2. První věta termodynamická, enthalpie – řešení

K nastudování: Peter Atkins, Fyzikální chemie, kapitola 2.1 – Základní pojmy; soubor integraly.jpg

Konstanty: Molární plynová konstanta $R = 8{,}314472$ J mol^{-1} K^{-1}

Příklady:

1. Vypočítejte práci vykonanou proti konstantnímu vnějšímu tlaku vodíkem vznikajícím reakcí 5,00 g zinku ($M_{\mathrm{Zn}} = 65{,}38$ g mol^{-1}) s kyselinou chlorovodíkovou v

(i) uzavřené nádobě o konstantním objemu.

Řešení:

za konstantního objemu $\Delta V = 0 \Rightarrow w = -p\Delta V = -p \cdot 0 = 0$

(ii) v otevřené kádince při teplotě 23 °C.

Řešení:

$Zn + 2\,HCl \rightarrow H_2 + ZnCl_2$

$$n_{\mathrm{H_2}} = n_{\mathrm{Zn}} = \frac{m_{\mathrm{Zn}}}{M_{\mathrm{Zn}}}$$

$w = -p\Delta V = -pV_{\mathrm{H_2}} = -n_{\mathrm{H_2}}RT = -\frac{m_{\mathrm{Zn}}}{M_{\mathrm{Zn}}}RT = -\frac{5 \cdot 8{,}314472 \cdot (23+273)}{65{,}38}$ J = **-188 J**

2. Při adiabatické expanzi proti konstantnímu vnějšímu tlaku 78,5 kPa se počáteční objem oxidu uhličitého 15 dm^3 čtyřikrát zvýší. Vypočítejte přijaté/odevzdané teplo, změnu vnitřní energie a práci, kterou plyn vykoná.

Řešení:

teplo: adiabatický děj $\Rightarrow \underline{q = 0}$

práce: $w = -p\Delta V = -78500 \cdot (4 \cdot 0{,}015 - 0{,}015)$ = **-3,5 kJ**

změna vnitřní energie: $\Delta U = q + w = (0 - 3{,}5)$ kJ = **-3,5 kJ**

3. Objem 6,56 g Ar ($M_{\mathrm{Ar}} = 39{,}95$ g mol^{-1}) se při konstantní teplotě 32 °C zvětšil z 18,5 dm^3 o 2,5 dm^3. Vypočítejte přijaté/odevzdané teplo, změnu vnitřní energie a práci, kterou plyn vykonal

(i) proti nulovému vnějšímu tlaku.

Řešení:

změna vnitřní energie: $U = \frac{3}{2}NkT = \frac{3}{2}nRT \Rightarrow \Delta U = \frac{3}{2}Nk\Delta T = \frac{3}{2}nR\Delta T$ $\qquad (N = nN_A;\ N_A k = R)$

za konstantní teploty $\Delta T = 0 \Rightarrow \underline{\Delta U = 0}$

práce: za nulového vnějšího tlaku $\underline{w = 0}$

teplo: $\Delta U = q + w = 0 \Rightarrow q = -w = 0$

(ii) proti konstantnímu vnějšímu tlaku 7,7 kPa.

Řešení:

<u>změna vnitřní energie:</u> za konstantní teploty $\Delta U = 0$ (viz výše)

<u>práce:</u> Vyjdeme ze vztahu $dw = -pdV$

Obě strany rovnice můžeme zintegrovat. Na pravé straně rovnice půjde o určitý integrál od počátečního (V_1) po konečný (V_2) objem:

$$\int dw = \int_{V_1}^{V_2} -pdV$$

Jestliže je tlak konstantní, můžeme výraz $-p$ vytknout před integrál:

$$\int dw = -p\int_{V_1}^{V_2} dV$$

Obě strany rovnice nyní zintegrujeme. Platí

$\int dx = x; \int_a^b dx = [x]_a^b = b - a$

Integrací rovnice tedy dostaneme

$w = -p(V_2 - V_1) = -p\Delta V = -7700 \cdot 0{,}0025$ J = **<u>-19 J</u>**

<u>teplo:</u> $\Delta U = q + w = 0 \Rightarrow q = -w =$ **<u>19 J</u>**

(iii) reverzibilně.

Řešení:

<u>změna vnitřní energie:</u> za konstantní teploty $\Delta U = 0$ (viz výše)

<u>práce:</u> Vyjdeme ze vztahu $dw = -pdV$

Ze stavové rovnice ideálního plynu ($pV = nRT$) vyplývá, že

$$p = \frac{nRT}{V}$$

Pravou stranu tohoto vztahu můžeme dosadit za tlak do vztahu $dw = -pdV$:

$$dw = -\frac{nRT}{V}dV$$

Obě strany rovnice můžeme zintegrovat. Na pravé straně rovnice půjde o určitý integrál od počátečního (V_1) po konečný (V_2) objem:

$$\int dw = \int_{V_1}^{V_2} -\frac{nRT}{V}dV$$

Výraz $-nRT$ je konstanta nezávislá na objemu. Můžeme ji tedy vytknout před integrál:

$$\int dw = -nRT\int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V}dV$$

Obě strany rovnice nyní zintegrujeme. Platí

$\int dx = x$

$\int_a^b \frac{1}{x}dx = [lnx]_a^b = lnb - lna = ln\frac{b}{a}$

Integrací rovnice tedy dostaneme

$w = -nRTln\frac{V_2}{V_1} = -\frac{m}{M}RTln\frac{V_2}{V_1} = -\frac{6{,}56\cdot 8{,}314472\cdot(32+273)}{39{,}95}ln\frac{2{,}5+18{,}5}{18{,}5}$ J = **-52,8 J**

teplo: $\Delta U = q + w = 0 \Rightarrow q = -w =$ **52,8 J**

4. Při teplotě -13 °C a za určitého konstantního vnějšího tlaku se vypařilo 0,75 mol neznámé kapaliny. Molární enthalpie vypařování této kapaliny při této teplotě je 32 kJ mol^{-1}. Vypočítejte změnu enthalpie, přijaté/odevzdané teplo, změnu vnitřní energie a práci, kterou páry kapaliny vykonají proti konstantnímu vnějšímu tlaku.

Řešení:

změna enthalpie: $\Delta H = n\Delta_{vyp}H =$ 0,75 · 32 kJ = **24 kJ**

teplo: za konstantního tlaku $\Delta H = q =$ **24 kJ**

práce: $w = -p\Delta V = -p(V_{\text{pára}} - V_{\text{kapalina}})$

$V_{\text{pára}} \gg V_{\text{kapalina}} \Rightarrow w = -pV_{\text{pára}} = -nRT =$ –0,75 · 8,314472 · (-13 + 273) J = **-1,6 kJ**

změna vnitřní energie: $\Delta U = q + w =$ (24 – 1,6) kJ = **22,4 kJ**

5. Za konstantního atmosférického tlaku zkondenzoval 1 mol vodní páry. Molární enthalpie vypařování vody, při teplotě, při které k tomu došlo, je 40,656 kJ mol^{-1}. Pro vodní páru vypočítejte změnu enthalpie, přijaté/odevzdané teplo, změnu vnitřní energie a vykonanou práci.

Řešení:

změna enthalpie: $\Delta_{kond}H = -\Delta_{vyp}H =$ –40,656 kJ mol^{-1}

$\Delta H = n\Delta_{kond}H =$ 1 · (-40,656) kJ = **-40,656 kJ**

teplo: za konstantního tlaku $\Delta H = q =$ **-40,656 kJ**

práce: $w = -p\Delta V = -p(V_{\text{kapalina}} - V_{\text{pára}})$

$V_{\text{pára}} \gg V_{\text{kapalina}} \Rightarrow w = -p(-V_{\text{pára}}) = pV_{\text{pára}} = nRT$

Ke kondenzaci dochází při teplotě varu, tj. při 100 °C. $\Rightarrow w = 1$ · 8,314472 · (100 + 273) J = **3,1 kJ**

změna vnitřní energie: $\Delta U = q + w =$ (-40,656 + 3,1) kJ = **-37,55 kJ**

6. Při tlaku 1 MPa je změna vnitřní energie při přeměně 1 mol šedého cínu na bílý cín 2,1 kJ. Hustota šedého cínu je 5,75 g cm^{-3}, hustota bílého cínu je 7,31 g cm^{-3}, $M(\text{Sn})$ = 118,71 g mol^{-1}. Vypočítejte rozdíl mezi změnou enthalpie a změnou vnitřní energie. (-4,4 J)

Řešení:

$\Delta H = H(\text{bílý}) - H(\text{šedý}) = [U(\text{bílý}) + pV(\text{bílý})] - [U(\text{šedý}) + pV(\text{šedý})]$

$U(\text{bílý}) - U(\text{šedý}) = \Delta U \Rightarrow \Delta H = \Delta U + pV(\text{bílý}) - pV(\text{šedý}) = \Delta U + p[V(\text{bílý}) - V(\text{šedý})]$

$V = \frac{m}{\rho} = \frac{nM}{\rho} \Rightarrow \Delta H = \Delta U + p\left[\frac{nM}{\rho(\text{bílý})} - \frac{nM}{\rho(\text{šedý})}\right] = \Delta U + pnM\left[\frac{1}{\rho(\text{bílý})} - \frac{1}{\rho(\text{šedý})}\right]$

$\Delta H - \Delta U = pnM\left[\frac{1}{\rho(\text{bílý})} - \frac{1}{\rho(\text{šedý})}\right] = 1000000 \cdot 1 \cdot 0{,}11871\left[\frac{1}{7310} - \frac{1}{5750}\right]$ J = **-4,4 J**

7. Molární tepelná kapacita plynného dusíku za konstantního tlaku je dána empirickým vztahem

$$C_{p,\mathrm{m}} = (27{,}86 + 4{,}268 \cdot 10^{-3} \cdot T(\mathrm{K}))\ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}}$$

Jaká je molární změna enthalpie, když dusík za konstantního tlaku zahřejeme z 25 °C na 75 °C?

Řešení:

Za konstantního tlaku platí: $C_{p,\mathrm{m}} = \frac{dH_\mathrm{m}}{dT}$ (Fyzikálně správný vztah má ovšem tvar: $C_{p,\mathrm{m}} = \left(\frac{\partial H_\mathrm{m}}{\partial T}\right)_p$) $\Rightarrow$

$$dH_\mathrm{m} = C_{p,\mathrm{m}} dT$$

Obě strany rovnice můžeme zintegrovat. N Na obou stranách rovnice půjde o určitý integrál:

$$\int_{H_\mathrm{m}(T_1)}^{H_\mathrm{m}(T_2)} dH_\mathrm{m} = \int_{T_1}^{T_2} C_{p,\mathrm{m}} dT$$

Levou stranu rovnice nyní zintegrujeme. Platí

$$\int_a^b dx = [x]_a^b = b - a \Rightarrow$$

$$\int_{H_\mathrm{m}(T_1)}^{H_\mathrm{m}(T_2)} dH_\mathrm{m} = H_\mathrm{m}(T_2) - H_\mathrm{m}(T_1) = \Delta H_\mathrm{m}$$

Po integraci levé strany rovnice tedy dostaneme

$$\Delta H_\mathrm{m} = \int_{T_1}^{T_2} C_{p,\mathrm{m}} dT = \int_{T_1}^{T_2} (27{,}86 + 4{,}268 \cdot 10^{-3} \cdot T) dT = 27{,}86 \int_{T_1}^{T_2} dT + 4{,}268 \cdot 10^{-3} \int_{T_1}^{T_2} T dT$$

Platí:

$$\int_a^b dx = [x]_a^b = b - a$$

$$\int_a^b x dx = \left[\frac{x^2}{2}\right]_a^b = \frac{b^2}{2} - \frac{a^2}{2} = \frac{1}{2}(b^2 - a^2)$$

Integrací tedy dostaneme:

$$\Delta H_\mathrm{m} = 27{,}86 [T]_{T_1}^{T_2} - \frac{4{,}268 \cdot 10^{-3}}{2} [T^2]_{T_1}^{T_2} = 27{,}86 [T_2 - T_1] - \frac{4{,}268 \cdot 10^{-3}}{2} [T_2^2 - T_1^2]$$

$\Delta H_\mathrm{m} = [27{,}86 \cdot (348 - 298) - \frac{10{,}76 \cdot 10^{-6}}{2} (348^2 - 298^2)]\ \mathrm{J\ mol^{-1}}$ = **1461,96 J mol^{-1}**