

TERMOCHEMIE

Termodynamika – nauka o přeměnách energie (ve formě: práce nebo tepla), (v širším slova smyslu i chemické a fázové rovnováhy)

Termochemie – tepelné efekty spojené s chemickými reakcemi

Čím se zabývá fyzikální chemie

Navrhněte pec pro výrobu páleného vápna (100 t/den):

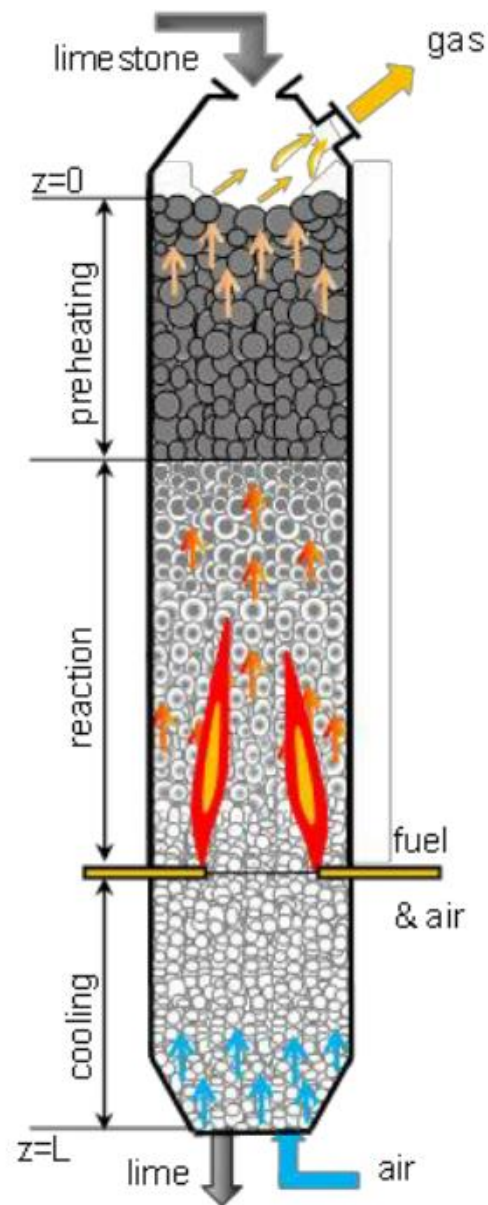


Kolik vápence potřebuji?

Jakou musím dosáhnout teplotu? Kolik energie? Jaké palivo? Jak rychle palivo uvolní energii (=rychlost hoření = rychlost reakce paliva s kyslíkem)? Kolik musím přivádět vzduchu? **Termochemie, chemická rovnováha.**

Jaké bude složení odplynu? Jak ho vyčistím?
Kolik zaplatím za CO_2 ?

Jak velká bude pec? = jak rychle probíhá rozklad vápence? Jak velké částice vápence musím sypat do pece? = jak dlouho se musí v peci zdržet, aby se vypálily? **Chemická kinetika (rychlost procesů)**



Základy termochemie

1. Změna energie spojená s procesem je číselně rovna energii procesu opačného – liší se „jen“ znaménkem (1780 Lavoisier, Laplace)
2. Hessův zákon (1840): změna energie spojená s nějakým procesem je stejná, ať onen proces proběhne v jednom kroku, nebo sérií dílčích kroků

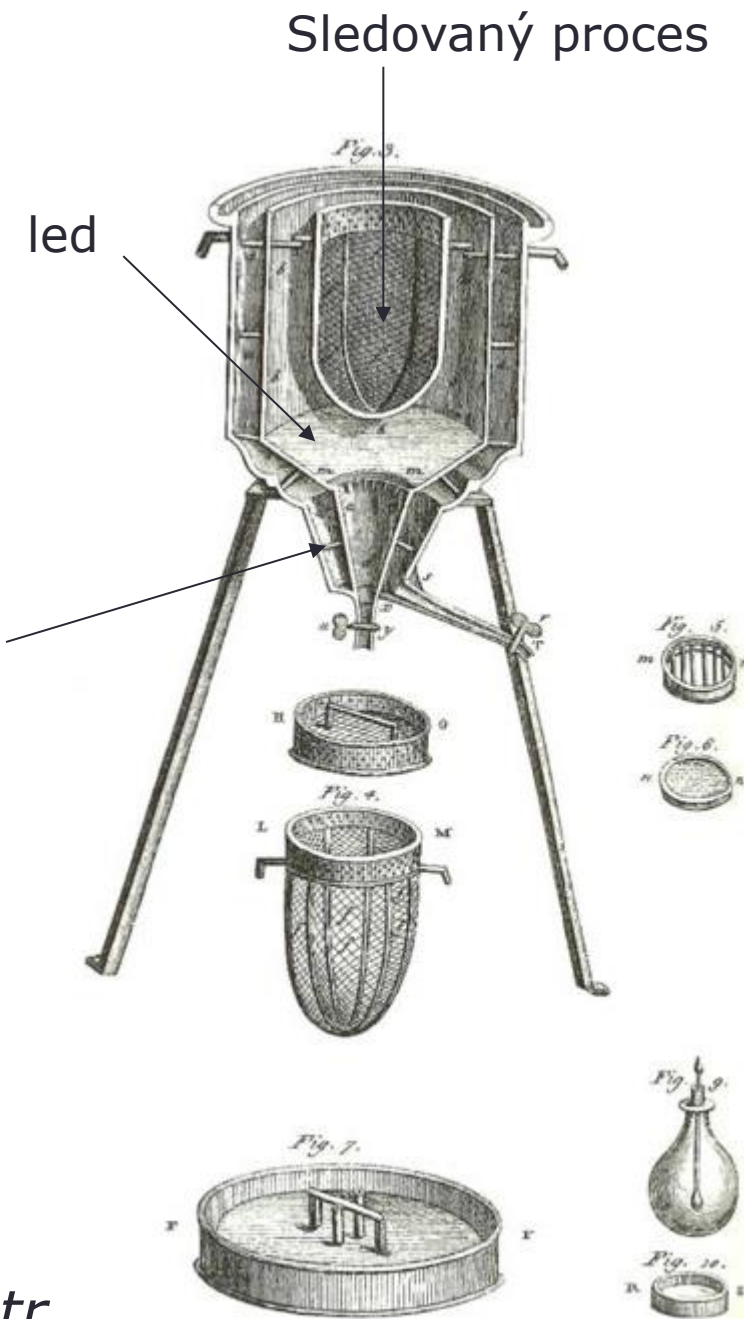
Teplo uvolněné studovaným procesem je přímo úměrné množství ledu, které během pokusu roztaje.



1782 Lavoisier

Ledový kalorimetr

Roztátá voda



„Matematický“ zápis chemických reakcí



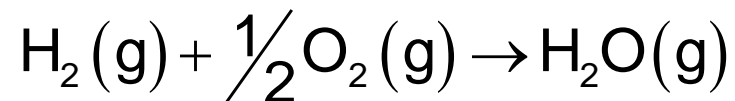
Výpočet reakční entalpie („tepla“ spojeného s průběhem reakce):

$$\Delta H_r(T) = \sum_1^n \nu_i \Delta H_{sl,i}(T)$$

slučovací entalpie látky: entalpie reakce, při níž látka vzniká z prvků

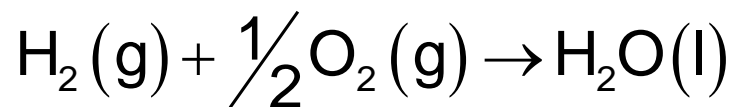
Slučovací entalpie

Standardní slučovací entalpie: standardní reakční entalpie reakce, při které vzniká jeden mol sloučeniny z prvků v jejich stabilních stavech



Entalpie reakce

$$\Delta H_{\text{sl}}^0(298) = -240 \text{ kJ mol}^{-1}$$



Entalpie reakce a kondenzace

$$\Delta H_{\text{sl}}^0(298) = -286 \text{ kJ mol}^{-1}$$

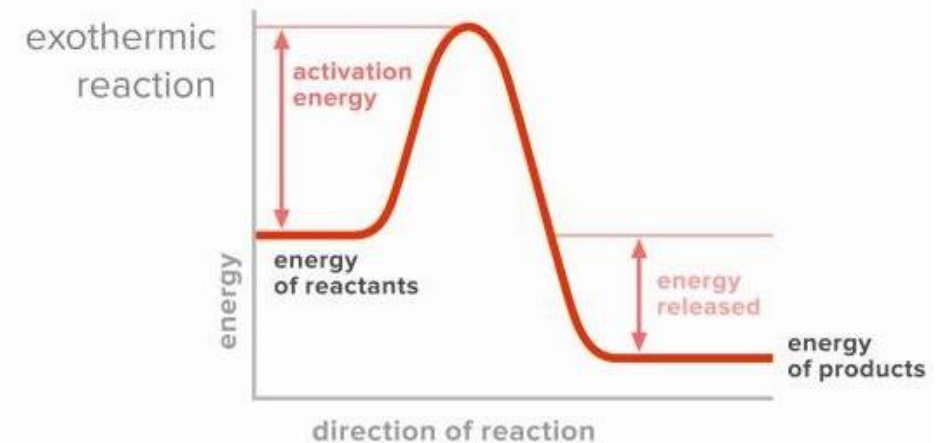
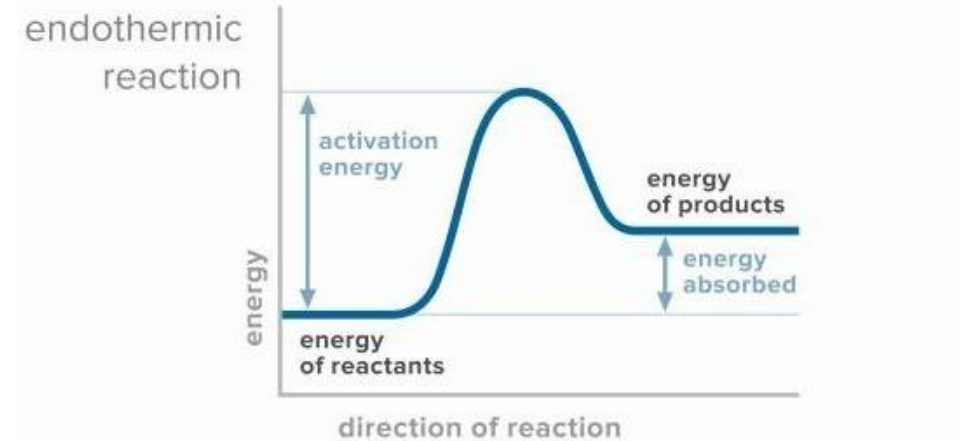
Tabelovaná hodnota (**včetně reakce**), charakteristika molekuly

Slučovací entalpie prvků jsou 0

Exotermické a endotermické reakce

- Endotermické reakce spotřebovávají teplo $\Delta H_r > 0$

- Exotermické reakce produkují teplo $\Delta H_r < 0$



Výpočet reakční entalpie

Určete reakční entalpii úplné oxidace methanu kyslíkem.



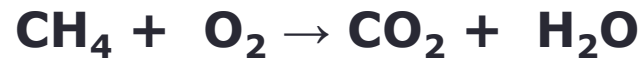
Slučovací entalpie reaktantů a produktů při 298 K:

$\Delta H_{sl}(\text{CH}_4)$	-74,7 kJ/mol
$\Delta H_{sl}(\text{O}_2)$	0 kJ/mol (prvek)
$\Delta H_{sl}(\text{CO}_2)$	-393,5 kJ/mol
$\Delta H_{sl}(\text{H}_2\text{O l})$	-285,8 kJ/mol

$$\Delta H_r(T) = \sum_1^n v_i \Delta H_{sl,i}(T)$$



Rozdíl mezi reakční entalpií a výhřevností



Předešlý příklad: $\Delta H_r = -870,4 \text{ kJ/mol} = -54,4 \text{ MJ/kg}$

Minulá hodina: výhřevnost zemního plynu např. 33 MJ/kg

Proč?

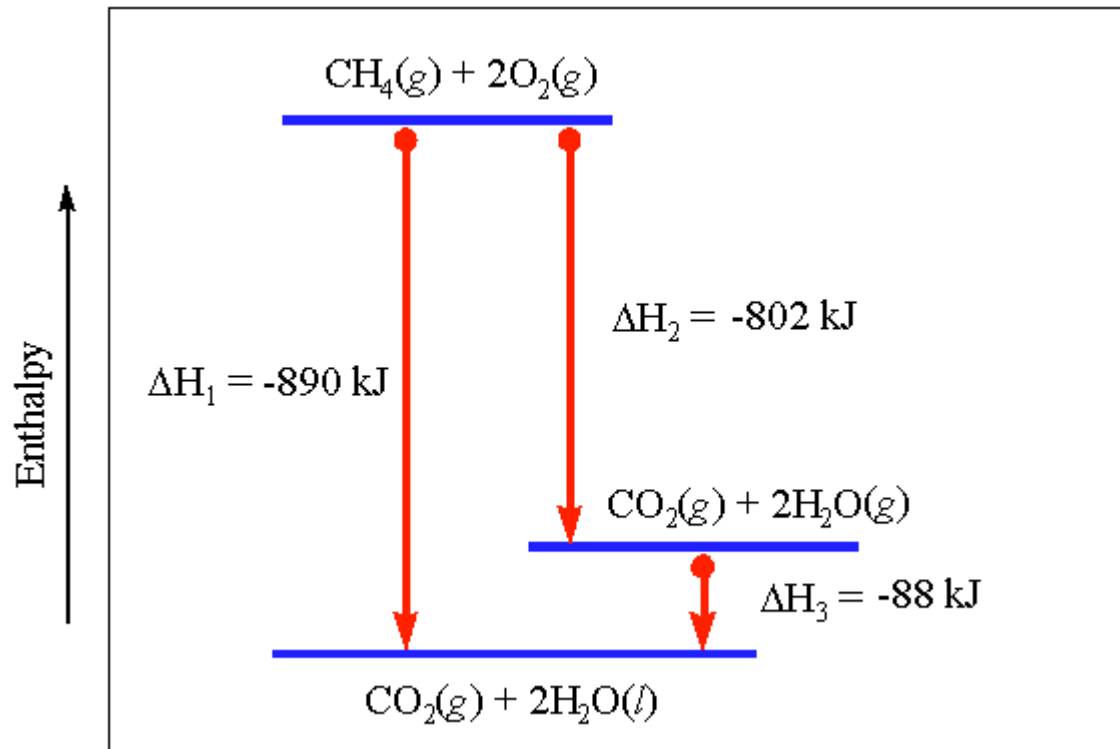
1. Zemní plyn není čistý methan – obsahuje i nehořlavé nečistoty (dusík, CO_2)
2. Reakční entalpie „se odehrává“ při 298 K a vzniká kapalná voda. Při „výhřevnosti“ se neuplatňuje kondenzace vody.

Kondenzační plynové kotle – využívají kondenzaci vody ze spalin – vyšší využití paliva = vyšší účinnost.

Hessův zákon

Zákon konstantního součtu reakčních tepel

Je-li chemická reakce R lineární kombinací reakcí R1, R2..., pak i její změna reakční entalpie je stejnou lineární kombinací dílčích entalpií jednotlivých procesů R1, R2...



Germain Henri Ivanovič Hess (1802 – 1850)

Hydratační teplo sádry (hemihydrátu) na sádrovec (dihydrát) je $-19,3 \text{ kJ/mol}$. K úplné dehydrataci sádrovce na anhydrit je třeba dodat $30,23 \text{ kJ/mol}$. Určete hydratační teplo uvolněné při hydrataci anhydritu na hemihydrát.

Spalovací kalorimetr - adiabatický (kalorimetrická bomba)

Adiabatický děj – nevyměňuje teplo s okolím, veškeré teplo vyrobené reakcí se spotřebuje na ohřev kalorimetru

Měření spalných tepel:

Konstantní tlak: $Q = \Delta H$

Konstantní objem: $Q = \Delta U$

Definice entalpie:

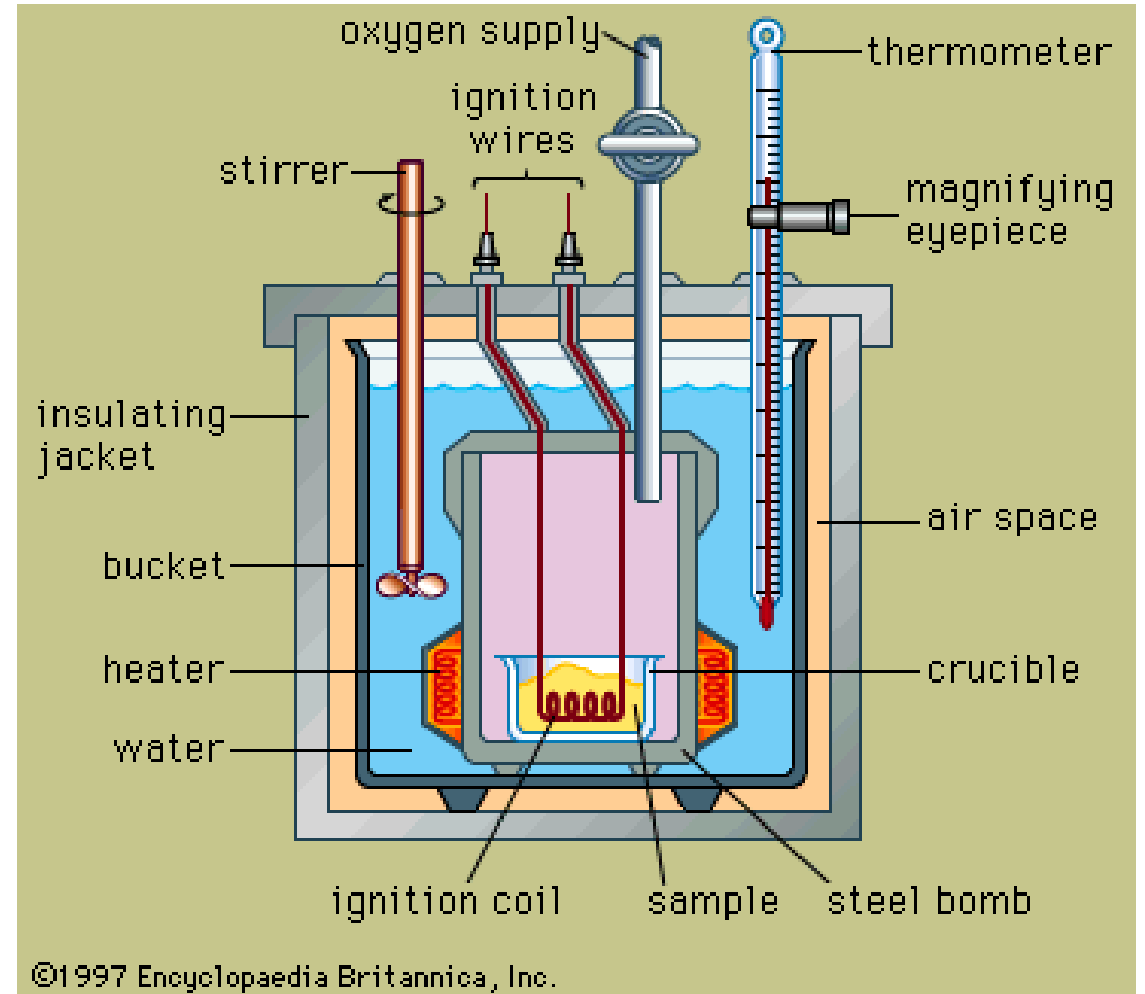
$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$$

Ideální plyn:

$$\Delta(pV) = \Delta(nRT)$$

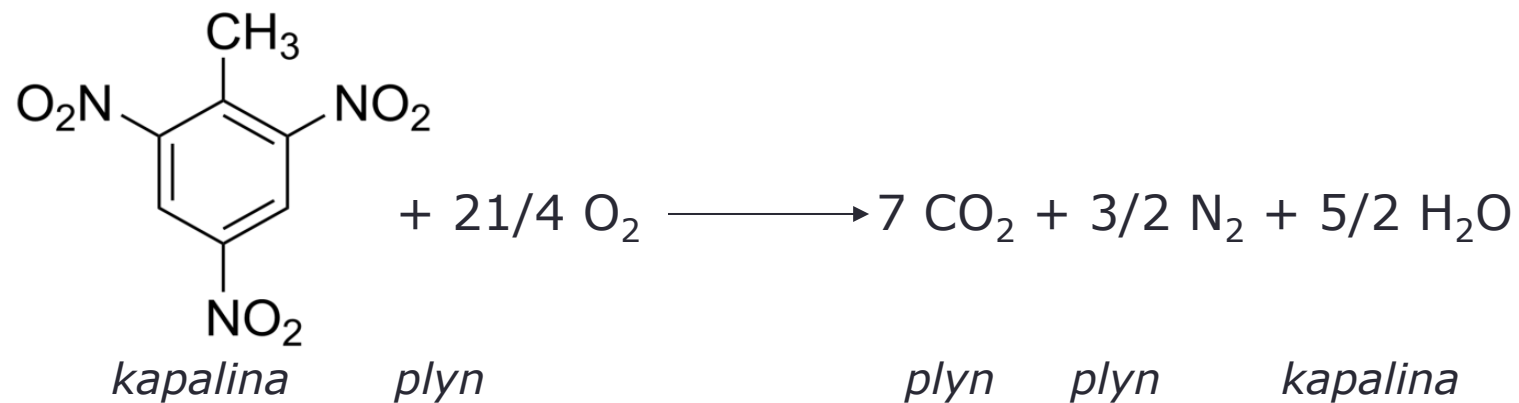
Teplota se mění, ale zanedbatelně..

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT = \Delta U + RT \left(n_{gas}^{konec} - n_{gas}^{počátek} \right)$$



Pomocí spalovacího kalorimetru (objem konstantní) má být určena **slučovací entalpie TNT** (tri-nitro-toluen). Při spálení 0,1 g TNT při teplotě 25 °C se uvolnilo do okolní vody teplo 1500 J.

$$M_{\text{TNT}} = 227 \text{ g/mol}$$



$$\Delta H_{\text{sl}}(\text{H}_2\text{O}_l) = -285,8 \text{ kJ/mol}$$
$$\Delta H_{\text{sl}}(\text{CO}_{2g}) = -393,5 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H = \Delta U + RT \left(n_{\text{gas}}^{\text{konec}} - n_{\text{gas}}^{\text{počátek}} \right)$$

Závislost reakční entalpie na teplotě

Kirchhoffův zákon

Reakční entalpie závisí na teplotě prostřednictvím tepelných kapacit reaktantů a produktů:

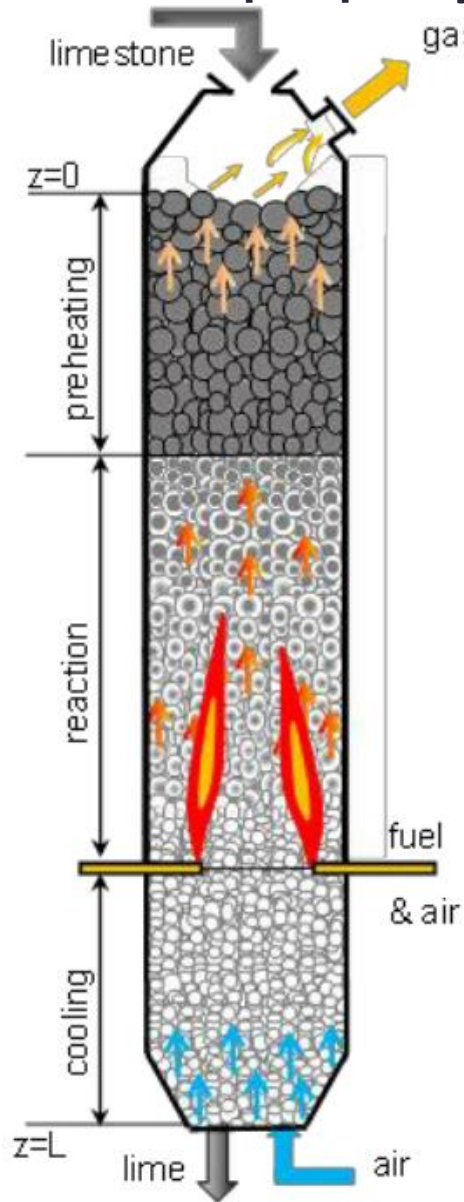
$$\Delta H_r^0(T_2) = \Delta H_r^0(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p(T) dT$$

298 K

$$\Delta c_p = \sum_1^n \nu_i c_{p,i}(T)$$

Stechiometrický koeficient záporný u reaktantů, kladný u produktů

Navrhněte pec pro výrobu páleného vápna (100 t/den):



Už víme, že potřebujeme vypálit 179 t vápence denně.

Minule jsem počítali, kolik energie (paliva) potřebujeme na ohřev vsázky z 15 na 900 °C.
(131,5 GJ, při započtení účinnosti 219,1 GJ)

Dnes spočítáme, kolik tepla potřebujeme dodat na to, aby proběhla reakce (při 900 °C).

$\Delta H_{s/l}(\text{CaCO}_3)$	-1208 kJ/mol	$c_p(\text{CaCO}_3)$	138 J K ⁻¹ mol ⁻¹
$\Delta H_{s/l}(\text{CaO})$	-635,1 kJ/mol	$c_p(\text{CaO})$	54,8 J K ⁻¹ mol ⁻¹
$\Delta H_{s/l}(\text{CO}_2)$	-393,5 kJ/mol	$c_p(\text{CO}_2)$	56,3 J K ⁻¹ mol ⁻¹

$$\Delta H_r^0(T_2) = \Delta H_r^0(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p(T) dT$$

$$\Delta c_p = \sum_1^n v_i c_{p,i}(T)$$

Adiabatická teplota reakce

- adiabatický děj = nedochází k výměně tepla s okolím
- exotermní reakce vedená adiabaticky: veškeré uvolněné reakční teplo se spotřebuje na ohřev reakčních produktů

- hoření: adiabatické teplota reakce = **teoretická maximální teplota plamene**

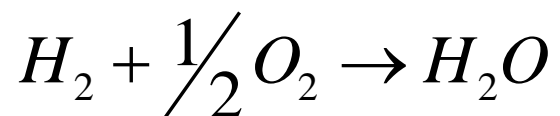
$$\Delta H = 0 = \Delta H(T_1) + \int_{T_1}^{T_{ad}} \sum_{konec} n_i \cdot c_{pi} \cdot dT$$

Adiabatická teplota plamene

= všechno teplo, vytvořené při hoření, se využije na ohřev spalin



Jaká bude teplota vodíkového plamene při adiabatickém spalování vodíku teoretickým množstvím vzduchu (80% N₂, 20% O₂)? Vzduch i vodík mají na vstupu do hořáku 298 K.



$$\Delta H_r(298) = -240 \text{ kJ / mol}$$

$$c_p(N_2) = c_p(O_2) = 34 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$c_p(H_2O) = 51 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

*teoretické množství vzduchu:
množství potřebné právě na
oxidaci paliva*

$$\Delta H_r = 0 = \Delta H_{r(298)} + \int_{298}^{T_{AD}} \left(\sum_{\text{konec}} c_{p,i} \cdot n_i \right) dT$$

DU: Jaká bude ATP při 100% přebytku kyslíku vůči stechiometrii?
A při spalování vodíku čistým kyslíkem?

Výukové cíle

- Výpočet reakční entalpie a její závislosti na teplotě
- Adiabatické teplota reakce (plamene)
- Využití Hessova zákona