákon

$$Q_1 = \Delta_r H_T^\circ + \nu_C \int_{T_1}^T C_{pC}^\circ dT - \nu_D \int_{T_1}^T C_{pD}^\circ dT \quad (1)$$

$$Q_2 = \nu_A \int_{T_1}^T C_{pA}^\circ dT + \nu_B \int_{T_1}^T C_{pB}^\circ dT + \Delta_r H_T^\circ$$

$$Q_1 = Q_2$$

$$\Delta_r H_T^\circ = \Delta_r H_{T_1}^\circ + \int_{T_1}^T \Delta_r C_p^\circ dT$$

$$\Delta_r C_p^\circ = \nu_A \cdot C_{pA}^\circ + \nu_B \cdot C_{pB}^\circ + \nu_C \cdot C_{pC}^\circ + \nu_D \cdot C_{pD}^\circ$$

$$\Delta_r C_p^\circ = \sum_{i=1}^K \nu_i \cdot C_{pi}^\circ$$

Termodynamika – úvod

Kirchhoffov zákon

$\Delta_r H^\circ = -241,82 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \Rightarrow t_{20}$
 vypočítajte pri $T = 100^\circ\text{C}$.

$C_{pA}^\circ = 33,58 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$
 $C_{pB}^\circ = 29,84 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$
 $C_{pO}^\circ = 29,37 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$

$G \neq f(T)$ - konštantná (stredná hodnota).
 A - H_2O (l)
 B - H_2 (g)
 C - O_2 (g)

$$\Delta_r H^\circ(T_2) = \Delta_r H^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p dT$$

$$\Delta_r H^\circ(T_2) = \Delta_r H^\circ(T_1) + \Delta_r C_p^\circ (T_2 - T_1)$$

$$\Delta_r C_p^\circ = \sum \nu_i \cdot C_{pi}^\circ = +1 \cdot 33,58 - 0,5 \cdot 29,37 - 1 \cdot 29,84$$

$$= -9,945 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$$

Reakcia: $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

$$\Delta_r H^\circ(T_2) = -241,82 - \frac{9,945 \cdot 75}{1000} = -242,6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$