

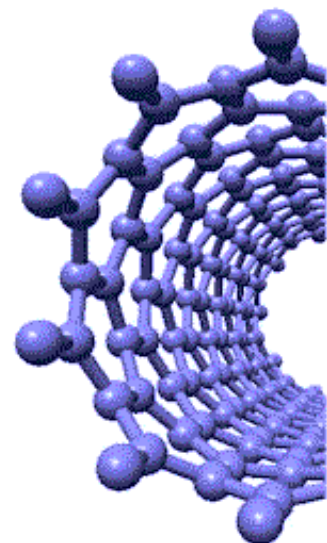


TECHNICKÁ
UNIVERZITA
V LIBERCI

Inovace a rozvoj studia nanomateriálů na TUL

nano.tul.cz

Tyto materiály byly vytvořeny v rámci projektu
ESF OP VK: Inovace a rozvoj studia nanomateriálů
na Technické univerzitě v Liberci



Termochemické vlastnosti

Mezi termochemické veličiny patří tepelné kapacity, slučovací entalpie a (absolutní) entropie.

Molární tepelné kapacity

Nejčastěji jsou k dispozici tepelné kapacity při stálém tlaku, C_p . Uvádějí se buď v tabelární podobě v závislosti na teplotě nebo ve formě empirických rovnic, které tuto závislost vystihují – může jít o polynomickou závislost nebo o komplikovanější funkce. V technice často používaný předpoklad nezávislosti tepelné kapacity na teplotě je neoprávněný všude, kde pracujeme v teplotním intervalu větším než několik stupňů Kelvina.

Odhadové metody: Pro veličiny organických látek v (ideální) plynné fázi a v kapalně fázi se nejčastěji používají příspěvkové metody (SPR – Structure-Property Relations).

Zdroje dat: Cdata. (všechny fáze a látky)

Wagman D.D. et al.: J. Phys. Chem. Ref. Data, 11, 1982. (všechny fáze a látky, na KCH dostupná část)

TRC Thermodynamic Tables, Thermodynamic Research Center, Texas Engineering Experiment Station, The Texas A&M University System, College Station, 1994. (plynná fáze, všechny látky, na KCH dostupné elektronicky pro organické látky)

Chase M.W.: NIST-JANAF Thermochemical Tables, Fourth Edition, J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph 9, 1998, 1-1951. (všechny fáze a látky)

Bureš M., Holub R., Leitner J., Voňka P.: Termochemické veličiny organických sloučenin, VŠCHT Praha, 1992. (organické látky v plynné fázi, dostupné na KCH)

NIST Chemistry Webbook: na adrese webbook.nist.gov/chemistry/ (všechny fáze a látky)

Pro tepelné kapacity kapalin jsou zdroje uvedeny v kapitole o vlastnostech na mezi sytosti.

Tepelná kapacita C_v

Získáme ji přepočtem z C_p : podmínkou je znalost stavového chování

$$C_p - C_v = \left(p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right) \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Pro ideální plyn je tento rozdíl roven plynové konstantě ($R = 8,314 \text{ J/K/mol}$) – Mayerův vztah.

Slučovací entalpie, absolutní entropie

Slučovací entalpie ΔH_f° (f – formation)

Slučovací entalpie je reakční entalpií reakce, při které vzniká 1 mol látky ze svých prvků. Výchozí látky jsou ve svých nejstabilnějších skupenských stavech, plynné látky jsou ve svých nejstabilnějších formách ve stavu ideálního plynu a pevné látky jsou v nejstabilnějších krystalových modifikacích.

Absolutní entropie S°

Absolutní entropie je vypočtena jako změna entropie systému mezi danými podmínkami a absolutní nulou (kde je podle 3. věty termodynamické entropie rovna nule).

Obě veličiny bývají uváděny opět v tabelární podobě nebo ve formě empirických rovnic v závislosti na teplotě, stačí ovšem mít k dispozici jediný údaj při referenční teplotě (obvykle 298 K): na jiné podmínky je možné je přepočítat s použitím rovnice pro tepelnou kapacitu příslušné látky a prvků, z nichž je složena a základních termodynamických vztahů.

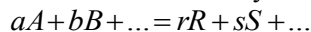
Zdroje dat: stejné jako pro C_p .

Slučovací Gibbsova energie ΔG_f°

Údaje o ΔG_f° jsou potřebné především pro výpočet rovnovážných konstant. V některých případech jsou k dispozici ze stejných zdrojů jako termochemické vlastnosti, jindy je třeba je vyhodnotit z tabelovaných údajů o ΔH_f° a S° .

Termochemické výpočty

Obecnou chemickou reakci zapisujeme pro termochemické účely v algebraickém tvaru



kde a, b, \dots, r, s, \dots jsou (bezrozměrné) stechiometrické koeficienty a velkými písmeny jsou označeny reagující látky, nebo v kompaktnější podobě

$$0 = \sum_{i=1}^k \nu_i R_i$$

kde v_i je stechiometrický koeficient látky R_i . Použijeme-li tento zápis, budou produktům reakce odpovídat kladné hodnoty v_i , výchozím látkám záporné.

Reakční teplo

Reakční teplo q_r reakce je teplo vyměněné mezi systémem a okolím, potřebné ke zreagování a molů látky A , b molů látky B , ... na r molů látky R , s molů látky S , ... při pevné teplotě.

Exotermická reakce je taková, při které je $q_r < 0$ (při reakci se teplo uvolňuje).

Endotermická reakce je taková, při které je $q_r > 0$ (při reakci se teplo dodává).

Jestliže reakce probíhá při pevném tlaku, je reakční teplo rovno reakční entalpii, tj. rozdílu entalpií konečných a výchozích látek.

Hessův zákon

Jestliže chemická reakce R je lineární kombinací reakcí R_1, R_2, \dots , je její reakční entalpie stejnou lineární kombinací reakčních tepel reakcí R_1, R_2, \dots . Hessův zákon je důsledkem toho, že entalpie je stavovou funkcí.

Standardní reakční entalpie ΔH_r°

Standardní reakční entalpie je reakční teplo chemické reakce, která probíhá při pevné teplotě T (musí být uvedena) a při standardním tlaku $p = 101,325 \text{ kPa}$. Obvykle se počítá z tabelovaných údajů o standardních slučovací entalpiích:

$$\Delta H_r^\circ = r(\Delta H_{\text{sl}}^\circ)_R + s(\Delta H_{\text{sl}}^\circ)_S + \dots - a(\Delta H_{\text{sl}}^\circ)_A - b(\Delta H_{\text{sl}}^\circ)_B - \dots$$

Závislost reakčního tepla na teplotě – Kirchhoffova věta

$$\left(\frac{\partial \Delta H_r}{\partial T} \right)_p = \Delta C_p$$

$$\Delta C_p = r(C_{p,m})_R + s(C_{p,m})_S + \dots - a(C_{p,m})_A - b(C_{p,m})_B - \dots$$

Rovnice plyne z definice tepelné kapacity. Integrací od teploty T_1 do T_2 dostáváme

$$\Delta H_r(T_2) = \Delta H_r(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

Tento vztah se nazývá Kirchhoffova věta. Dovoluje nám, známe-li závislost tepelných kapacit látek na teplotě, přepočítávat reakční entalpie z jedné teploty na druhou. Např. přepočet slučovací entalpie z tabelované hodnoty při 298 K na teplotu T provedeme podle

$$\Delta H_r^\circ(T) = \Delta H_r^\circ(298) + \int_{298}^T \Delta C_p dT$$

kde ΔC_p je rozdíl molárních tepelných kapacit látky a prvků, z nichž je látka složena.

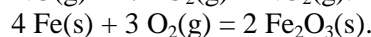
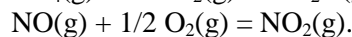
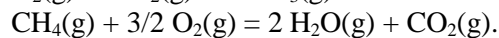
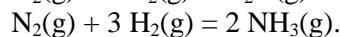
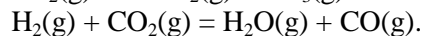
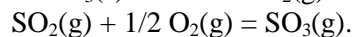
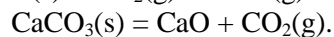
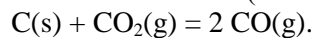
Entalpické bilance

Entalpickou bilancí obecné chemické reakce rozumíme následující výpočet. Nechť látka A vstupuje do reakce při teplotě T_A , látka B při teplotě T_B , ... a produkty vystupují z reakce při teplotě T_{prod} ; samotná reakce probíhá při teplotě T_1 . Změna entalpie ΔH_r potřebná na realizaci tohoto děje je

$$\Delta H_r = \int_{T_A}^{T_1} a(C_{p,m})_A dT + \int_{T_B}^{T_1} b(C_{p,m})_B dT + \Delta H_r(T_1) + \int_{T_1}^{T_{\text{prod}}} r(C_{p,m})_R dT + \int_{T_1}^{T_{\text{prod}}} s(C_{p,m})_S dT + \dots$$

kde T_1 je teplota (nejčastěji 298,15 K), při které známe reakční entalpii dané reakce.

Úkol 4: Určete teplo, které musíte odebrat z (vsádkového) reaktoru, aby v něm proběhla za při teplotě 798,15 K reakce



Výchozí látky vstupují do reaktoru s teplotou 798,15 K a produkty odcházejí z reaktoru se stejnou teplotou. Předpokládejte ideální chování plynných složek a zanedbejte tlakovou závislost reakční entalpie.