

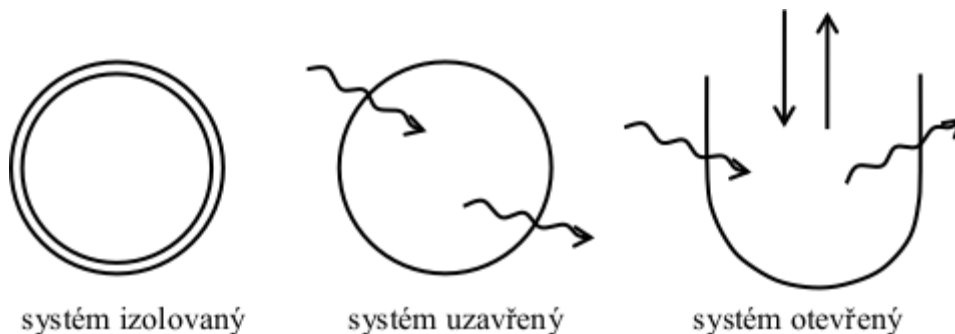
Chemická termodynamika- Mareček

Termodynamika- zabývá se fyzikálními a chemickými ději spojenými s energetickými změnami

Základní pojmy

Soustava

Soustava je část prostoru s hmotnou náplní, která ohraničena skutečnými, nebo pomyslnými stěnami



Stavové veličiny

Proběhne-li v soustavě chemická reakce, dojde ke změně stavu soustavy- veličiny popisující tento stav se nazývají stavové

Stavové veličiny jsou závislé na počátečním (initial) a konečném (final) stavu soustavy, nikoliv na cestě, kterou prošla

Stavové veličiny: teplota, objem, chemické složení soustavy, energie

Stavové veličiny se dělí na extenzivní a intenzivní:

- Extenzivní- závisí na velikosti systému- pokud systém ztrojnásobíme ztrojnásobí se látkové množství, hmotnost, objem
- Intenzivní- nezávisí na velikosti systému- pokud systém ztrojnásobíme teplota, tlak a hustota se nezmění

Chemické reakce jsou často prováděny tak, aby některá z proměnných zůstala konstantní:

- Izobarický děj- probíhá za konstantního tlaku
- Izotermický děj- probíhá za konstantní teploty

Termochemie

Termochemie- je oblast termodynamiky zabývající se studiem tepelného zabarvení chemických reakcí:

- Exotermní- uvolní teplo (mohou být doprovázeny hořením- i světlem)
- Endotermní- spotřebují teplo

Většina chemických reakcí probíhá izobaricky- jako stavovou veličinu používáme entalpii (H)

Entalpie je extenzivní stavová veličina- nelze měřit její absolutní hodnotu- měří se její změna od dohodnutého tzv. standardního stavu

Standardní stav- stav při teplotě 298,15K a tlaku 101,325kPa

V termochemických rovnicích je v závorce nutné uvádět skupenství (l, g, s, aq)- změny skupenství jsou spojeny s výměnou tepla

Reakční teplo (ΔH)- množství tepla, které soustava, během izobarické reakce v rozsahu 1mol reakčních přeměn, s okolím vymění:

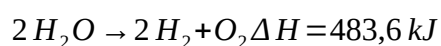
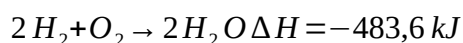
- Exotermní děje- ΔH je záporná- systém předá teplo do okolí- entalpie produktů je nižší, než entalpie reaktantů
- Endotermní děje- ΔH je kladná- systém energii přijal- entalpie produktů je vyšší, než entalpie reaktantů

Termochemické zákony

Stavové veličiny (včetně entalpie) mají aditivní vlastnosti- to pomohlo k formulaci 1. a 2. termochemického zákona

1. termochemický zákon (Laplaceův-Lavoisierův)

Reakční teplo přímé a zpětné reakce je až na znaménko stejné



2. termochemický zákon (Hessův)

Výsledné reakční teplo chemické reakce nezávisí na způsobu jejího průběhu, ale pouze na počátečním a konečném stavu

Neexistuje příliš příkladů, na kterých by se toto dalo demonstrovat napřímo

Hessův zákon je možné využít k výpočtu těžko dostupného reakčního tepla některé z vícestupňových reakcí. Výpočet lze provést pouze za předpokladu, že známe reakční tepla ostatních reakčních kroků dané vícestupňové reakce. Například:

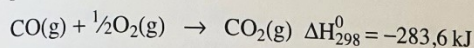
Při spalování grafitu v kyslíku vzniká oxid uhličitý. Probíhající reakci je možné vyjádřit termochemickou rovnicí:



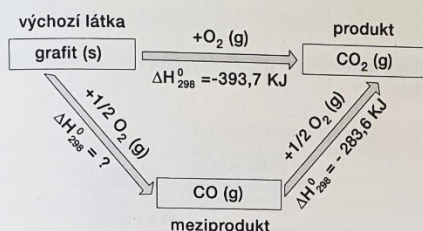
Reakci je možné provádět i tak, že produktem reakce je převážně oxid uhelnatý. Je však těžké docílit, aby veškerý grafit zreagoval a výsledný produkt reakce (CO) nebyl znečištěn oxidem uhličitým. Z uvedených důvodů je přímé měření reakčního tepla vzniku oxidu uhelnatého reakcí grafitu s kyslíkem velmi obtížné a získaná hodnota by zřejmě nebyla přesná.



Experimentálně nedostupnou hodnotu je však možné vypočítat, protože vznik oxidu uhelnatého při spalování grafitu v kyslíku je dílčím krokem víceetapňové reakce. K provedení příslušného výpočtu ještě potřebujeme reakční teplo oxidace CO na oxid uhličitý. To však je přímému měření přístupné:



Vše lze vyjádřit následujícím schematem:

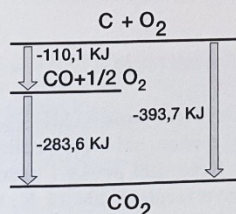


Z druhého termochemického zákona vyplývá, že celkové tepelné zabarvení víceetapňové reakce je dáno součtem reakčních tepel všech reakcí dílčích.

$$\begin{aligned} -393,7 \text{ kJ} &= -283,6 \text{ kJ} + x \\ x &= -110,1 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Reakční teplo oxidace grafitu kyslíkem na oxid uhelnatý je rovno -110 kJ.

Z grafického vyjádření celého děje je patrné, že obě dílčí reakce (samozřejmě i reakce celková) jsou exotermní.



Hodnoty reakčních tepel všech reakcí nejsou tabelovány (je jich příliš mnoho), avšak toto lze obejít za použití druhého termochemického zákona

Standardní slučovací teplo ($\Delta H_{\text{sluč}}^0$)

Standardní slučovací teplo ($\Delta H_{\text{sluč}}^0$) je reakční teplo reakce, při které vzniká 1 mol sloučeniny přímo z prvků (příčemž prvky i produkty musí být ve standardním stavu)

Jednotka standardního slučovacího tepla je kJ/mol

Příklady: NH_3 ($\Delta H_{\text{sluč}}^0 = -46,11 \text{ kJ/mol}$), CO_2 ($\Delta H_{\text{sluč}}^0 = -393,7 \text{ kJ/mol}$)

Standardní slučovací teplo prvku je 0

Standardní slučovací teplo se nejčastěji používá pro výpočty reakčních tepel (jelikož již pro většinu sloučenin bylo stanoveno)

Výpočet reakčního tepla se provádí následovně:

1. Standardní slučovací tepla produktů vynásobíme stechiometrickými koeficienty a sečteme je
2. Stejně postupujeme i u reaktantů
3. Reakční teplo dané reakce vypočteme jako rozdíl hodnot v bodě 1. a 2.

$$\Delta H = \sum \Delta H_{\text{sluč.}}(\prod .) - \sum \Delta H_{\text{sluč.}}(\text{reakt.})$$

Standardní spalné teplo (ΔH_{spal})

Standardní spalné teplo (ΔH_{spal}) je reakční teplo reakce, při které je 1 mol látky spálen v nadbytku kyslíku (reaktanty i produkty musí být v základním stavu)

Spalné teplo má jednotku kJ/mol

Příklad: methan- CH_4 (g; $\Delta H_{\text{spal}} = -890 \text{ kJ/mol}$), ethanol- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (g; $\Delta H_{\text{spal}} = -1368 \text{ kJ/mol}$)

Spalná tepla prvků **nej**sou nulová

Postup výpočtu reakčního tepla:

1. Standardní spalná tepla výchozích látek vynásobíme jejich stechiometrickými koeficienty a hodnoty sečteme
2. Stejně postupujeme i u produktů
3. Reakční teplo dané reakce získáme jako rozdíl hodnoty v bodě 1. a 2.

Výpočet je tedy opačný oproti výpočtu ze slučovacího tepla

$$\Delta H = \sum \Delta H_{\text{spal.}}(\text{reakt.}) - \sum \Delta H_{\text{spal.}}(\prod .)$$