

Termochemie

Termochemie se zabývá tepelným zabarvením chemických reakcí
Vychází z **1. termodynamického zákona**

$$\Delta U = Q + W$$

ΔU – změna vnitřní energie
 Q – teplo
 W – práce

Teplo a práce dodané soustavě zvyšují její vnitřní energii. Změna vnitřní energie ΔU charakterizuje změnu stavu soustavy – stavová veličina. Probíhá-li reakce za konstantního objemu (izochorický děj) je práce nulová ($W = p \cdot \Delta V$).

$$\Delta U = Q$$

Teplo dodané soustavě při konstantním objemu soustavy se spotřebuje na zvýšení její vnitřní energie (ΔU – **izochorické reakční teplo Q_V**).

Většina chemických reakcí probíhá za konstantního tlaku, pro ně se zavádí stavová veličina – **entalpie H (izobarické reakční teplo Q_p)**.

Entalpie je definována vztahem

$$H = U + p \cdot V$$

Při změně stavu soustavy se změní všechny veličiny ve vztahu

$$\Delta H = \Delta U + p \cdot \Delta V + V \cdot \Delta p$$

Při izobarickém průběhu děje ($p = \text{konst.}$) je člen $V \cdot \Delta p$ roven nule.

$$\Delta H = \Delta U + p \cdot \Delta V$$

Entalpie má pro izochorické děje stejný význam jako vnitřní energie pro děje izochorické.

Reakční teplo ΔH (ΔU) je množství tepla, které se uvolní, nebo které je třeba dodat při stechiometrickém průběhu příslušné chemické reakce.

Údaj o reakčním teple je doprovázen chemickou rovnicí, v níž jsou vyznačena skupenství všech reakčních složek – **termochemické rovnice**.

Pro vzájemné srovnání a tabelování se užívají standardní reakční tepla ($\Delta H^\circ_{298,15}$; $\Delta U^\circ_{298,15}$), což jsou reakční tepla dějů, při nichž výchozí látky i produkty jsou ve standardních stavech.

Plynné látky ($T = 298,15 \text{ K}$ ($t = 25^\circ\text{C}$), $p = 101325 \text{ Pa}$, řídí se stavovou rovnicí)

Kapalné látky ($T = 298,15 \text{ K}$ ($t = 25^\circ\text{C}$), $p = 101325 \text{ Pa}$)

Pevné látky ($T = 298,15 \text{ K}$ ($t = 25^\circ\text{C}$), $p = 101325 \text{ Pa}$, nejtěsnější modifikace)

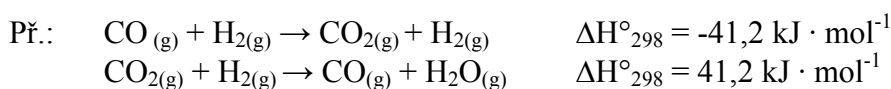
Rozdělení reakcí podle tepelného zabarvení

- a) exotermické (exotermní) - $\Delta H < 0$ (soustava teplo uvolňuje a předává ho do okolí)
- b) endotermická (endotermní) - $\Delta H > 0$ (soustava teplo pohlcuje)

Termochemické zákony

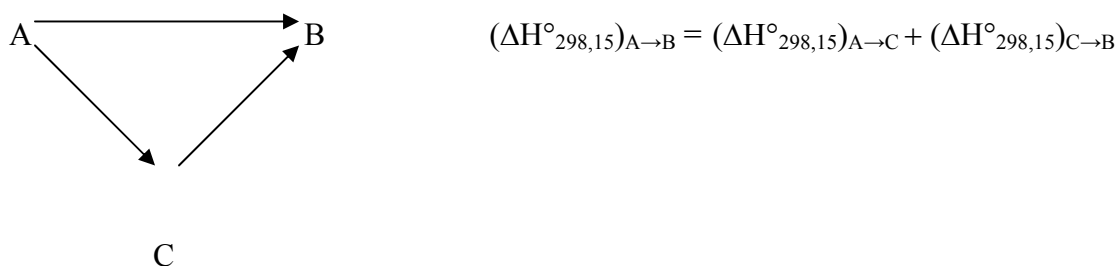
1. termochemický zákon (Laplace a Lavoisier)

Tepelné zabarvení reakce probíhající jedním směrem je až na znaménko stejné jako tepelné zabarvení reakce probíhající směrem opačným.



2. termochemický zákon (Hess)

Tepelné zabarvení dané reakce je rovno součtu tepelných zabarvení dílčích reakcí, které vycházejí ze stejných výchozích látek a poskytují stejné produkty jako dané reakce.



Na základě termochemických zákonů lze vypočítat reakční teplo reakcí, které nelze přímo měřit.

Standardní slučovací teplo $(\Delta H^{\circ}_{298,15})_{\text{sluč}}$

Standardní slučovací teplo $(\Delta H^{\circ}_{298,15})_{\text{sluč}}$ je reakční teplo reakce, při níž z prvků ve standardních stavech vznikne 1 mol sloučeniny ve standardním stavu.



Standardní slučovací tepla volných prvků jsou rovna nule.

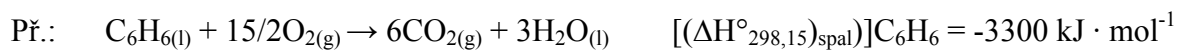
Výpočet reakčních tepel ze standardních slučovacích tepel

$$\Delta H^{\circ} = \sum_{\text{prod}} v(\Delta H^{\circ}_{298,15})_{\text{sluč}} - \sum_{\text{vých}} v(\Delta H^{\circ}_{298,15})_{\text{sluč}}$$

v – stechiometrické koeficienty příslušných chemických rovnic

Standardní spalné teplo $(\Delta H^\circ_{298,15})_{\text{spal}}$

Standardní spalné teplo $(\Delta H^\circ_{298,15})_{\text{spal}}$ – je reakční teplo reakce, při níž se 1 mol látky ve standardním stavu spálí v proudu kyslíku na konečné oxidační produkty ve standardním stavu.



Standardní spalná tepla konečných oxidačních produktů jsou rovna nule.

Výpočet reakčních tepel ze standardních spalných tepel

$$\Delta H^\circ = \sum_{\text{vých}} \nu(\Delta H^\circ_{298,15})_{\text{spal}} - \sum_{\text{prod}} \nu(\Delta H^\circ_{298,15})_{\text{spal}}$$

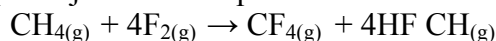
ν – stechiometrické koeficienty příslušných chemických rovnic

Výpočty tepelného zbarvení chemických reakcí

1) Výpočet reakčního tepla z vazebných energií

Při vzniku chemické vazby se energie uvolňuje (vazebná energie) a při štěpení chemických vazeb se musí energie dodávat. (disociační energie). Obě energie se udávají v kJ/mol.

Vypočítejte reakční teplo reakce.



$$E_{\text{C-H}} = 415,47 \text{ kJ/mol}$$

$$E_{\text{F-F}} = 158,99 \text{ kJ/mol}$$

$$E_{\text{C-F}} = 485,34 \text{ kJ/mol}$$

$$E_{\text{H-F}} = 569,02 \text{ kJ/mol}$$

Rozštěpí se 4 vazby C – H 4. $E_{\text{C-H}}$ energie se znaménkem +
4 vazby F – F 4. $E_{\text{F-F}}$

Vytvoří se nové vazby:

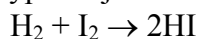
4 vazby C – F 4. $E_{\text{C-F}}$ energie se znaménkem -
4 vazby H – F 4. $E_{\text{H-F}}$

$$\{ \Delta H \} = [4 \cdot 415,47 + 4 \cdot 158,99 - 4 \cdot 485,34 - 4 \cdot 569,02] = - 1919,6$$

$$\Delta H = - 1919 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Při reakci se uvolní 1919,6 kJ/mol tepla, reakce je exotermní.

Vypočítejte reakční teplo vzniku jodovodíku z prvků.



$$E_{\text{H-H}} = 435 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H = E_{\text{H-H}} + E_{\text{I-I}} - 2 \cdot E_{\text{H-I}}$$

$$E_{\text{I-I}} = 150 \text{ kJ/mol}$$

$$\{ \Delta H \} = 435 + 150 - 2 \cdot 299 = -13$$

$$E_{\text{H-I}} = 299 \text{ kJ/mol}$$

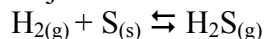
$$\Delta H = -13 \text{ kJ/mol}$$

Reakční teplo dané reakce je -13 kJ/mol.

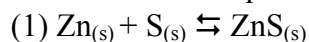
2) Výpočet reakčního tepla z termochemických rovnic

Při těchto výpočtech musí reaktanty a produkty zůstat ve stejných standardních stavech. Nelze např., aby došlo ke změně skupenství, krystalické soustavy atd.

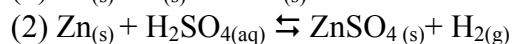
Vypočítejte standardní reakční teplo při 25°C pro reakci:



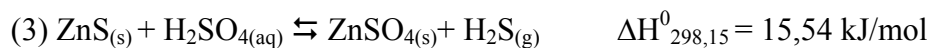
Znáte-li reakční tepla těchto rovnicí:



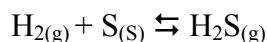
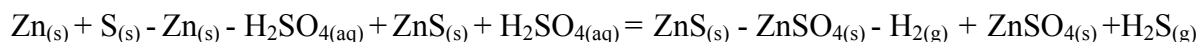
$$\Delta H_{298,15}^0 = -202,92 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H_{298,15}^0 = -167,23 \text{ kJ/mol}$$



Rovnice 1 - 2 + 3 dá danou reakci:



$$\{\Delta H\} = -202,92 - (-167,23) + 15,54 = -20,15$$

$$\Delta H = -20,15 \text{ kJ/mol}$$

Reakční teplo dané rovnice je -20,15 kJ/mol. Reakce je exotermní.

3) Výpočet reakčního tepla ze slučovacích tepel

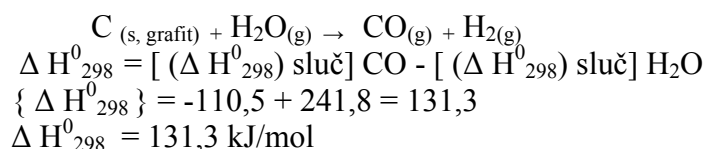
Příklad:

Vypočítejte reakční teplo reakce uhlíku s vodní párou ze slučovacích tepel.

$$[(\Delta H^0_{298}) \text{ sluč}] \text{H}_2\text{O}_{(g)} = -241,8 \text{ kJ/mol}$$

$$[(\Delta H^0_{298}) \text{ sluč}] \text{CO}_{(g)} = -110,5 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^0_{298} = ?$$



Tepelné zabarvení reakce je 131,3 kJ/mol.

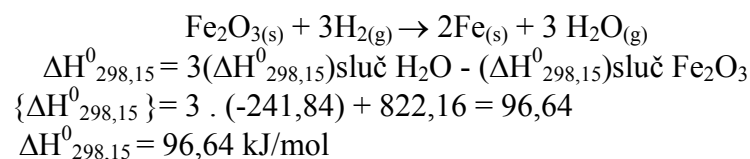
Příklad:

Oxid železitý se redukuje vodíkem na železo. Vypočítejte, kolik tepla je zapotřebí k vyredukování 10 g železa za standardních podmínek.

$$[(\Delta H^0_{298,15}) \text{ sluč}] \text{Fe}_2\text{O}_{3(s)} = -822,16 \text{ kJ/mol}$$

$$[(\Delta H^0_{298,15}) \text{ sluč}] \text{H}_2\text{O}_{(g)} = -241,84 \text{ kJ/mol}$$

$$M(\text{Fe}) = 55,85 \text{ g/mol}$$



Na vyredukování 2 molu Fe (2 · 55,85g) je zapotřebí 96,64 kJ/mol.

$$\begin{array}{r} \text{na vyredukování 10g} \dots\dots\dots x \text{ kJ} \\ 2 \cdot 55,85 \text{g Fe} \dots\dots\dots 96,64 \text{ kJ} \\ \hline 10 \text{g Fe} \dots\dots\dots x \text{ kJ} \end{array}$$

$$\{x\} = \frac{96,64 \cdot 10}{2 \cdot 55,85} = 8,652$$

$$x = 8,652 \text{ kJ/mol}$$

K vyredukování 10g Fe je zapotřebí dodat 8,652 kJ/mol.

4) Výpočet reakčního tepla ze spalných tepel

Příklad:

Vypočítejte reakční teplo reakce uhlíku s vodní párou ze spalných tepel.

$$[(\Delta H^0_{298})_{\text{spal}}] C_{(s)} = -393,1 \text{ kJ/mol}$$

$$[(\Delta H^0_{298})_{\text{spal}}] CO_{(g)} = -282,6 \text{ kJ/mol}$$

$$[(\Delta H^0_{298})_{\text{spal}}] H_{2(g)} = -241,8 \text{ kJ/mol}$$

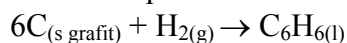
$$\Delta H^0_{298} = ?$$

$$C_{(s, \text{ grafit})} + H_2O_{(g)} \rightarrow CO_{(g)} + H_{2(g)}$$
$$\Delta H^0_{298,15} = [(\Delta H^0_{298,15})_{\text{spal}}] C - [(\Delta H^0_{298,15})_{\text{spal}}] CO - [(\Delta H^0_{298,15})_{\text{spal}}] H_2$$
$$\{\Delta H^0_{298,15}\} = -393,1 + 282,6 + 241,8$$
$$\Delta H^0_{298,15} = 131,3 \text{ kJ/mol}$$

Tepelné zabarvení reakce je 131,3 kJ/mol.

Příklad:

Vypočítejte standardní reakční teplo uvedené reakce:



$$[(\Delta H^0_{298,15})_{\text{spal}}] C_{(s)} = -393,51 \text{ kJ/mol}$$

$$[(\Delta H^0_{298,15})_{\text{spal}}] H_{2(g)} = -285,85 \text{ kJ/mol}$$

$$[(\Delta H^0_{298,15})_{\text{spal}}] C_6H_{6(l)} = -3 271,89 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^0 = 6(\Delta H^0_{298,15})_{\text{spal}} C + 3(\Delta H^0_{298,15})_{\text{spal}} H_2 - (\Delta H^0_{298,15})_{\text{spal}} C_6H_6$$
$$\{\Delta H^0\} = 6 \cdot (-393,51) + 3 \cdot (-285,85) - (-3 271,89) = 53,28$$
$$\Delta H^0 = 53,28 \text{ kJ/mol}$$

Reakční teplo vzniku benzenu z prvků je 53,28 kJ/mol, reakce je endotermická.