**Seminární cvičení č. 5** C3150 Základy fyzikální chemie – seminář

### Úkol č. 5.1 (Troška matematiky ☺)

Mějme funkci $f(x,y) = x^2 + y^2$. Vyjádřete totální diferenciál (a parciální derivace) této funkce, jestliže platí

$$\mathrm{d}f = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \mathrm{d}x + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \mathrm{d}y$$

Řešení: … $\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = 2x + 0; \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = 0 + 2y \ldots \mathrm{d}f = 2x\mathrm{d}x + 2y\mathrm{d}y$

### Úkol č. 5.2

Definiční rovnice pro entalpii zní $H(U,p,V) = U + pV$. Obdobným způsobem jako v prvním příkladu vyjádřete diferenciální tvar této funkce, včetně parciálních derivací.

Řešení: … $\left(\frac{\partial H}{\partial U}\right)_{p,V} = 1 + 0; \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{V,U} = 0 + V; \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_{U,p} = 0 + p \ldots \mathrm{d}H = \mathrm{d}U + V\mathrm{d}p + p\mathrm{d}V$

### Úkol č. 5.3 (domácí)

Stavová rovnice ideálního plynu má tvar $pV = nRT$. Z této rovnice vyjádřete tlak $p(V,T)$ a tuto funkci diferencujte. Neopomeňte parciální derivace.

Řešení: $p = \frac{nRT}{V}$

… $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{nRT}{V^2}; \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V} \ldots \mathrm{d}p = -\frac{nRT}{V^2}\mathrm{d}V + \frac{nR}{V}\mathrm{d}T$

### Úkol č. 5.4 (Teď už opravdu TD ☺)

Ideální plyn o jednotkovém látkovém množství expanduje při teplotě $t = 20°C$ z objemu $V_1 = 10\ \mathrm{dm}^3$ na $V_2 = 18\ \mathrm{dm}^3$. Jakou práci vykoná, expanduje-li

a) Nevratným (ireversibilním) způsobem proti konstantnímu vnějšímu tlaku $p_{ext} = p_2$. (opak.)
b) Vratným (reversibilním) způsobem.

Řešení:

a. $p_2V_2 = nRT \ldots p_2 = \frac{nRT}{V_2} = p_{ext} = \frac{1\cdot 8.31447\cdot 293.15}{18\cdot 10^{-3}} = 135410.3823\ Pa$
$w = -p_{ext}\Delta V = -p_{ext}(V_2 - V_1) = -135410.3823 \cdot (8 \cdot 10^{-3}) = -1083.2831\ \mathrm{J}$

b. Pro vratnou expanzi platí $w = -p\mathrm{d}V$ a protože $p = \frac{nRT}{V}$, pak platí, že
$w = -\int_{V_1}^{V_2} p(V)\mathrm{d}V = -nRT\int_{V_1}^{V_2}\frac{1}{V}\mathrm{d}V = -nRT\ln\frac{V_2}{V_1} = -1432.6635\ \mathrm{J}$

### Úkol č. 5.5

Vypočítejte rozdíl mezi $\Delta H$ a $\Delta U$ ($\Delta H - \Delta U$), když 1 mol Sn (s,šedý) o hustotě 5.75 g cm$^{-3}$ přejde za tlaku 1 MPa na Sn(s,bílý) o hustotě 7.31 g cm$^{-3}$. Při 298 K je $\Delta H$ = 2.1 kJ.

Řešení:

$$\Delta H_m = H_m(\mathrm{Sn}, bílý) - H_m(\mathrm{Sn}, šedý)$$

$$\Delta H_m = [U_m(\mathrm{Sn}, bílý) + pV_m(\mathrm{Sn}, bílý)] - [U_m(\mathrm{Sn}, šedý) + pV_m(\mathrm{Sn}, šedý)]$$

$$\Delta H_m = \Delta U_m + p[V_m(\text{Sn}, bílý)] - V_m(\text{Sn}, šedý)]$$

$V_m = \frac{M}{\rho}$, kde M = 118.71 g mol$^{-1}$

$$\Delta H_m - \Delta U_m = pM\left(\frac{1}{\rho(\text{Sn}, bílý)} - \frac{1}{\rho(\text{Sn}, šedý)}\right) = -4.4 \text{ J}$$

**Úkol č. 5.6**

Molární tepelná kapacita za konstantního tlaku, tj. $C_{p,m}$ , plynného dusíku je dána empirickým vztahem $C_{p,m} = 27.86 + 4.268 \cdot 10^{-3} T/K$. Určete entalpii a teplo potřebné k ohřátí 1 molu dusíku z 25°C na 75°C.

Řešení: Za konstantního tlaku je entalpie ekvivalentní vyměněnému teplu.

$$q = \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m} \mathrm{d}T = 27.86 \int_{T_1}^{T_2} \mathrm{d}T + 4.268 \cdot 10^{-3} \int_{T_1}^{T_2} T\mathrm{d}T = 1461.9602 \text{ J mol}^{-1}$$

**Úkol č. 5.7**

Vypočítejte konečný objem, vykonanou práci a změnu vnitřní energie pro děj, při kterém amoniak vratně adiabaticky expandoval z počáteční teploty 25°C a objemu 0.50 dm$^3$ na teplotu -78°C.

Řešení: $C_V = 27.33$ J K$^{-1}$ mol$^{-1}$, $c = C_V/R$, $\Delta T = -103$ K, $q = 0$

$$V_f = V_i \left(\frac{T_i}{T_f}\right)^c = 2.01 \text{ dm}^3$$

$$\Delta U = w_{ad} = C_V \Delta T = 27.33 \cdot (-103) = -2.815 \text{ kJ}$$

**Úkol č. 5.8**

Standardní spalná entalpie naftalenu je -5157 kJ mol$^{-1}$ při 298 K. Jaká je standardní slučovací entalpie za stejné teploty, jestliže

$\Delta_f H^\ominus(H_2O, l) = -285.8$ kJ mol$^{-1}$ a

$\Delta_f H^\ominus(CO_2, g) = -393.5$ kJ mol$^{-1}$

$C_{10}H_8(s) + 12O_2(g) \xrightarrow{-5157 \text{ kJ mol}^{-1}} 10CO_2(g) + 4H_2O(l)$

$10C(s, grafit) + 4H_2(g) \xrightarrow{?} C_{10}H_8(s)$

REAKTANTY $\xrightarrow{\Delta_r H}$ PRODUKTY

$-\sum_K |\nu_K| \Delta_f H_K$ ↘ ↗ $+\sum_J |\nu_J| \Delta_f H_J$

PRVKY

Řešení:

$$-5157 = [10 \cdot (-393.5) + 4 \cdot (-285.8)] - \Delta_f H^\ominus \cdots \Delta_f H^\ominus = 78.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$