

3. Termochemie – řešení

K nastudování: Peter Atkins, Fyzikální chemie, kapitola 2.2 – Termochemie; soubor integraly.jpg

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

Příklady:

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

Řešení:

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

$\Delta H = n\Delta_{kond}H = 1 \cdot (-40,656) \text{ kJ} = \underline{-40,656 \text{ kJ}}$

teplo: za konstantního tlaku $\Delta H = q = \underline{-40,656 \text{ kJ}}$

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

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

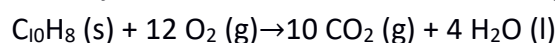
Ke kondenzaci dochází při teplotě varu, tj. při $100 \text{ }^\circ\text{C}$. $\Rightarrow w = 1 \cdot 8,314472 \cdot (100 + 273) \text{ J} = \underline{3,1 \text{ kJ}}$

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

2. Standardní spalná entalpie naftalenu při $25 \text{ }^\circ\text{C}$ je $-5157 \text{ kJ mol}^{-1}$. Jaká je jeho standardní slučovací entalpie za stejné teploty. $\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285,83 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta_f H^0(\text{CO}_2, \text{g}) = -393,51 \text{ kJ mol}^{-1}$?

Řešení:

Standardní spalná enthalpie fenolu je současně standardní reakční enthalpií reakce



Platí: $\Delta_r H^0 = \sum_{\text{produkty}} \nu \Delta_f H^0 - \sum_{\text{reaktanty}} \nu \Delta_f H^0 \Rightarrow$

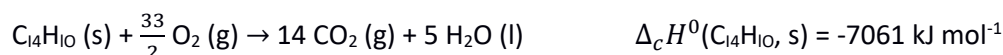
$\Delta_c H^0 = 10\Delta_f H^0(\text{CO}_2, \text{g}) + 4\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta_f H^0(\text{C}_{10}\text{H}_8, \text{s}) - 12\Delta_f H^0(\text{O}_2, \text{g}) \Rightarrow$

$\Delta_f H^0(\text{C}_{10}\text{H}_8, \text{s}) = [10(-393,51) + 4(-285,83) - 12(0) - (-5157)] \text{ kJ mol}^{-1} = \underline{78,8 \text{ kJ mol}^{-1}}$

3. V kalorimetru bylo při teplotě $25 \text{ }^\circ\text{C}$ spáleno $2,25 \text{ mg}$ anthracenu ($M(\text{C}_{14}\text{H}_{10}) = 172,23 \text{ g mol}^{-1}$).

Teplota v kalorimetru vzrostla o $1,35 \text{ }^\circ\text{C}$. Předpokládejte, že objem kalorimetru je konstantní.

(i) Vypočítejte konstantu kalorimetru.



Řešení:

$\Delta U = q + w = q - p\Delta V$

Vznikající plyn zaujímá objem kalorimetru a ten zůstává konstantní. $\Rightarrow \Delta V = 0 \Rightarrow w = 0 \Rightarrow \Delta U = q$

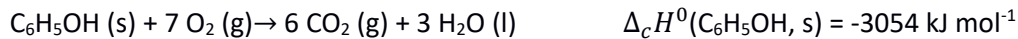
$\Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT \Rightarrow \Delta_c U^0 = \Delta_c H^0 - \Delta n_g RT$, $\Delta n_g = \left(14 - \frac{33}{2}\right) = -\frac{5}{2}$

$\Delta_c U^0 = \Delta_c H^0 - \Delta n_g RT = [-7061 + \frac{5}{2} \cdot 8,314 \cdot 10^{-3} \cdot 298] \text{ kJ mol}^{-1} = -7055 \text{ kJ mol}^{-1}$

$q = |n\Delta_c U^0| = \left|\frac{m}{M} \Delta_c U^0\right| = \frac{0,00225}{172,23} \cdot 7055 \text{ kJ} = 92,2 \text{ J}$

$C = \frac{q}{\Delta T} = \frac{92,2}{1,35} \text{ J K}^{-1} = \underline{68,3 \text{ J K}^{-1}}$

(ii) Jak moc se teplota uvnitř kalorimetru zvýší, když v něm za stejných podmínek spálíme 135 mg fenolu ($M(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 94,12 \text{ g mol}^{-1}$)?



Řešení:

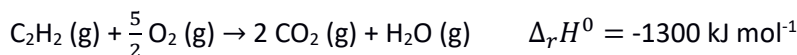
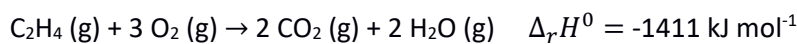
$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT \Rightarrow \Delta_c U^0 = \Delta_c H^0 - \Delta n_g RT, \Delta n_g = 6 - 7 = -1$$

$$\Delta_c U^0 = \Delta_c H^0 - \Delta n_g RT = [-3054 + 1 \cdot 8,314 \cdot 10^{-3} \cdot 298] \text{ kJ mol}^{-1} = -3051,52 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$q = |n \Delta_c U^0| = \left| \frac{m}{M} \Delta_c U^0 \right| = \frac{0,00135}{94,12} \cdot 3051,52 \text{ kJ} = 4,377 \text{ kJ}$$

$$C = \frac{q}{\Delta T} \Rightarrow \Delta T = \frac{q}{C} = \frac{4,377}{0,0683} \text{ K} = \underline{\underline{64,1 \text{ K}}}$$

4. Pro reakci $\text{C}_2\text{H}_2 \text{ (g)} + \text{H}_2 \text{ (g)} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 \text{ (g)}$ při teplotě $25 \text{ }^\circ\text{C}$ platí: $C_{p,m}^0(\text{C}_2\text{H}_4, \text{g}) = 43,56 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $C_{p,m}^0(\text{C}_2\text{H}_2, \text{g}) = 43,93 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $C_{p,m}^0(\text{H}_2, \text{g}) = 28,824 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Dále platí



Předpokládejte, že tepelné kapacity jsou v daném teplotním rozsahu konstantní. Vypočítejte $\Delta_r H^0$ a $\Delta_r U^0$ při teplotě

(i) $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Řešení:

$$\text{reakce 1} = \frac{1}{2} \text{ reakce 2} - \text{reakce 3} + \text{reakce 4}$$

$$\Delta_r H^0 = \frac{1}{2} \Delta_r H^0(2) - \Delta_r H^0(3) + \Delta_r H^0(4) = [-285,83 - (-1411) + (-1300)] \text{ kJ mol}^{-1} = \underline{\underline{-175 \text{ kJ mol}^{-1}}}$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT \Rightarrow \Delta_r U^0 = \Delta_r H^0 - \Delta n_g RT, \Delta n_g = (1 - 2) = -1$$

$$\Delta_r U^0 = [-175 - (-1) \cdot 8,314 \cdot 10^{-3} \cdot 298] \text{ kJ mol}^{-1} = [-175 + 2,48] \text{ kJ mol}^{-1} = \underline{\underline{-173 \text{ kJ mol}^{-1}}}$$

(ii) $75 \text{ }^\circ\text{C}$.

Řešení:

$$\Delta_r C_p^0 = C_{p,m}^0(\text{C}_2\text{H}_4, \text{g}) - C_{p,m}^0(\text{C}_2\text{H}_2, \text{g}) - C_{p,m}^0(\text{H}_2, \text{g}) = (43,56 - 43,93 - 28,82) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 29,19 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H^0(75) = \Delta_r H^0(25) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p^0 dT = \Delta_r H^0(T_1) + \Delta_r C_p^0 \int_{T_1}^{T_2} dT = \Delta_r H^0(T_1) + \Delta_r C_p^0 [T]_{T_1}^{T_2}$$

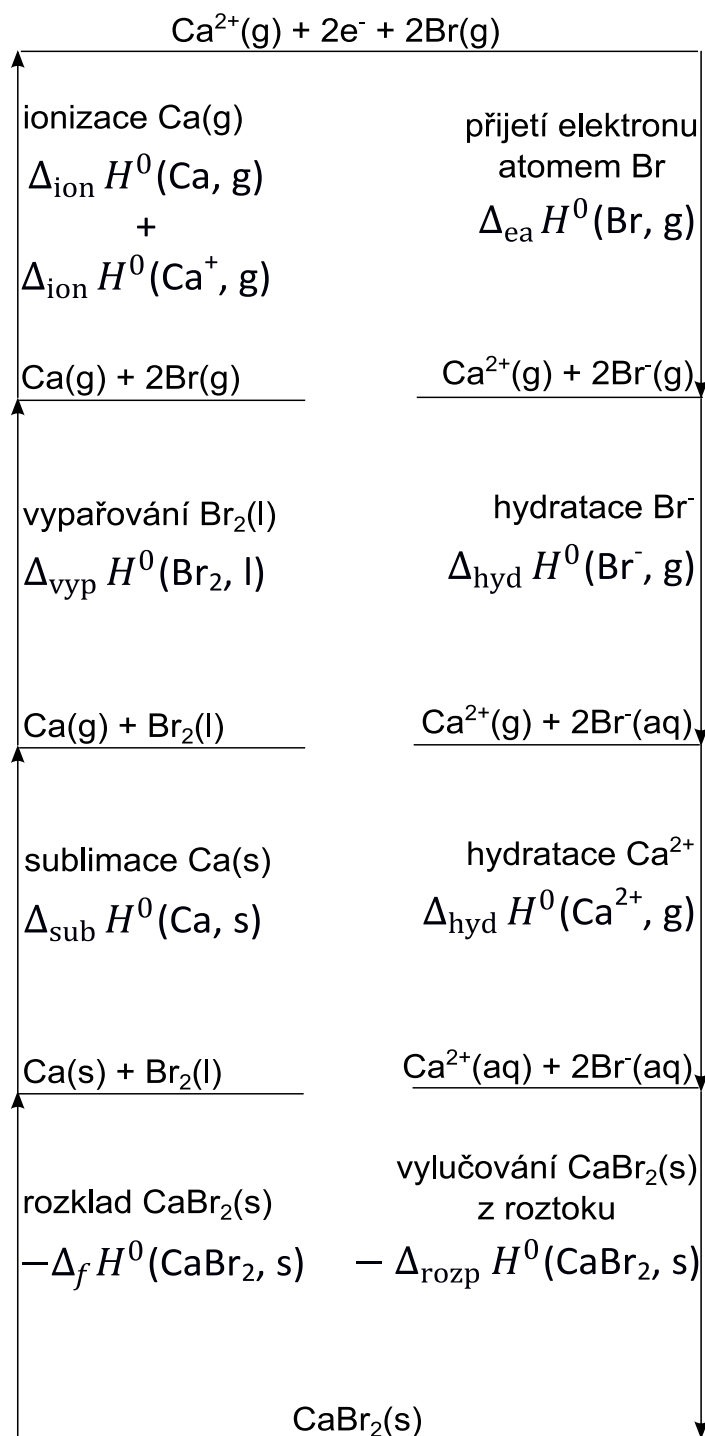
$$\Delta_r H^0(75) = \Delta_r H^0(25) + \Delta_r C_p^0 [T_2 - T_1] = [-173 - 29,19 \cdot 10^{-3} \cdot (75 - 25)] \text{ kJ mol}^{-1} = \underline{\underline{-176 \text{ kJ mol}^{-1}}}$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT \Rightarrow \Delta_r U^0 = \Delta_r H^0 - \Delta n_g RT, \Delta n_g = -1 \text{ mol}$$

$$\Delta_r U^0 = [-176 - (-1) \cdot 8,314 \cdot 10^{-3} \cdot 348] \text{ kJ mol}^{-1} = [-176 + 2,89] \text{ kJ mol}^{-1} = \underline{\underline{-173 \text{ kJ mol}^{-1}}}$$

5. Při $25 \text{ }^\circ\text{C}$ je $\Delta_f H^0(\text{CaBr}_2, \text{s}) = -682,8 \text{ kJ mol}^{-1}$, sublimační enthalpie Ca (s) $178,2 \text{ kJ mol}^{-1}$, enthalpie vypařování $\text{Br}_2(\text{l})$ $30,91 \text{ kJ mol}^{-1}$, disociační enthalpie $\text{Br}_2(\text{g})$ $192,9 \text{ kJ mol}^{-1}$, první a druhá ionizační energie Ca (g) $589,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ a 1145 kJ mol^{-1} , elektronová afinita Br (g) -331 kJ mol^{-1} , hydratační enthalpie Br^- (g) -337 kJ mol^{-1} a enthalpie rozpouštění $\text{CaBr}_2(\text{s})$ $-103,1 \text{ kJ mol}^{-1}$. Vypočítejte hydratační enthalpii $\text{Ca}^{2+}(\text{g})$.

Řešení:



$$-\Delta_f H^0(\text{CaBr}_2, \text{s}) + \Delta_{\text{sub}} H^0(\text{Ca}, \text{s}) + \Delta_{\text{vyp}} H^0(\text{Br}_2, \text{l}) + \Delta_{\text{ion}} H^0(\text{Ca}, \text{g}) + \Delta_{\text{ion}} H^0(\text{Ca}^+, \text{g}) + 2 \Delta_{\text{ea}} H^0(\text{Br}, \text{g}) +$$

$$2 \Delta_{\text{hyd}} H^0(\text{Br}^-, \text{g}) + \Delta_{\text{hyd}} H^0(\text{Ca}^{2+}, \text{g}) - \Delta_{\text{rozp}} H^0(\text{CaBr}_2, \text{aq}) = 0 \Rightarrow$$

$$\Delta_{\text{hyd}} H^0(\text{Ca}^{2+}, \text{g}) = \Delta_f H^0(\text{CaBr}_2, \text{s}) - \Delta_{\text{sub}} H^0(\text{Ca}, \text{s}) - \Delta_{\text{vyp}} H^0(\text{Br}_2, \text{l}) - \Delta_{\text{ion}} H^0(\text{Ca}, \text{g}) - \Delta_{\text{ion}} H^0(\text{Ca}^+, \text{g}) - 2$$

$$\Delta_{\text{ea}} H^0(\text{Br}, \text{g}) - 2 \Delta_{\text{hyd}} H^0(\text{Br}^-, \text{g}) + \Delta_{\text{rozp}} H^0(\text{CaBr}_2, \text{aq})$$

$$\Delta_{\text{hyd}} H^0(\text{Ca}^{2+}, \text{g}) = [-682,8 - 178,2 - 30,91 - 589,7 - 1145 - 2 \cdot (-331) - 2 \cdot (-337) - 103,1] \text{kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{hyd}} H^0(\text{Ca}^{2+}, \text{g}) = \underline{\underline{-1587 \text{ kJ mol}^{-1}}}$$