

6. Entalpie, entropie

Vztahy: $n = \frac{m}{M}$

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

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT$$

$$H(T_2) = H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

$$\Delta_r C_p^0 = \sum_{\text{produkty}} \nu C_{p,m}^0 - \sum_{\text{reaktanty}} \nu C_{p,m}^0$$

$$\text{Tepelná kapacita kalorimetru } C = \frac{q}{\Delta T}$$

$$\text{Clausiova nerovnost: } dS \geq \frac{dq}{T}$$

- Rovnováha: $dS = \frac{dq}{T}$
- Nevratný děj: $dS > \frac{dq}{T}$

$$\text{Uzavřený systém: } \Delta S_{\text{systém}} + \Delta S_{\text{okolí}} = 0$$

Konstanty:

$$\text{Molární plynová konstanta } R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

1. Standardní slučovací entalpie fenolu při 25 °C je $-165,0 \text{ kJ mol}^{-1}$. Jaká je standardní spalná entalpie za stejné teploty, je-li $\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285,83 \text{ kJ mol}^{-1}$ a $\Delta_f H^0(\text{CO}_2, \text{g}) = -393,15 \text{ kJ mol}^{-1}$?
- $$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}(\text{s}) + 7 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 6 \text{CO}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$$

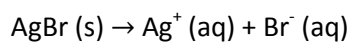
Řešení:

$$\Delta_r H^0 = 6\Delta_f H^0(\text{CO}_2, \text{g}) + 3\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta_f H^0(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}, \text{s}) - 7\Delta_f H^0(\text{O}_2, \text{g})$$

$$\Delta_r H^0 = [6(-393,15) + 3(-285,83) - (-165,0) - 7(0)] \text{ kJ mol}^{-1} = \underline{-3053,6 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

2. 🏠 Standardní slučovací entalpie bromidu stříbrného při 25 °C je $-100,37 \text{ kJ mol}^{-1}$. Jaká je standardní rozpouštěcí entalpie za stejné teploty, jestliže $\Delta_f H^0(\text{Ag}^+, \text{aq}) = 105,58 \text{ kJ mol}^{-1}$ a $\Delta_f H^0(\text{Br}^-, \text{aq}) = -121,55 \text{ kJ mol}^{-1}$?

Řešení:

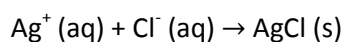


$$\Delta_r H^0 = \Delta_f H^0(\text{Ag}^+, \text{aq}) + \Delta_f H^0(\text{Br}^-, \text{aq}) - \Delta_f H^0(\text{AgBr}, \text{s})$$

$$\Delta_r H^0 = [105,58 + (-121,55) - (-100,37)] \text{ kJ mol}^{-1} = \underline{-84,40 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

3. 🏠 Při teplotě 25 °C platí: $\Delta_f H^0(\text{AgCl}, \text{s}) = -127,07 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_f H^0(\text{Ag}^+, \text{aq}) = 105,58 \text{ kJ mol}^{-1}$ a $\Delta_f H^0(\text{Cl}^-, \text{aq}) = -167,16 \text{ kJ mol}^{-1}$. Vypočítejte standardní reakční entalpii reakce
- $$\text{NaCl}(\text{aq}) + \text{AgNO}_3(\text{aq}) \rightarrow \text{AgCl}(\text{s}) + \text{NaNO}_3(\text{aq})$$

Řešení:



$$\Delta_r H^0 = \Delta_f H^0(\text{AgCl}, \text{s}) - \Delta_f H^0(\text{Ag}^+, \text{aq}) - \Delta_f H^0(\text{Cl}^-, \text{aq})$$

$$\Delta_r H^0 = [(-127,07) - 105,58 - (-167,16)] \text{ kJ mol}^{-1} = \underline{-65,49 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

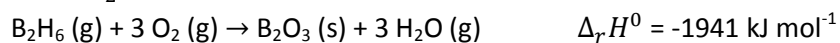
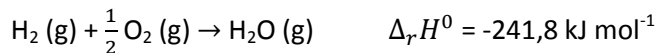
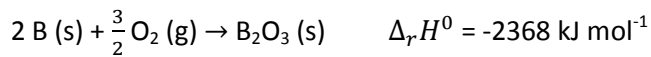
4. 🏠 Standardní slučovací entalpie oxidu dusného při 25 °C je 90,25 kJ mol⁻¹. Vypočítejte standardní slučovací entalpii chloridu nitrosylu za stejné teploty, jestliže
 $2 \text{NOCl (g)} \rightarrow 2 \text{NO (g)} + \text{Cl}_2 \text{(g)}$ $\Delta_r H^0 = 75,5 \text{ kJ mol}^{-1}$

Řešení:

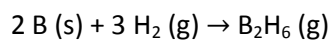
$$-\frac{1}{2} \Delta_r H^0 = \Delta_f H^0(\text{NOCl, g}) - \Delta_f H^0(\text{NO, g}) - \Delta_f H^0(\text{Cl}_2, \text{g}) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \Delta_f H^0(\text{NOCl, g}) = -\frac{1}{2} \Delta_r H^0 + \Delta_f H^0(\text{NO, g}) - \Delta_f H^0(\text{Cl}_2, \text{g}) = [(-75,5) + 90,25 + 0] \text{ kJ mol}^{-1} = \underline{52,5 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

5. Z následujících údajů určete standardní slučovací entalpii pro diboran, B₂H₆ (g), při teplotě 25 °C:



Řešení:

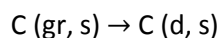
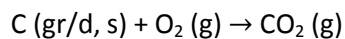


reakce 4 = reakce 1 + 3·reakce 2 – reakce 3

$$\Delta_f H^0(\text{B}_2\text{H}_6, \text{g}) = \Delta_r H^0(1) + 3\Delta_r H^0(2) - \Delta_r H^0(3) = [-2368 + 3(-241,8) - (-1941)] \text{ kJ mol}^{-1} = \underline{-1152 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

6. 🏠 Víte-li, že standardní spalná entalpie grafitu při teplotě 25 °C je -393,51 kJ mol⁻¹, a standardní spalná entalpie diamantu za stejné teploty je -395,41 kJ mol⁻¹, vypočítejte entalpii přechodu grafit-diamant za stejné teploty.

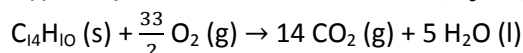
Řešení:



$$\Delta_{trans} H^0 = \Delta_c H^0(\text{gr}) - \Delta_c H^0(\text{d}) = [-393,51 - (-395,41)] \text{ kJ mol}^{-1} = \underline{1,90 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

7. V kalorimetru bylo při teplotě 25 °C spáleno 2,25 mg anthracenu, C₁₄H₁₀ (s). Teplota v kalorimetru vzrostla o 1,35 °C.

- (i) Vypočítejte konstantu kalorimetru. ($\Delta_c H^0(\text{C}_{14}\text{H}_{10}, \text{s}) = -7061 \text{ kJ mol}^{-1}$, $M(\text{C}_{14}\text{H}_{10}) = 172,23 \text{ g mol}^{-1}$)



Řešení:

$$\Delta U = q + w, \Delta V = 0 \Rightarrow w = 0 \Rightarrow \Delta U = q$$

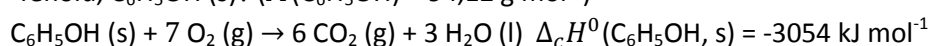
$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT \Rightarrow \Delta_c U^0 = \Delta_c H^0 - \Delta n_g RT, \Delta n_g = -\frac{5}{2} \text{ mol}$$

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

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

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

- (ii) Jak moc se teplota uvnitř kalorimetru zvýší, když v něm za stejných podmínek spálíme 135 mg fenolu, C₆H₅OH (s)? ($M(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 94,12 \text{ g mol}^{-1}$)



Řešení:

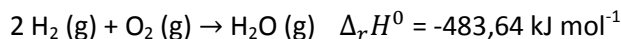
$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT \Rightarrow \Delta_c U^0 = \Delta_c H^0 - \Delta n_g RT, \Delta n_g = -1 \text{ mol}$$

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

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

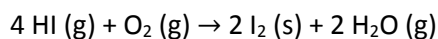
$$C = \frac{q}{\Delta T} \Rightarrow \Delta T = \frac{q}{C} = \frac{4,377}{0,0683} \text{ K} = \underline{64,1 \text{ K}}$$

8. Víte-li, že reakce



probíhají při teplotě 25 °C, určete:

(i) $\Delta_r H^0$ a $\Delta_r U^0$ pro reakci



probíhající při stejné teplotě.

Řešení:

reakce 3 = -2·reakce 1 + reakce 2

$$\Delta_r H^0 = -2\Delta_r H^0(1) + \Delta_r H^0(2) = [-2 \cdot 52,96 + (-483,64)] \text{ kJ mol}^{-1} = \underline{-589,56 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT \Rightarrow \Delta_r U^0 = \Delta_r H^0 - \Delta n_g RT, \Delta n_g = -3 \text{ mol}$$

$$\Delta_r U^0 = [-589,56 - (-3) \cdot 8,314 \cdot 10^{-3} \cdot 298] \text{ kJ mol}^{-1} = [-589,56 + 7,43] \text{ kJ mol}^{-1} = \underline{-582,13 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

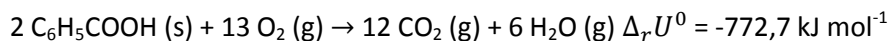
(ii) $\Delta_f H^0$ pro HI (g) a H₂O (g)

Řešení:

$$\Delta_f H^0(\text{HI}, \text{g}) = \frac{1}{2} 52,96 \text{ kJ mol}^{-1} = \underline{26,48 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

$$\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = \frac{1}{2} (-483,64) \text{ kJ mol}^{-1} = \underline{-241,82 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

9. 🏠 Víte-li, že reakce



probíhá při teplotě 25 °C, určete $\Delta_r H^0$.

Řešení:

$$\Delta_r H^0 = \Delta_r U^0 + \Delta n_g RT, \Delta n_g = 5 \text{ mol}$$

$$\Delta_r H^0 = [-772,7 + 5 \cdot 8,314 \cdot 10^{-3} \cdot 298] \text{ kJ mol}^{-1} = \underline{-760,3 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

10. Standardní slučovací entalpie H₂O (l) při 25 °C je -285,83 kJ mol⁻¹. Platí:

$$\Delta_r C_p^0 = \left(0,06606 - 10,76 \cdot 10^{-6} T + \frac{67}{T^2} \right) [\text{kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$$

Vypočítejte standardní reakční entalpii reakce 2 H₂ (g) + O₂ (g) → 2 H₂O (l) při teplotě 100 °C.

Řešení: $\Delta_r H^0(25) = [2(-285,83) - 2 \cdot 0 - 0] \text{ kJ mol}^{-1} = -571,66 \text{ kJ mol}^{-1}$

$$\Delta_r H^0(100) = \Delta_r H^0(25) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p^0 dT = \Delta_r H^0(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \left(0,06606 - 10,76 \cdot 10^{-6} T + \frac{67}{T^2} \right) dT$$

$$\Delta_r H^0(100) = \Delta_r H^0(25) + 0,06606 \int_{T_1}^{T_2} dT - 10,76 \cdot 10^{-6} \int_{T_1}^{T_2} T dT + 67 \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T^2} dT$$

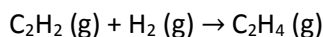
$$\Delta_r H^0(100) = \Delta_r H^0(25) + 0,06606 [T]_{T_1}^{T_2} - \frac{10,76 \cdot 10^{-6}}{2} [T^2]_{T_1}^{T_2} - 67 \left[\frac{1}{T} \right]_{T_1}^{T_2}$$

$$\Delta_r H^0(100) = \Delta_r H^0(25) + 0,06606 [T_2 - T_1] - \frac{10,76 \cdot 10^{-6}}{2} [T_2^2 - T_1^2] - 67 \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$$

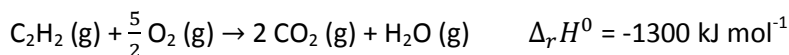
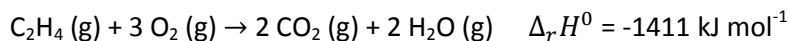
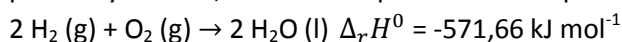
$$\Delta_r H^0(100) = [-571,66 + 0,06606(373 - 298) - \frac{10,76 \cdot 10^{-6}}{2} (373^2 - 298^2) - 67 \left(\frac{1}{373} - \frac{1}{298} \right)] \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H^0(100) = \underline{-566,93 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

11. 🏠 Při teplotě 25 °C probíhá reakce



Molární tepelná kapacita za konstantního tlaku $C_{p,m}^0$ 43,56 J K⁻¹ mol⁻¹ pro ethen, 43,93 J K⁻¹ mol⁻¹ pro acetylen a 28,82 J K⁻¹ mol⁻¹ pro vodík. Dále platí



Předpokládejte, že tepelné kapacity jsou v daném teplotním rozsahu konstantní. Vypočítejte

(i) $\Delta_r H^0$ a $\Delta_r U^0$ při teplotě 25 °C.

Řešení:

reakce 1 = reakce 2 – reakce 3 + reakce 4

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

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

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

(ii) $\Delta_r H^0$ při teplotě 75 °C.

Řešení:

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

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

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

12. Vypočítejte změnu entropie, je-li energie o velikosti 50 kJ reverzibilně a izotermicky přenesena jako teplo na velký kus železa při teplotě

(i) 0 °C.

Řešení:

$$dS = \frac{dq}{T} \Rightarrow \Delta S = \int \frac{dq}{T} = \frac{1}{T} \int dq = \frac{q}{T} = \frac{50000}{273} \text{ J K}^{-1} = \underline{180 \text{ J K}^{-1}}$$

(ii) 70 °C.

Řešení:

$$dS = \frac{dq}{T} \Rightarrow \Delta S = \int \frac{dq}{T} = \frac{1}{T} \int dq = \frac{q}{T} = \frac{50000}{273+70} \text{ J K}^{-1} = \underline{150 \text{ J K}^{-1}}$$

13. Entalpie vypařování metanolu je při jeho normální teplotě varu (64,1 °C) 35,27 kJ mol⁻¹. Vypočítejte

(i) entropii vypařování methanolu při této teplotě, probíhá-li za konstantního tlaku.

Řešení:

$$dS = \frac{dq}{T} \Rightarrow \Delta S = \int \frac{dq}{T} = \frac{1}{T} \int dq = \frac{q}{T}, \text{ konstantní tlak} \Rightarrow q = \Delta H$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} = \frac{35270}{273,15+64,1} \text{ J K}^{-1} = \underline{104,6 \text{ J K}^{-1}}$$

(ii) změnu entropie okolí, jestliže se jedná o uzavřený systém.

Řešení:

$$\text{uzavřený systém} \Rightarrow \Delta S_{\text{systém}} + \Delta S_{\text{okolí}} = 0 \Rightarrow \Delta S_{\text{okolí}} = 0 - \Delta S_{\text{systém}} = (0 - 104,6) \text{ J K}^{-1} = \underline{-104,6 \text{ J K}^{-1}}$$