

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.

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

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

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

Kombinované bakalářské studium

5.1

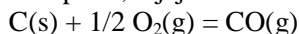
Jsou dány empirické rovnice, udávající závislost molárních tepelných kapacit na teplotě:

$$C_p(\text{C, s}) = 4,6 + 20 \cdot 10^{-3} T \quad [\text{J/K/mol}]$$

$$C_p(\text{O}_2, \text{g}) = 27,2 + 4 \cdot 10^{-3} T \quad [\text{J/K/mol}]$$

$$C_p(\text{CO, g}) = 27,6 + 5 \cdot 10^{-3} T \quad [\text{J/K/mol}]$$

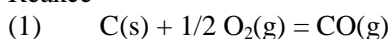
Vypočítejte teplotu, v jejímž okolí bude reakční teplo reakce



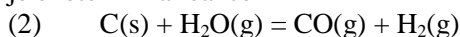
nezávislé na teplotě.

Výsledek: $(T = 553 \text{ K})$ **5.2**

Reakce



je exotermní a reakce



je endotermní. Teoreticky je možné hnát přes rozžhavený koks takovou směs páry a vzduchu (20 % kyslíku a 80 % dusíku), aby teplota zůstala konstantní. Za předpokladu kvantitativního průběhu obou reakcí určete poměr páry ke vzduchu, je-li jejich směs předehřata na 373 K a má-li udržovat teplotu koksu na 1273 K. Data:

$$\Delta H_{\text{sl}}^\circ(\text{CO, g, 291 K}) = -111,378 \text{ kJ/mol}, \quad \Delta H_{\text{sl}}^\circ(\text{H}_2\text{O, g, 291 K}) = -242,672 \text{ kJ/mol}$$

$$C_p(\text{H}_2, \text{g}) = 30,348 \text{ J/K/mol}, \quad C_p(\text{C, s}) = 20,307 \text{ J/K/mol}, \quad C_p(\text{H}_2\text{O, g}) = 35,735 \text{ J/K/mol}$$

$$C_p(\text{CO, g}) = 30,468 \text{ J/K/mol}, \quad C_p(\text{O}_2, \text{g}) = 30,468 \text{ J/K/mol}, \quad C_p(\text{N}_2, \text{g}) = 30,468 \text{ J/K/mol}$$

Výsledek: $(8,79 \text{ molu vzduchu} : 1 \text{ mol vodní páry})$ **5.3**

Formaldehyd se vyrábí podle reakce



při teplotě 473 K. Určete teplo, které je nutno dodat do reaktoru na 1 mol získaného formaldehydu.

$$C_p(\text{CH}_3\text{OH, g}) = 18,917 + 93,71 \cdot 10^{-3} T \quad [\text{J/K/mol}]$$

$$C_p(\text{H}_2, \text{g}) = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3} T \quad [\text{J/K/mol}]$$

$$C_p(\text{CH}_2\text{O, g}) = 19,951 + 55,55 \cdot 10^{-3} T \quad [\text{J/K/mol}]$$

$$\Delta H_{\text{sl}}^\circ(\text{CH}_3\text{OH, g, 298 K}) = -201,17 \text{ kJ/mol}, \quad \Delta H_{\text{sl}}^\circ(\text{CH}_2\text{O, g, 298 K}) = -115,90 \text{ kJ/mol}$$

Výsledek: $(\Delta H_r = 87,87 \text{ kJ})$ **5.4**

Metan je spalován směsí kyslíku a dusíku, která obsahuje 20 % kyslíku. Tato směs je předehřata na teplotu 573 K a je používána v padesátiprocentním přebytku. Počáteční teplota metanu je 298 K. Vypočítejte teplo uvolněné do okolí, jestliže spaliny odcházejí s teplotou 2016 K. Jednotky pro C_p jsou J/K/mol.

$$C_p(\text{N}_2, \text{g}) = 28,2 + 0,0026 T, \quad C_p(\text{O}_2, \text{g}) = 29,4 + 0,0032 T$$

$$C_p(\text{CO}_2, \text{g}) = 41,8 + 0,0063 T, \quad C_p(\text{H}_2\text{O, g}) = 31,8 + 0,0067 T$$

$$\Delta H_{\text{sl}}^\circ(\text{H}_2\text{O, g, 298 K}) = -241,827 \text{ kJ/mol}, \quad \Delta H_{\text{sl}}^\circ(\text{CO}_2, \text{g, 298 K}) = -393,552 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{\text{sl}}^\circ(\text{CH}_4, \text{g, 298 K}) = -74,852 \text{ kJ/mol}$$

Výsledek: $(\Delta H_r = 0)$