

Postup: Koeficient izobarické roztažnosti je definován rovň. (2.42). Do této rovnice dosadíme objem vyjádřený z rovnice ideálního plynu. Příslušnou derivaci objemu podle teploty provedeme za podmínky $p = \text{konst.}$

Řešení: Jelikož pro ideální plyn platí $V = nRT/p$, můžeme psát

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial (nRT/p)}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{V} \frac{nR}{p} \frac{dT}{dT} = \frac{nR}{pV} = \frac{1}{T}$$

Ze získaného výsledku plyne, že čím vyšší je teplota, tím méně je objem ideálního plynu citlivý na změnu teploty.

Vyzkoušejte se sami 2.9: Odvoďte vztah pro koeficient izotermické stlačitelnosti ideálního plynu. [$\kappa_T = 1/p$]

Jestliže nyní dosadíme definici α do vztahu pro $(dU/dT)_p$, získáme

$$(dU/dT)_p = \alpha \pi_T V + C_V \quad (2.44)$$

Tento vztah, který platí zcela obecně (pro uzavřený systém s konstantním složením), vyjadřuje závislost vnitřní energie na teplotě za konstantního tlaku. Obsahuje měřitelné veličiny α a C_V a vnitřní tlak π_T . Pro případ ideálního plynu víme, že $\pi_T = 0$, takže

$$(dU/dT)_p = C_V \quad [*] \quad (2.45)$$

Izochorická tepelná kapacita je definována jako derivace vnitřní energie podle teploty za konstantního objemu. Ze získaného vztahu však plyne, že C_V ideálního plynu je zároveň derivace vnitřní energie podle teploty za konstantního tlaku.

Rovnice (2.45) umožňuje jednoduchý způsob odvození vztahu mezi C_p a C_V ideálního plynu. Můžeme ji totiž použít pro vyjádření obou tepelných kapacit pomocí derivací za konstantního tlaku.

$$C_p - C_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p \quad [*] \quad (2.46)$$

Když do prvního členu dosadíme definiční vztah entalpie, $H = U + pV = U + nRT$, získáme

$$C_p - C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + nR - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p = nR \quad [*] \quad (2.47)$$

což je výsledek, který jsme již uvedli v rovň. (2.26). V **Doplňující informaci 2.2** je ukázáno, že v obecném případě platí

$$C_p - C_V = \frac{\alpha^2 TV}{\kappa_T} \quad (2.48)$$

Rovnice (2.48) je použitelná pro jakoukoliv látku. Dosadíme-li do ní koeficienty ideálního plynu ($\alpha = 1/T$, $\kappa_T = 1/p$), dostaneme vztah (2.47). Protože koeficient α pro kapaliny a pevné látky je malý, mohlo by se zdát, že na základě rovň. (2.48) pro tyto látky platí $C_p = C_V$. Není to však vždy pravda, protože stlačitelnost κ_T může být také velmi malá, takže podíl α^2/κ_T může být velký. Například pro vodu při 25 °C lze z rovň. (2.48) určit $C_{p,m} = 75,3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ a porovnat s $C_{V,m} = 74,8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. V některých případech se tyto dvě kapacity mohou lišit až o 30 %.

2.3.3 Jouleův–Thomsonův jev

Důležité pojmy:

Jouleův–Thomsonův jev je změna teploty plynu při jeho izoentpické expanzi.

Operace, které jsme prováděli s U při odvozování rovň. (2.48), můžeme podobně aplikovat i na entalpii, $H = U + pV$. Entalpie je stavová veličina, což znamená, že dH je totální diferenciál. Entalpie je důležitá funkce hlavně v případech, ve kterých je fixován tlak. Například změna entalpie pro děj probíhající za konstantního tlaku se rovná teplu – viz rovň. (2.19b). Přejdeme-li z proměnných T a V na proměnné T a p , je možné (viz **Odůvodnění 2.2**) dospět ke vztahu

$$dH = -\mu C_p dp + C_p dT \quad (2.49)$$

ve kterém vystupuje **Jouleův–Thomsonův koeficient** μ definovaný jako

$$\mu = (\partial T / \partial p)_H \quad \begin{array}{l} \text{definice Jouleova-Thomsonova} \\ \text{koeficientu} \end{array} \quad [2.50]$$

Jak bude ukázáno později, tato veličina je velmi užitečná při zkvalitňování plynů.

Odůvodnění 2.2: Závislost entalpie na teplotě a tlaku

Protože H je funkce T a p , můžeme pro infinitezimální změnu dH způsobenou infinitezimálními změnami dT a dp psát

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT \quad (2.51)$$

V tomto vztahu druhá uvedená parciální derivace je C_p – viz rovň. (2.22). Nyní je našim cílem vyjádřit $(dH/dp)_T$ pomocí měřitelných veličin. Jestliže budeme předpokládat konstantní entalpii, tzn. $dH = 0$, můžeme poslední vztah převést do tvaru

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp = -C_p dT \quad \text{při } H = \text{konst.}$$

Vydělením obou stran rovnice dp pak dostaneme

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = -C_p \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = -C_p \mu$$

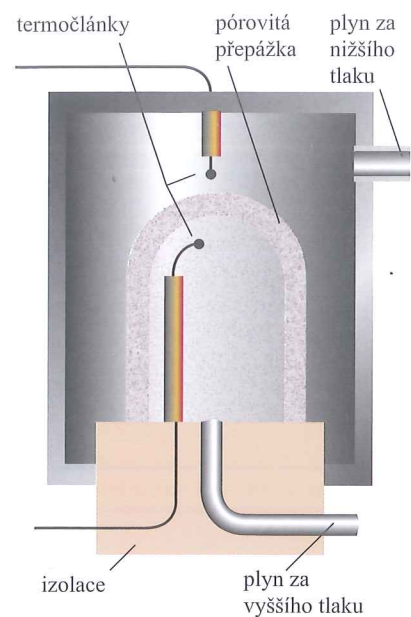
dosazením tohoto výsledku do rovň. (2.51) získáme vztah (2.49).

2.3.3.1 Pozorování Jouleova–Thomsonova jevu

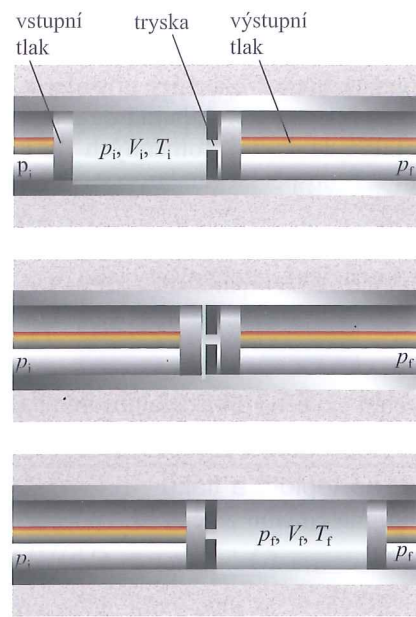
Analýza Jouleova–Thomsonova koeficientu je důležitá pro technologie zabývající se zkvalitňováním plynů. Pro tyto účely je nutno koeficient správně interpretovat a mít možnost jej experimentálně stanovit. Jak bude ukázáno v **Odůvodnění 2.3**, šikovný způsob, jak zajistit izoentpické podmínky (tj. děj za konstantní entalpie) byl navržen Joulem a Thomsonem (lordem Kelvinem). Tito pánové nechali expandovat plyn přes pórovitou přepážku z jednoho (konstantního) tlaku na druhý (konstantní) tlak a přitom měřili rozdíl teplot, který byl vyvolán danou expanzí (viz **Obr. 2.26**). Celý aparát byl izolovaný, takže proces probíhal adiabaticky. Během experimentu naměřili nižší teplotu plynu v prostoru s nižším tlakem. Dále zjistili, že snížení teploty je úměrné rozdílu tlaků na obou stranách přepážky. Toto snížení teploty při izoentpické expanzi se nazývá Jouleův–Thomsonův jev.

Odůvodnění 2.3: Jouleův–Thomsonův jev

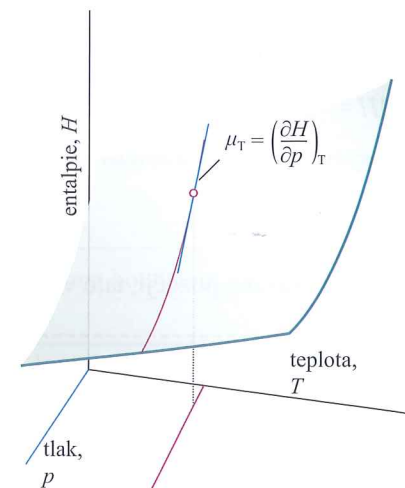
Zde ukážeme, že popsáné experimentální uspořádání umožňuje expanzi provádět za konstantní entalpie. Protože děj probíhá adiabaticky, platí $q = 0$ a $\Delta U = w$. Při expanzi všechen plyn, který na jedné straně přepážky má tlak p_i , teplotu T_i a objem V_i , expanduje na druhou stranu přepážky, kde je udržovaný nižší tlak p_f a kde po expanzi plyn bude mít teplotu T_f a objem V_f (viz **Obr. 2.27**). Tlaky p_i a p_f ($p_i > p_f$) jsou na obou stranách přepážky udržovány konstantní pomocí pístu, na které působí vnější tlaky právě o velikosti p_i



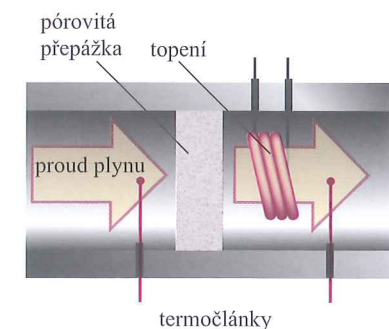
Obr. 2.26: Aparatura pro měření Jouleova–Thomsonova jevu. Plyn expanduje pórovitou přepážkou, která funguje jako tryska. Celý aparát je tepelně izolován, takže jeho uspořádání umožňuje provedení izoentalpické expanze plynu (viz vysvětlení v textu). To, jestli expanze způsobí ohřev či ochlazení plynu, závisí na podmínkách



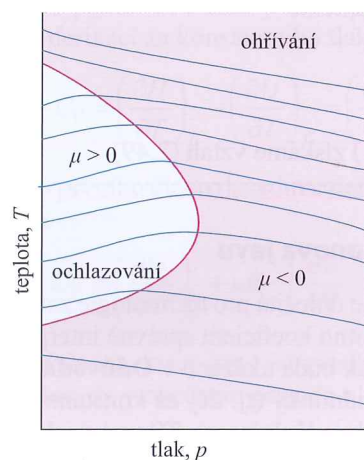
Obr. 2.27: Termodynamický princip Jouleova–Thomsonova experimentu. Na obou stranách přepážky s tryskou jsou prostory, které díky pístům mohou měnit svůj objem. Na písty působí vnější (konstantní) tlaky p_i a p_f . Celý aparát je tepelně izolován od okolí. Průchod plynu překážkou tak, jak je naznačeno, odpovídá ději probíhajícímu za konstantní entalpie



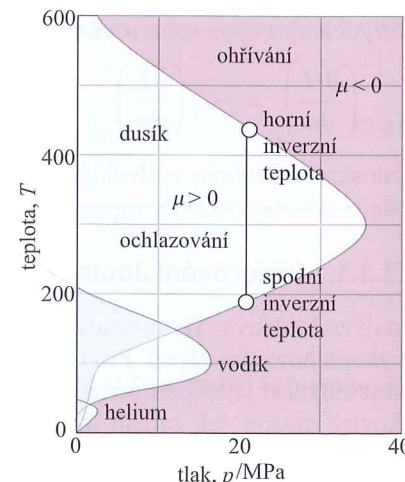
Obr. 2.28: Izotermický Jouleův–Thomsonův koeficient je derivace entalpie podle tlaku za konstantní teploty



Obr. 2.29: Princip aparatury používané pro měření izotermického Jouleova–Thomsonova koeficientu. Teplo dodávané elektrickým topením vyrovnává snížení teploty plynu způsobené jeho expanzí pórovitou přepážkou. Příslušné dodané teplo je pak změna entalpie ΔH , která je potřeba k výpočtu $(\partial H / \partial p)_T$. Jak je uvedeno v textu, z experimentálních dat Δp a ΔH lze vypočítat μ_T a z něj i koeficient μ



Obr. 2.30: Znaménko Jouleova–Thomsonova koeficientu závisí na podmínkách. Uvnitř oblasti, která je podbarvena šedivě, je $\mu > 0$, mimo tuto oblast je pak $\mu < 0$. Teploty odpovídající křivce mezi barevnými oblastmi jsou inverzní teploty příslušející daným tlakům. Jestliže se plyn při expanzi má ochlazovat, musí mít teplotu nižší než horní inverzní teplota. Pokud by však plyn byl ochlazen příliš, až pod spodní inverzní teplotu, opět se dostává do oblasti, kde $\mu < 0$, a při expanzi se ohřívá. Na obrázku jsou také vyznačeny křivky (izoentalpy), pro které platí $H = \text{konst.}$. Křivka inverzních teplot prochází body, ve kterých izoentalpy mají nulovou směrnici (mění se znaménko jejich derivace)



Obr. 2.31: Průběh inverzních teplot dusíku, vodíku a helia

a p_f . Při průchodu tryskou (porézní přepážkou) plyn koná práci w . Tuto práci určíme jako součet prací odpovídajících pravé a levé straně experimentálního uspořádání.

Plyn v levé části s tlakem p_i a teplotou T_i díky pístům mění svůj objem z V_i na 0 (T_i zůstává konstantní). Tomuto ději odpovídá práce

$$w_1 = -p_i(0 - V_i) = p_i V_i$$

Plyn v pravé části izotermicky (při T_f) expanduje za konstantního tlaku p_f z objemu 0 na objem V_f , čemuž odpovídá práce

$$w_2 = -p_f(V_f - 0) = -p_f V_f$$

Celková práce děje je pak

$$w = w_1 + w_2 = p_i V_i - p_f V_f$$

Vzhledem k adiabatickým podmínkám se změna práce rovná změně vnitřní energie, tudíž

$$U_f - U_i = w = p_i V_i - p_f V_f$$

Po drobných úpravách získaného vztahu můžeme psát

$$U_f + p_f V_f = U_i + p_i V_i, \text{ neboli } H_f = H_i$$

čímž jsme dokázali, že děj probíhá za konstantní entalpie, tzn. je izoentalpický.

Veličina získaná experimentem je poměr $\Delta T / \Delta p$ (kde $\Delta T = T_f - T_i$ a $\Delta p = p_f - p_i$) za podmínky $H = \text{konst.}$ Pokud experimentální údaje extrapolujeme na nekonečně malou hodnotu Δp , získáme tak hodnotu $(\partial T / \partial p)_H$, což je zmiňovaný Jouleův–Thomsonův koeficient.

Moderní metody stanovení μ jsou nepřímé. Spočívají v měření izotermického Jouleova–Thomsonova koeficientu, což je derivace entalpie podle tlaku za konstantní teploty (**Obr. 2.28**)

$$\mu_T = (\partial H / \partial p)_T \quad [2.52]$$

Dosadíme-li tuto definici do posledního vztahu v **Odůvodnění 2.2**, zjistíme, že mezi oběma Jouleovými–Thomsonovými koeficienty platí jednoduchý přepočít

$$\mu_T = -C_p \mu \quad (2.53)$$

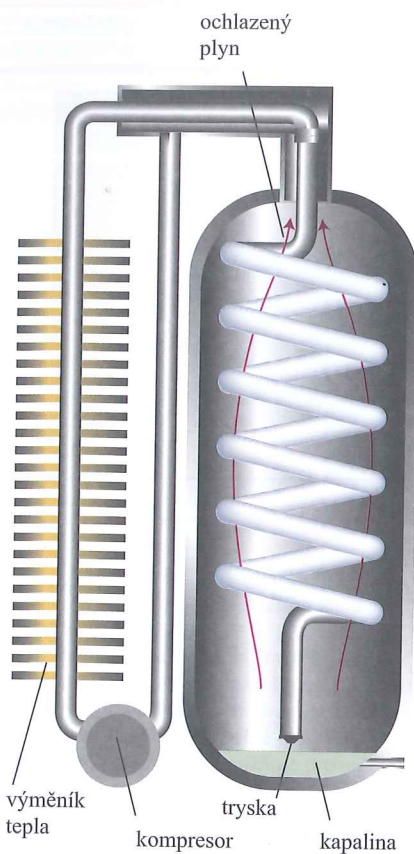
Měření μ_T se provádí tak, že plyn se za konstantního tlaku kontinuálně vede výměníkem tepla, který ho vytemperuje na požadovanou teplotu. Následně pak plyn proudí pórovitou přepážkou, která se nachází v tepelně izolované nádobě. Ihned za přepážkou je elektrické topení, které vyrovnává pokles teploty způsobený Jouleovým–Thomsonovým efektem (viz **Obr. 2.29**). Při experimentu se měří rozdíl tlaku Δp před přepážkou a za ní a teplo dodávané elektrickým proudem. Tato energie reprezentuje hodnotu ΔH . Extrapolací $\Delta H / \Delta p$ se snadno vyhodnotí koeficient μ . V **Tab. 2.10** je pro ilustraci uveden tento koeficient pro několik látek.

Reálné plyny mají nenulový Jouleův–Thomsonův koeficient. Může mít jak kladné, tak záporné hodnoty (viz **Obr. 2.30**). Jeho znaménko závisí na charakteru látky, na tlaku, na teplotě a na relativní velikosti přitažlivých a odpudivých mezimolekulových sil. Při expanzi je $dp < 0$, takže kladné znaménko μ znamená, že $dT < 0$ a že plyn se tedy při tomto ději ochlazuje. Naopak $\mu < 0$ má za následek ohřev plynu při expanzi. Teplota, při které $\mu = 0$, se nazývá **inverzní teplota** T_i .

Plyny obvykle mají dvě inverzní teploty (viz **Obr. 2.31**) – „horní“ při vyšších teplotách a „spodní“ při teplotách nižších. Z praktického hlediska je pro zkapalňování plynů většinou důležitá horní inverzní teplota. Plyny nad touto teplotou mají $\mu < 0$, což znamená, že se při škrcené expanzi ohřívají. Chceme-li tyto plyny zkapalnit pomocí Jouleova–Thomsonova děje, musí se nejprve ochladit pod tuto

Tabulka 2.10: Inverzní teplota (T_i), teplota normálního bodu tání (T_f) a varu (T_b) a Jouleův–Thomsonův koeficient při 0,1 MPa a 298 K (další hodnoty jsou v **Tab. 2.10** v části **Data**)

Látka	T_i /K	T_f /K	T_b /K	μ /(K MPa ⁻¹)
Ar	273	83,8	87,3	–
CO ₂	1 500	194,7	sublimuje	11,0
He	40	–	4,2	–0,6
N ₂	621	63,3	77,4	2,7



Obr. 2.32: Princip Lindeho zkapařovače plynu. Plyn se v aparátu recykluje a pokud je pod svojí inverzní teplotou, tak se v každém cyklu snižuje dále jeho teplota tím, že expanduje přes trysku. Ochlazený plyn se využívá ke snížení teploty plynu (s vyšším tlakem) v potrubí před tryskou. Po dosažení dostatečně nízké teploty se plyn při expanzi zkapařuje.

horní inverzní teplotu. Tím se dostanou do oblasti s $\mu > 0$ a při škrcené expanzi se ochlazují.

Lindeův zkapařovač (viz **Obr. 2.32**) využívá princip Jouleovy–Thomsonovy expanze ke zkapařování plynu. Plyn za vyššího tlaku se nechává expandovat přes trysku do prostoru s nižším tlakem. Přitom se plyn ochlazuje a cirkuluje zpět, aby snížil teplotu plynu vstupujícího do trysky. Tím, že je tento plyn ochlazen, se následnou expanzí docílí ještě nižší teploty. To probíhá tak dlouho, až se dospěje do stavu, ve kterém je plyn ochlazen natolik, že kondenzuje na kapalinu.

U ideálního plynu platí $\mu = 0$, tudíž jeho teplota se Jouleovou–Thomsonovou expanzí nemění. (Při adiabatické expanzi jeho teplota klesá, neboť plyn koná práci – viz **odst. 2.1.6**.) Stavové chování reálných plynů se za nízkých tlaků může blížit chování ideálního plynu. To ale neznamená, že se jeho Jouleův–Thomsonův koeficient nutně musí blížit nule. Tento koeficient se totiž chová tak, jak bylo diskutováno v **odst. 1.2.1.2**. Je závislý na derivacích, a ne pouze na proměnných p, V a T .

2.3.3.2 Molekulová interpretace Jouleova–Thomsonova jevu

Z kinetické teorie plynů (viz **odst. 1.1.2.2**) a z ekvipartičního principu (viz **odd. F.5**) plyne, že střední kinetická energie molekul je úměrná teplotě. Z toho je také zřejmé, že snížení průměrné rychlosti molekul je ekvivalentní snížení teploty plynu. Jestliže je průměrná rychlost molekul plynu snížena natolik, že se sousedící molekuly začnou vlivem přitažlivých sil vzájemně zachytávat, tak plyn začíná kondenzovat na kapalinu.

Způsob snižování rychlosti molekul si můžeme představit tak, jako když míč vyhodíme vzhůru. Jak míč stoupá, tak se jeho rychlost snižuje v důsledku působení gravitační síly a jeho kinetická energie se mění na energii potenciální. Jak bylo diskutováno v **odst. 1.2.1**, molekuly reálného plynu se vzájemně přitahují (což má stejný důsledek jako gravitace). Když přimějeme (expanzi) molekuly plynu, aby se od sebe oddalovaly, tak se jejich rychlost zpomaluje (jako u míče vyhozeného vzhůru). Když chceme, aby se plyn ochladil, tak ho necháme expandovat bez možnosti, aby přijímal teplo od okolí. Při expanzi se molekuly pohybují směrem od sebe, aby zaplnily dostupný prostor, a přitom musí překonávat přitažlivé síly svých sousedících částic. Aby se docílilo větších vzdáleností mezi molekulami, část kinetické energie molekul se mění na potenciální a snižuje se jejich rychlost. Pomocí těchto představ lze vysvětlit i Jouleův–Thomsonův děj, tj. ochlazení plynu adiabatickou expanzí. K ochlazení plynu, což odpovídá $\mu > 0$, dochází, když mezi molekulami převládají přitažlivé síly (tj. $Z < 1$ – viz rovn. (1.17)). V tomto případě molekuly musí tyto síly překonávat, což pro ně znamená snižování rychlosti. Za podmínky, kdy v systému převládají odpudivé síly ($Z > 1$), Jouleův–Thomsonův děj způsobuje ohřívání plynu ($\mu < 0$).

Seznam nejdůležitějších vztahů

Předmět zájmu	Rovnice	Rovnice
první zákon termodynamiky	$\Delta U = q + w$	axiom
objemová práce	$dw = -p_{\text{ex}} dV$	
objemová práce proti konstantnímu vnějšímu tlaku	$w = -p_{\text{ex}} \Delta V$	$p_{\text{ex}} = 0$ odpovídá volné expanzi
objemová práce při izotermické vratné expanzi ideálního plynu	$w = -nRT \ln(V_f/V_i)$	izotermický děj, vratný, ideální plyn
izochorická tepelná kapacita	$C_V = (\partial U/\partial T)_V$	definice
izobarická tepelná kapacita	$C_p = (\partial H/\partial T)_p$	definice
vztah mezi tepelnými kapacitami	$C_p - C_V = nR$	ideální plyn
entalpie	$H = U + pV$	definice
standardní reakční entalpie	$\Delta_r H^\circ = \sum_{\text{produkty}} \nu H_m^\circ - \sum_{\text{vých.látky}} \nu H_m^\circ$	
Kirchhoffův zákon	$\Delta_r H^\circ(T_2) = \Delta_r H^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p^\circ dT$	
vnitřní tlak	$\pi_T = (\partial U/\partial V)_T$	pro ideální plyn $\pi_T = 0$
Jouleův–Thomsonův koeficient	$\mu = (\partial T/\partial p)_H$	pro ideální plyn $\mu = 0$

Doplňující informace

Doplňující informace 2.1: Adiabatický děj

Uvažujme případ vratné adiabatické expanze, při které vnitřní i vnější tlak má hodnotu p . Jestliže se objem systému změni o dV , je práce konaná při expanzi $dw = -p dV$. V případě adiabatického děje platí $dq = 0$ a tudíž $dU = dq + dw = dw$. Pro ideální plyn zároveň platí $dU = C_V dT$, takže můžeme psát

$$C_V dT = -p dV$$

Jelikož nyní jde o ideální plyn, můžeme za tlak dosadit $p = nRT/V$. Po malé úpravě (separaci proměnných T a V) pak dostaneme

$$C_V dT/T = -nR dV/V$$

Tuto rovnici můžeme integrovat od počátečních hodnot T_i a V_i do konečných hodnot T_f a V_f

$$\int_{T_i}^{T_f} C_V \frac{dT}{T} = -nR \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V}$$

Uvažujeme-li tepelnou kapacitu C_V nezávislou na teplotě, po integraci (typu $\int dx/x = \ln x + \text{konst.}$) získáme

$$C_V \ln \frac{T_f}{T_i} = -nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

Jelikož $\ln x/y = -\ln y/x$, je možné získaný vztah přepsat do tvaru

$$\frac{C_V}{nR} \ln \frac{T_f}{T_i} = \ln \frac{V_i}{V_f}$$

Označíme-li $c = C_V/nR$ a použijeme-li úpravu typu $a \ln x = \ln x^a$, lze vztah zapsat jako

$$\ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right)^c = \ln \left(\frac{V_i}{V_f} \right)$$

z čehož plyne $(T_f/T_i)^c = (V_i/V_f)$, resp. rovn. (2.28).

Na výchozí i konečný stav systému můžeme aplikovat stavovou rovnici ideálního plynu $pV = nRT$. Podílem rovnic pro

výchozí a konečný stav pak dostaneme

$$\frac{p_i V_i}{p_f V_f} = \frac{T_i}{T_f}$$

Jak jsme odvodili výše, pro podíl teplot platí

$$\frac{T_i}{T_f} = \left(\frac{V_f}{V_i} \right)^{1/c} = \left(\frac{V_f}{V_i} \right)^{\gamma-1}$$

kde vztah mezi exponenty $1/c = \gamma - 1$ plyne z toho, že pro ideální plyn platí $C_{p,m} - C_{v,m} = R$, a z definice $\gamma = C_{p,m}/C_{v,m}$. Kombinací posledních dvou vztahů je možno získat

$$\frac{p_i}{p_f} = \frac{V_f}{V_i} \left(\frac{V_f}{V_i} \right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_f}{V_i} \right)^\gamma$$

což lze převést na rovn. (2.29) $p_i V_i^\gamma = p_f V_f^\gamma$.

Doplňující informace 2.2: Vztah mezi tepelnými kapacitami

Při řešení termodynamických úloh platí užitečné pravidlo – začínat vždy od počátečních definic a principů. V této úloze tedy vyjdeme z definic C_p a C_V a pak budeme aplikovat definici entalpie $H = U + pV$.

$$C_p - C_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial(pV)}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

Rozdíl $(\partial U/\partial T)_p - (\partial U/\partial T)_V$ můžeme vyjádřit pomocí rovny (2.44) jako $\alpha \pi_T V$. Součin αV vyjadřuje změnu objemu způsobenou změnou teploty a vnitřní tlak $\pi_T = (\partial U/\partial V)_p$ tuto změnu konvertuje na změnu vnitřní energie. Člen $(\partial(pV)/\partial T)_p$ je možné vyjádřit jako

$$\left(\frac{\partial(pV)}{\partial T}\right)_p = p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \alpha pV$$

Tento člen má význam objemové práce, neboť $(\partial U/\partial T)_p$ je změna objemu způsobená změnou teploty. Tato změna po vynásobení tlakem p přechází na příslušnou objemovou práci. Spojením obou příspěvků získáme

$$C_p - C_V = \alpha(p + \pi_T)V \quad (2.54)$$

Jak bylo již uvedeno, člen αpV je roven objemové práci a člen $\alpha\pi_TV$ vyjadřuje práci potřebnou na oddálení molekul, které jsou součástí systému.

Nyní použijeme výsledek z odst. 3.3.2

$$\pi_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

kteřý po dosazení do posledního vztahu vede k rovnici

$$C_p - C_V = \alpha TV\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (2.55)$$

Parciální derivaci $(\partial p/\partial T)_V$ můžeme transformovat pomocí totálního diferenciálu dV

Otázky

- 2.1** Uveďte definici tepla a práce z mechanického a molekulového pohledu.
- 2.2** Uvažujte vratnou expanzi ideálního plynu a diskutujte fyzikální interpretaci vztahu $pV^\gamma = \text{konst.}$, který platí pro adiabatický děj, a vztahu $pV = \text{konst.}$ platného pro izotermický děj.
- 2.3** Vysvětlete rozdíl mezi změnou vnitřní energie a změnou entalpie, které jsou spojeny s nějakým fyzikálním nebo chemickým dějem.

Cvičení

Pokud není řečeno jinak, předpokládejte ideální chování plynů a skutečnost, že termodynamická data jsou udávána pro teplotu 298,15 K.

- C2.1(a)** Vypočítejte práci, která je potřebná k tomu, aby člověk o hmotnosti 65 kg vystoupal do výšky 4,0 m (a) nad zemský povrch, (b) nad měsíční povrch, kde $g = 1,60 \text{ m s}^{-2}$.
- C2.1(b)** Vypočítejte práci, která je potřebná k tomu, aby pták o hmotnosti 120 g vylétl do výšky 50,0 m nad zemský povrch.
- C2.2(a)** V nádobě uzavřené pístem o ploše 100 cm^2 proběhla chemická reakce. V důsledku toho se píst posunul směrem ven o 10 cm. Přitom překonával vnější tlak 100 kPa. Vypočítejte práci, kterou systém vykonal.
- C2.2(b)** V nádobě uzavřené pístem o ploše $50,0 \text{ cm}^2$ proběhla chemická reakce. V důsledku toho se píst posunul směrem ven o 15 cm. Přitom překonával vnější tlak 121 kPa. Vypočítejte práci, kterou systém vykonal.
- C2.3(a)** Jeden mol Ar při teplotě 0°C izotermicky expandoval z objemu $22,4 \text{ dm}^3$ na objem $44,8 \text{ dm}^3$ (a) vratně, (b) proti konstantnímu vnějšímu tlaku, který se rovnal konečnému tlaku plynu, (c) volně (proti nulovému vnějšímu tlaku). Pro uvedené děje vypočítejte q , w , ΔU a ΔH .
- C2.3(b)** Dva moly He při teplotě 22°C izotermicky expandovaly z objemu $22,8 \text{ dm}^3$ na objem $31,7 \text{ dm}^3$ (a) vratně, (b) proti

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp \quad (2.56)$$

Požadujeme-li konstantní objem (jako je v rovn. (2.55)), platí $dV = 0$, takže

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT = -\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp \quad \text{za konstantního } V \quad (2.57)$$

Vydělením rovnice diferenciálem dT dostaneme

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (2.58)$$

a tudíž

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\frac{(\partial V/\partial T)_p}{(\partial V/\partial p)_T} = \frac{\alpha}{\kappa_T} \quad (2.59)$$

Dosazením získaného vztahu do rovn. (2.55) dostaneme rovn. (2.48)

$$C_p - C_V = \alpha^2 TV/\kappa_T$$

- 2.4** Pomocí názorné fyzikální interpretace vysvětlete význam toho, že funkce je stavovou funkcí. Vymenujte co možná nejvíce stavových funkcí.
- 2.5** Vysvětlete význam Jouleova a Jouleova–Thomsonova experimentu. Co bychom pozorovali během Jouleova experimentu, kdyby byl prováděn v citlivější aparatuře?
- 2.6** Popište a vysvětlete, jaká je závislost vnitřní energie na objemu za konstantní teploty u plynu, jehož stavové chování lze popsat van der Waalsovou rovnicí.

konstantnímu vnějšímu tlaku, který se rovnal konečnému tlaku plynu, (c) volně (proti nulovému vnějšímu tlaku). Pro uvedené děje vypočítejte q , w , ΔU a ΔH .

C2.4(a) Jeden mol ideálního jednoatomového plynu, pro který platí $C_{V,m} = (3/2)R$, byl za konstantního objemu vratně zahříván tak, že z počátečního stavu $p_1 = 100 \text{ kPa}$ a $T_1 = 300 \text{ K}$ přešel na teplotu $T_2 = 400 \text{ K}$ a tlak p_2 . Vypočítejte konečný tlak p_2 , ΔU , q a w .

C2.4(b) Dva moly ideálního plynu, pro který platí $C_{V,m} = (5/2)R$, byly za konstantního objemu vratně zahřívány tak, že z počátečního stavu $p_1 = 111 \text{ kPa}$ a $T_1 = 277 \text{ K}$ přešly na teplotu $T_2 = 356 \text{ K}$ a tlak p_2 . Vypočítejte konečný tlak p_2 , ΔU , q a w .

C2.5(a) Plynný methan o hmotnosti 4,5 g při 310 K zaujímal objem $12,7 \text{ dm}^3$. (a) Vypočítejte práci, kterou plyn vykonal při izotermické expanzi proti konstantnímu vnějšímu tlaku $26,7 \text{ kPa}$, jestliže se přitom jeho objem zvětšil o $3,3 \text{ dm}^3$. (b) Vypočítejte práci, která by se vykonala, kdyby expanze proběhla vratně.

C2.5(b) Plynný argon o hmotnosti 6,56 g při 305 K zaujímal objem $18,5 \text{ dm}^3$. (a) Vypočítejte práci, kterou plyn vykonal při izotermické expanzi proti konstantnímu vnějšímu tlaku $7,7 \text{ kPa}$, jestliže se přitom jeho objem zvětšil o $2,5 \text{ dm}^3$. (b) Vypočítejte práci, která by se vykonala, kdyby expanze proběhla vratně.

C2.6(a) Jeden mol $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ za normálního tlaku při teplotě 100°C izotermicky vratně zkondenzoval na kapalnou vodu. Molární výparná entalpie vody při 100°C má hodnotu $40,656 \text{ kJ mol}^{-1}$. Pro tento děj určete w , q , ΔU a ΔH .

C2.6(b) Při teplotě 64°C a tlaku 100 kPa 2 moly plynného methanolu izotermicky vratně zkondenzovaly na kapalný methanol. Standardní výparná entalpie methanolu při 64°C má hodnotu $35,3 \text{ kJ mol}^{-1}$. Pro tento děj určete w , q , ΔU a ΔH .

C2.7(a) Proužek hořčíku o hmotnosti 15 g byl ponořen do zředěné kyseliny chlorovodíkové. Předpokládejte, že všechen hořčík zreagoval, a vypočítejte práci vykonanou v důsledku reakce. Atmosférický tlak byl $101,3 \text{ kPa}$ a teplota 25°C .

C2.7(b) Kousek zinku o hmotnosti 5 g byl ponořen do zředěné kyseliny chlorovodíkové. Předpokládejte, že všechen zinek zreagoval, a vypočítejte práci vykonanou v důsledku reakce. Atmosférický tlak byl $111,5 \text{ kPa}$ a teplota 23°C .

C2.8(a) Bylo zjištěno, že izobarická tepelná kapacita určitého ideálního plynu závisí na teplotě podle vztahu $C_p/(J \text{ K}^{-1}) = 20,17 + 0,3665(T/\text{K})$. Vypočítejte q , w , ΔU a ΔH , jestliže teplota plynu vzrostla z 25°C na 200°C (a) za konstantního tlaku, (b) za konstantního objemu.

C2.8(b) Bylo zjištěno, že izobarická tepelná kapacita určitého ideálního plynu závisí na teplotě podle vztahu $C_p/(J \text{ K}^{-1}) = 20,17 + 0,4001(T/\text{K})$. Vypočítejte q , w , ΔU a ΔH , jestliže teplota plynu vzrostla z 0°C na 100°C (a) za konstantního tlaku, (b) za konstantního objemu.

C2.9(a) Vypočítejte konečnou teplotu argonu, jehož $12,0 \text{ g}$ vratně adiabaticky expandoval z výchozího objemu $1,0 \text{ dm}^3$ a teploty $273,15 \text{ K}$ na objem $3,0 \text{ dm}^3$.

C2.9(b) Vypočítejte konečnou teplotu vzorku $\text{CO}_2(\text{g})$ o hmotnosti $16,0 \text{ g}$, který vratně adiabaticky expandoval z výchozího objemu 500 cm^3 a teploty $298,15 \text{ K}$ na objem $2,00 \text{ dm}^3$.

C2.10(a) Plynný CO_2 o hmotnosti $2,45 \text{ g}$ vratně adiabaticky expandoval z počáteční teploty $27,0^\circ \text{C}$ a objemu 500 cm^3 na objem $3,0 \text{ dm}^3$. Vypočítejte práci vykonanou při tomto ději. Použijte hodnotu $\gamma = 1,289$.

C2.10(b) Dusík o hmotnosti $3,12 \text{ g}$ vratně adiabaticky expandoval z počáteční teploty $23,0^\circ \text{C}$ a objemu 400 cm^3 na objem $2,0 \text{ dm}^3$. Vypočítejte práci vykonanou při tomto ději.

C2.11(a) Vypočítejte konečný tlak plynného CO_2 , který vratně adiabaticky expandoval z tlaku $57,4 \text{ kPa}$ a objemu $1,0 \text{ dm}^3$ na objem $2,0 \text{ dm}^3$. Použijte hodnotu $\gamma = 1,289$.

C2.11(b) Vypočítejte konečný tlak vodní páry, která vratně adiabaticky expandovala z tlaku $11,6 \text{ kPa}$ a objemu 500 cm^3 na objem $3,0 \text{ dm}^3$. Použijte hodnotu $\gamma = 1,3$.

C2.12(a) Vzorku argonu o množství 3 mol bylo za konstantního tlaku dodáno 229 J energie ve formě tepla. Jeho teplota přitom vzrostla o $2,55 \text{ K}$. Vypočítejte molární izochorickou a izobarickou tepelnou kapacitu argonu.

C2.12(b) Určitému plynu o množství $1,9 \text{ mol}$ bylo za konstantního tlaku dodáno 178 J energie ve formě tepla. Jeho teplota přitom vzrostla o $1,78 \text{ K}$. Vypočítejte molární izochorickou a izobarickou tepelnou kapacitu daného plynu.

C2.13(a) Plynný kyslík o množství $3,0 \text{ mol}$ byl za tlaku $329,3 \text{ kPa}$ ohřát tak, že jeho teplota vzrostla z 260 K na 285 K . Molární izobarická tepelná kapacita O_2 je $29,4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Vypočítejte q , ΔH a ΔU .

C2.13(b) Plynný CO_2 v množství $2,0 \text{ mol}$ byl za tlaku $126,7 \text{ kPa}$ ohřát tak, že jeho teplota vzrostla z 250 K na 277 K . Molární izobarická tepelná kapacita CO_2 je $37,11 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Vypočítejte q , ΔH a ΔU .

C2.14(a) V počátečním stavu při teplotě 270 K zaujímal 4 mol $\text{O}_2(\text{g})$ objem 20 dm^3 . Následně tento plyn adiabaticky expandoval proti stálému tlaku 80 kPa tak, že se jeho objem ztrojnásobil. Vypočítejte q , w , ΔT , ΔU a ΔH . Molární izobarická tepelná kapacita O_2 je $29,4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. (Pozor, konečný tlak plynu nemusí být 80 kPa .)

C2.14(b) V počátečním stavu při teplotě 280 K zaujímal 5 mol $\text{O}_2(\text{g})$ objem 15 dm^3 . Následně tento plyn adiabaticky expandoval proti stálému tlaku $78,5 \text{ kPa}$ tak, že se jeho objem zvětšil čtyřikrát. Vypočítejte q , w , ΔT , ΔU a ΔH . Molární izobarická tepelná kapacita O_2 je $29,4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. (Pozor, konečný tlak plynu nemusí být $78,5 \text{ kPa}$.)

C2.15(a) V počátečním stavu při teplotě 310 K , $1,0 \text{ mol}$ ideálního plynu vykazoval tlak $329,3 \text{ kPa}$. Následně plyn vratně adiabaticky expandoval tak, že jeho tlak klesl na hodnotu $253,3 \text{ kPa}$. Izochorická tepelná kapacita plynu je $20,8 \text{ J K}^{-1}$. Vypočítejte konečný objem a teplotu plynu a vykonanou práci.

C2.15(b) V počátečním stavu při teplotě 315 K ideální plyn o množství $1,5 \text{ mol}$ vykazoval tlak 230 kPa . Následně plyn vratně adiabaticky expandoval tak, že jeho tlak klesl na hodnotu 170 kPa . Molární izobarická tepelná kapacita plynu je $20,8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Vypočítejte konečný objem a teplotu plynu a vykonanou práci.

C2.16(a) Určitá kapalina má $\Delta_{\text{vap}}H^\circ = 26,0 \text{ kJ mol}^{-1}$. Vypočítejte q , w , ΔU a ΔH , jestliže se při teplotě 250 K a tlaku $101,3 \text{ kPa}$ vypaří $0,50 \text{ mol}$ této kapaliny. Předpokládejte, že $\Delta_{\text{vap}}H^\circ$ nezávisí na teplotě.

C2.16(b) Určitá kapalina má $\Delta_{\text{vap}}H^\circ = 32,0 \text{ kJ mol}^{-1}$. Vypočítejte q , w , ΔU a ΔH , jestliže se při teplotě 260 K a tlaku $101,3 \text{ kPa}$ vypaří $0,75 \text{ mol}$ této kapaliny. Předpokládejte, že $\Delta_{\text{vap}}H^\circ$ nezávisí na teplotě.

C2.17(a) Z následujících dat vypočítejte mřížkovou entalpii SrI_2 .

	$\Delta H/(\text{kJ mol}^{-1})$
sublimace Sr(s)	+164
ionizace Sr(g) na $\text{Sr}^{2+}(\text{g})$	+1 626
sublimace $\text{I}_2(\text{s})$	+62
disociace $\text{I}_2(\text{g})$	+151
připojení elektronu k I(g)	-304
sloučení $\text{SrI}_2(\text{s})$ z Sr(s) a $\text{I}_2(\text{s})$	-558

C2.17(b) Z následujících dat vypočítejte mřížkovou entalpii MgBr_2 .

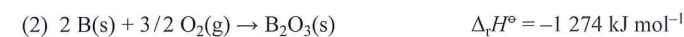
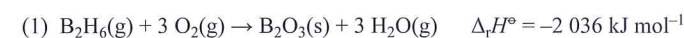
	$\Delta H/(\text{kJ mol}^{-1})$
sublimace Mg(s)	+148
ionizace Mg(g) na $\text{Mg}^{2+}(\text{g})$	+2 187
sublimace $\text{Br}_2(\text{s})$	+31
disociace $\text{Br}_2(\text{g})$	+193
připojení elektronu k Br(g)	-331
sloučení $\text{MgBr}_2(\text{s})$ z Mg(s) a $\text{Br}_2(\text{s})$	-524

C2.18(a) Standardní slučovací entalpie ethylbenzenu je $-12,5 \text{ kJ mol}^{-1}$. Vypočítejte standardní spalnou entalpii ethylbenzenu.

C2.18(b) Standardní slučovací entalpie fenolu je $-165,0 \text{ kJ mol}^{-1}$. Vypočítejte standardní spalnou entalpii fenolu.

C2.19(a) Při teplotě 25°C je standardní spalná entalpie cyklopropanu $-2 091 \text{ kJ mol}^{-1}$. Slučovací entalpie propenu je $+20,42 \text{ kJ mol}^{-1}$. Z těchto informací a ze standardních slučovacích entalpií $\text{CO}_2(\text{g})$ a $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ vypočítejte slučovací entalpii cyklopropanu a entalpii izomerace cyklopropanu na propen.

C2.19(b) Z následujících termochemických dat vypočítejte standardní slučovací entalpii diboranu $\text{B}_2\text{H}_6(\text{g})$ při 298 K .



C2.20(a) Když bylo v kalorimetrické bombě spáleno 120 mg naftalenu $\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{s})$, teplota v kalorimetru vzrostla o $3,05 \text{ K}$. Vypočítejte kalorimetrickou konstantu. O kolik by vzrostla teplota v kalorimetru, kdyby v něm za stejných podmínek bylo spáleno 10 mg fenolu $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}(\text{s})$?

C2.20(b) Když bylo v kalorimetrické bombě spáleno 2,25 mg anthracenu $C_{14}H_{10}(s)$, teplota v kalorimetru vzrostla o 1,35 K. Vypočítejte kalorimetrickou konstantu. O kolik by vzrostla teplota v kalorimetru, kdyby v něm za stejných podmínek bylo spáleno 135 mg fenolu $C_6H_5OH(s)$? Standardní spalná entalpie anthracenu je $\Delta_c H^\circ(C_{14}H_{10},s) = -7\,061 \text{ kJ mol}^{-1}$.

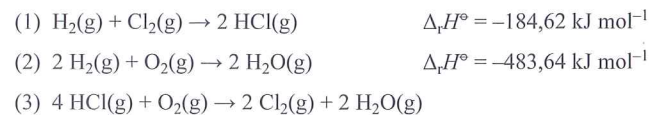
C2.21(a) Ze standardních slučovacích entalpií pevných látek a iontů v roztoku vypočítejte standardní rozpouštěcí entalpii $AgCl(s)$.

C2.21(b) Ze standardních slučovacích entalpií pevných látek a iontů v roztoku vypočítejte standardní rozpouštěcí entalpii $AgBr(s)$.

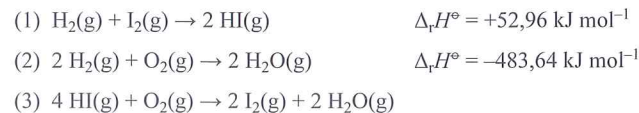
C2.22(a) Standardní entalpie rozkladu žlutého komplexu H_3NSO_2 na NH_3 a SO_2 je $+40 \text{ kJ mol}^{-1}$. Vypočítejte standardní slučovací entalpii H_3NSO_2 .

C2.22(b) Standardní spalná entalpie grafitu je $-393,51 \text{ kJ mol}^{-1}$ a diamantu $-395,41 \text{ kJ mol}^{-1}$. Vypočítejte entalpii přeměny grafitu na diamant.

C2.23(a) Z termochemických dat reakcí (1) a (2) vypočítejte (a) standardní reakční entalpii $\Delta_r H^\circ$ a vnitřní energii $\Delta_r U^\circ$ reakce (3), (b) standardní slučovací entalpii $HCl(g)$ a $H_2O(g)$ při 298 K.



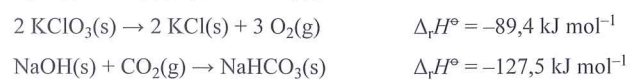
C2.23(b) Z termochemických dat reakcí (1) a (2) vypočítejte (a) standardní reakční entalpii $\Delta_r H^\circ$ a vnitřní energii $\Delta_r U^\circ$ reakce (3), (b) standardní slučovací entalpie $HI(g)$ a $H_2O(g)$ při 298 K.



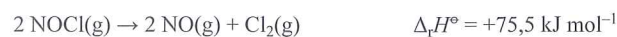
C2.24(a) Při teplotě 298 K má standardní reakční vnitřní energie reakce $C_2H_5OH(l) + 3 O_2(g) \rightarrow 2 CO_2(g) + 3 H_2O(g)$ hodnotu $\Delta_r U^\circ = -1\,373 \text{ kJ mol}^{-1}$. Vypočítejte $\Delta_r H^\circ$.

C2.24(b) Při teplotě 298 K má standardní reakční vnitřní energie reakce $2 C_6H_5COOH(s) + 13 O_2(g) \rightarrow 12 CO_2(g) + 6 H_2O(g)$ hodnotu $\Delta_r U^\circ = -772,7 \text{ kJ mol}^{-1}$. Vypočítejte $\Delta_r H^\circ$.

C2.25(a) Z termochemických dat uvedených reakcí a ze standardních slučovacích entalpií KCl , CO_2 a $NaOH$ vypočítejte standardní slučovací entalpii (a) $KClO_3(s)$, (b) $NaHCO_3(s)$



C2.25(b) Z termochemických dat uvedené reakce a ze standardní slučovací entalpie NO (viz **Tab. 2.8**) vypočítejte standardní slučovací entalpii $NOCl(g)$.



C2.26(a) Použijte informace z **Tab. 2.8** a odhadněte standardní reakční entalpii reakce $2 NO_2(g) \rightarrow N_2O_4(g)$ při $100^\circ C$ z její hodnoty při $25^\circ C$.

C2.26(b) Použijte informace z **Tab. 2.8** a odhadněte standardní reakční entalpii reakce $2 H_2(g) + 2 O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$ při $100^\circ C$ z její hodnoty při $25^\circ C$.

C2.27(a) Použijte data z **Tab. 2.8** a vypočítejte $\Delta_r H^\circ$ a $\Delta_r U^\circ$ reakce $C(\text{grafit}) + H_2O(g) \rightarrow CO(g) + H_2(g)$ při (a) 298 K, (b) při 378 K. Předpokládejte, že tepelné kapacity v daném teplotním intervalu nezávisí na teplotě.

C2.27(b) Vypočítejte standardní reakční entalpii ($\Delta_r H^\circ$) a vnitřní energii ($\Delta_r U^\circ$) při 348 K hydrogenace ethynu (acetylen) na ethen (ethylen). Použijte spalné entalpie a tepelné kapacity z **Tab. 2.6** a **2.8**. Předpokládejte, že tepelné kapacity pro daný teplotní interval nezávisí na teplotě.

C2.28(a) Použijte data z **Tab. 2.8** v části **Data** a vypočítejte $\Delta_r H^\circ$ reakce $Zn(s) + CuSO_4(aq) \rightarrow ZnSO_4(aq) + Cu(s)$.

C2.28(b) Použijte data z **Tab. 2.8** v části **Data** a vypočítejte $\Delta_r H^\circ$ reakce $NaCl(aq) + AgNO_3(aq) \rightarrow AgCl(s) + NaNO_3(aq)$.

C2.29(a) Sestavte termodynamický cyklus pro určení hydratační entalpie iontu Mg^{2+} . Použijte následující data: sublimační entalpie $Mg(s)$ je $+167,2 \text{ kJ mol}^{-1}$; ionizační entalpie $Mg(g)$ do prvního a druhého stupně mají hodnoty 7,646 eV a 15,035 eV; disociační entalpie $Cl_2(g)$ je $+241,6 \text{ kJ mol}^{-1}$; entalpie zisku elektronu $Cl(g)$ je $-3,78 \text{ eV}$; rozpouštěcí entalpie $MgCl_2(s)$ je $-150,5 \text{ kJ mol}^{-1}$; hydratační entalpie $Cl^-(g)$ je $-383,7 \text{ kJ mol}^{-1}$.

C2.29(b) Sestavte termodynamický cyklus pro určení hydratační entalpie iontu Ca^{2+} . Použijte následující data: sublimační entalpie $Ca(s)$ je $+178,2 \text{ kJ mol}^{-1}$; ionizační entalpie $Ca(g)$ do prvního a druhého stupně mají hodnoty 589,7 kJ mol^{-1} a 1 145 kJ mol^{-1} ; výparná entalpie bromu je $+30,91 \text{ kJ mol}^{-1}$; disociační entalpie $Br_2(g)$ je $+192,9 \text{ kJ mol}^{-1}$; entalpie zisku elektronu $Br(g)$ je $-331,0 \text{ kJ mol}^{-1}$; rozpouštěcí entalpie $CaBr_2(s)$ je $-103,1 \text{ kJ mol}^{-1}$; hydratační entalpie $Br^-(g)$ je $-97,5 \text{ kJ mol}^{-1}$.

C2.30(a) Když určitý freon používaný v chladničkách adiabaticky expandoval z počátečního tlaku 3,2 MPa a teploty $0^\circ C$ na tlak 0,1 MPa, jeho teplota poklesla o 22 K. Vypočítejte Jouleův–Thomsonův koeficient μ při $0^\circ C$. Předpokládejte, že koeficient je v daném teplotním intervalu konstantní.

C2.30(b) Páry určité látky adiabaticky expandovaly z počátečního tlaku 2,2 MPa a teploty $5^\circ C$ na tlak 0,1 MPa, jejich teplota poklesla o 10 K. Vypočítejte Jouleův–Thomsonův koeficient μ při $5^\circ C$. Předpokládejte, že koeficient je v daném teplotním intervalu konstantní.

C2.31(a) Pro plyn řídící se van der Waalsovou rovnicí platí $\pi_T = a/V_m^2$. Vypočítejte ΔU_m pro izotermickou expanzi dusíku z počátečního objemu 1,00 dm^3 na objem 24,8 dm^3 probíhající při teplotě 298 K. Jaké jsou pro uvedený děj hodnoty tepla a práce?

C2.31(b) Pro plyn řídící se van der Waalsovou rovnicí platí $\pi_T = a/V_m^2$. Vypočítejte ΔU_m pro izotermickou expanzi argonu z počátečního objemu 1,00 dm^3 na objem 22,1 dm^3 probíhající při teplotě 298 K. Jaké jsou pro uvedený děj hodnoty tepla a práce?

C2.32(a) Objem určité látky závisí na teplotě podle rovnice

$$V = V'[0,75 + 3,9 \cdot 10^{-4}(T/K) + 1,48 \cdot 10^{-6}(T/K)^2]$$

kde V' je objem látky při 300 K. Vypočítejte koeficient izobarické roztažnosti α při 320 K.

C2.32(b) Objem určité látky závisí na teplotě podle rovnice

$$V = V'[0,77 + 3,7 \cdot 10^{-4}(T/K) + 1,52 \cdot 10^{-6}(T/K)^2]$$

kde V' je objem látky při 298 K. Vypočítejte koeficient izobarické roztažnosti α při 310 K.

C2.33(a) Při 293 K má izotermická stlačitelnost mědi hodnotu $7,25 \cdot 10^{-6} \text{ MPa}^{-1}$. Vypočítejte tlak, který musí být použit, aby hustota mědi vzrostla o 0,08 %.

C2.33(b) Při 293 K má izotermická stlačitelnost olova hodnotu $2,18 \cdot 10^{-5} \text{ MPa}^{-1}$. Vypočítejte tlak, který musí být použit, aby hustota olova vzrostla o 0,08 %.

C2.34(a) Jouleův–Thomsonův koeficient dusíku je $\mu = 2,47 \text{ K MPa}^{-1}$. Určete izotermický Jouleův–Thomsonův koeficient dusíku. Dále vypočítejte energii, která musí být během Jouleova–Thomsonova experimentu dodávána, aby se udržela konstantní teplota. Během experimentu tryskou prošlo 15,0 mol N_2 a pokles tlaku byl 7,6 MPa.

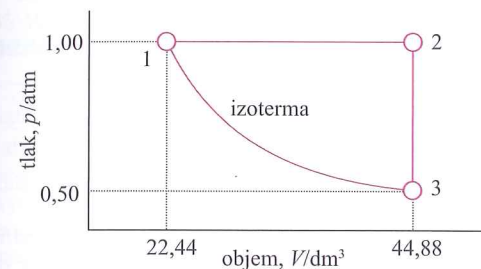
C2.34(b) Jouleův–Thomsonův koeficient CO_2 je $\mu = 10,95 \text{ K MPa}^{-1}$. Určete izotermický Jouleův–Thomsonův koeficient CO_2 . Dále vypočítejte energii, která musí být během Jouleova–Thomsonova experimentu dodávána, aby se udržela konstantní teplota. Během experimentu tryskou prošlo 12,0 mol CO_2 a pokles tlaku byl 5,57 MPa.

Problémově orientované úlohy¹⁾

Pokud není řečeno jinak, předpokládá se, že plyny se chovají ideálně a že termochemická data se vztahují k teplotě 298,15 K.

Numerické úlohy

P2.1 Jeden mol ideálního plynu ($C_{V,m} = 3/2 R$) prošel cyklem, který tvořily tři děje tak, jak je uvedeno na **Obr. 2.33**. (a) Určete teplotu v uzlových bodech 1, 2 a 3. (b) Pro každý děj cyklu vypočítejte q , w , ΔU a ΔH . Jestliže z uvedených údajů nelze získat numerickou hodnotu některé z uvedených veličin, pak alespoň napište příslušné znaménko $+/ -$.



Obr. 2.33

P2.2 Jeden mol $CaCO_3(s)$ byl zahříván až na teplotu $800^\circ C$, při které se rozkládal. Zahřívání bylo prováděno v nádobě s pístem, který na počátku spočíval přímo na pevné látce. Vypočítejte práci, která byla vykonána při úplném rozložení $CaCO_3(s)$ při 101,325 kPa.

P2.3 Plynný CO_2 o množství 2 mol se nachází v uzavřené nádobě s konstantním objemem 15,0 dm^3 a má teplotu 300 K. Když plynu bylo dodáno 2,35 kJ ve formě tepla, jeho teplota vzrostla na 341 K. Předpokládejte, že chování plynu lze popsat van der Waalsovou stavovou rovnicí, a vypočítejte w , ΔU a ΔH .

P2.4 Plynný krypton o množství 70 mmol vratně izotermicky (při 373 K) expandoval z počátečního objemu 5,25 cm^3 na objem 6,29 cm^3 . Jeho vnitřní energie vzrostla o 83,5 J. Použijte viriálovou stavovou rovnici s druhým viriálovým koeficientem $B = -28,7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ a pro uvedený děj vypočítejte q , w a ΔH .

P2.5 Jeden mol ideálního plynu ($C_{p,m} = 7/2 R$) prošel cyklem, který tvořily tři děje: (a) ohřev za konstantního objemu tak, že se výchozí tlak plynu zdvojnásobil; (b) vratná adiabatická expanze zpět na výchozí teplotu 298 K; (c) vratná izotermická komprese zpět na tlak 100 kPa. Pro každý krok cyklu a pro celý cyklus vypočítejte q , w , ΔU a ΔH .

P2.6 Vypočítejte práci odpovídající vratně izotermické expanzi plynu, který se řídí van der Waalsovou stavovou rovnicí. Ve výsledném vztahu pro práci objasněte z fyzikálního hlediska význam parametrů a a b . Do jednoho indikátorového diagramu současně zakreslete izotermickou vratnou expanzi (a) ideálního plynu, (b) plynu řídícího se van der Waalsovou stavovou rovnicí s hodnotami $a = 0$ a $b = 51,1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, (c) plynu řídícího se van der Waalsovou stavovou rovnicí s hodnotami $a = 4,256 \cdot 10^5 \text{ cm}^6 \text{ MPa mol}^{-2}$ a $b = 0$ (uvedené hodnoty parametrů jsou úmyslně přehnané, aby byl dobře zřetelný jejich vliv). Použijte hodnoty $V_1 = 1,0 \text{ dm}^3$, $n = 1,0 \text{ mol}$, $T = 298 \text{ K}$.

P2.7 V teplotním intervalu od 298 K do 400 K pro molární izobarickou tepelnou kapacitu ethanu platí vztah $C_{p,m}/(J K^{-1} \text{ mol}^{-1}) = 14,73 + 0,1272(T/K)$. Analogické údaje pro $C(s)$ a $H_2(g)$ jsou uvedeny v **Tab. 2.2**. Vypočítejte standardní slučovací entalpii ethanu při 350 K.

¹⁾ Úlohy označené symbolem † poskytl Charles Trapp, Carmen Guinta a Marshall Cady.

P2.8 D-Ribosa ($C_5H_{10}O_5$) o hmotnosti 0,727 g byla umístěna do kalorimetrické bomby a spálena za přítomnosti přebytku kyslíku. Kalorimetr zaznamenal nárůst teploty o 0,910 K. Při analogickém měření ve stejném kalorimetru byla spálena benzoová kyselina o hmotnosti 0,825 g. Její spalná vnitřní energie má hodnotu $-3\,251 \text{ kJ mol}^{-1}$. V tomto případě byl naměřen nárůst teploty o 1,940 K. Vypočítejte spalnou vnitřní energii D-ribosy a její slučovací entalpii.

P2.9 Standardní slučovací entalpie metalocenu (tj. bis(benzen)chromu) byla měřena kalorimetricky. Bylo zjištěno, že standardní reakční vnitřní energie reakce $Cr(C_6H_6)_2(s) \rightarrow Cr(s) + 2 C_6H_6(g)$ odpovídá $\Delta_r U^\circ(583 \text{ K}) = +8,0 \text{ kJ mol}^{-1}$. Určete hodnotu příslušné reakční entalpie a odhadněte standardní slučovací entalpii metalocenu při 583 K. Izobarická molární tepelná kapacita benzenu v kapalném stavu má hodnotu $136,1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ a v plynném stavu $81,67 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

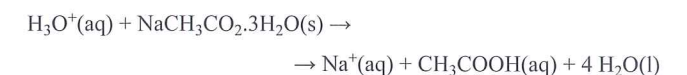
P2.10† Pomocí spalných entalpií alkanů, které jsou uvedeny v **Tab. 2.6**, otestujte pro řadu methan až oktan vztah $\Delta_c H^\circ = k[M/(g \text{ mol}^{-1})]^n$. Zjistěte hodnoty parametrů k a n , předpovězte $\Delta_c H^\circ$ dekanu a porovnejte získaný údaj se skutečnou hodnotou.

P2.11 Průměrné lidské tělo svojí metabolickou aktivitou vyprodukuje 10 MJ tepla denně. Kdyby lidské tělo (o hmotnosti 65 kg, s tepelnou kapacitou, jako má voda) bylo izolovaným systémem, k jakému nárůstu teploty by mohlo dojít? Lidské tělo je ve skutečnosti otevřený systém, u kterého hlavní odvod tepla je zajištěn odpařováním vody. Kolik vody je nutno denně odpařit, aby si tělo zachovalo konstantní teplotu?

P2.12 Glukosa a fruktosa jsou jednoduché cukry se sumárním vzorcem $C_6H_{12}O_6$. Sacharosa, která má sumární vzorec $C_{12}H_{22}O_{11}$, tvoří molekuly glukosy a fruktosy spojené kovalentní vazbou (při vzniku této vazby se odštěpuje molekula vody). (a) Vypočítejte množství uvolněného tepla, jestliže 1,5 g sacharosu (kostka cukru) je spáleno za přístupu vzduchu. (b) Jestliže tělo využije 25 % energie získané spálením jedné kostky cukru pro konání práce, do jaké výšky můžete s touto energií vystoupat? (c) Tableta glukosy má hmotnost 2,5 g. Vypočítejte množství uvolněného tepla při spálení této tablety. (d) Do jaké výšky můžete vystoupat s energií, kterou získáte z jedné tablety glukosy (při 25 % zužitkování energie na práci)?

P2.13 Termochemické vlastnosti uhlovodíků je možno získat též pomocí molekulového modelování. (a) Použijte software strukturálního modelování a odhadněte standardní spalné entalpie n -alkanů od methanu po pentan. Pro tento účel pomoci poloempirických metod odhadněte standardní slučovací entalpie $C_nH_{2(n+1)}(g)$ a dále použijte experimentální hodnoty slučovacích entalpií $CO_2(g)$ a $H_2O(l)$. (b) Porovnejte vaše odhadované výsledky s experimentálními hodnotami $\Delta_c H^\circ$ (viz **Tab. 2.6**) a okomentujte spolehlivost metod molekulového modelování. (c) Otestujte, do jaké míry platí závislost $\Delta_c H^\circ = k[M/(g \text{ mol}^{-1})]^n$ a vyhodnoťte parametry k a n .

P2.14† Když bylo při $25^\circ C$ smícháno 1,358 4 g trihydrátu octanu sodného s 100,0 cm^3 $HCl(aq)$ o koncentraci 0,2 mol dm^{-3} , byl v kalorimetru zaznamenan pokles teploty o 0,397 K. Během rozpouštění probíhala reakce



Tepelná kapacita kalorimetru (kalorimetrická konstanta) je 91,0 J K^{-1} a izobarická tepelná kapacita roztoku kyseliny vztažená na jednotku objemu má hodnotu 4,144 J $K^{-1} \text{ cm}^{-3}$. Určete standardní slučovací entalpii $Na^+(aq)$. Standardní slučovací entalpie trihydrátu octanu sodného má hodnotu $-1\,604 \text{ kJ mol}^{-1}$.

P2.15† Fullereny jsou od svého objevení v roce 1985 středem zájmu mnoha badatelů. Kolesov a kol. (*J. Chem. Thermodynamics* 1996, 28, 1121) publikovali standardní spalné a slučovací entalpie krystalického C_{60} získané kalorimetrickými měřeními. Při jednom měření zjistili, že standardní měrná spalná vnitřní energie má při

298,15 K hodnotu $-36,033 \text{ kJ g}^{-1}$. Vypočítejte $\Delta_c H^\circ$ a $\Delta_f H^\circ$ krystalického C_{60} .

P2.16† Cordfunke se spolupracovníky (*J. Chem. Thermodynamics* 1996, 28, 1387) prováděli termodynamickou studii DyCl_3 . Pomocí níže uvedených reakcí vyhodnotili standardní slučovací entalpii uvedené látky.

- (1) $\text{DyCl}_3(\text{s}) \rightarrow \text{DyCl}_3(\text{aq, v HCl } 4,0 \text{ mol dm}^{-3})$
 $\Delta_f H^\circ = -180,06 \text{ kJ mol}^{-1}$
- (2) $\text{Dy}(\text{s}) + 3 \text{HCl}(\text{aq, } 4,0 \text{ mol dm}^{-3}) \rightarrow$
 $\text{DyCl}_3(\text{aq, v HCl, } 4,0 \text{ mol dm}^{-3}) + 3/2 \text{H}_2(\text{g})$
 $\Delta_f H^\circ = -699,43 \text{ kJ mol}^{-1}$
- (3) $1/2 \text{H}_2(\text{g}) + 1/2 \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{HCl}(\text{aq, } 4,0 \text{ mol dm}^{-3})$
 $\Delta_f H^\circ = -158,314 \text{ kJ mol}^{-1}$

Pomocí těchto termochemických dat určete $\Delta_f H^\circ$ (DyCl_3, s).

P2.17† Silylen (SiH_2) je důležitý meziprodukt při tepelném rozkladu hydridů křemíku, jako je např. silan (SiH_4) a disilan (Si_2H_6). Moffat a kol. (*J. Phys. Chem.* 1991, 95, 145) uvádějí $\Delta_f H^\circ(\text{SiH}_2) = +274 \text{ kJ mol}^{-1}$. Dále jsou známy $\Delta_f H^\circ(\text{SiH}_4) = +34,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ a $\Delta_f H^\circ(\text{Si}_2\text{H}_6) = +80,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ (viz CRC Handbook 2008). Vypočítejte standardní reakční entalpie těchto reakcí:

- $\text{SiH}_4(\text{g}) \rightarrow \text{SiH}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$
- $\text{Si}_2\text{H}_6(\text{g}) \rightarrow \text{SiH}_2(\text{g}) + \text{SiH}_4(\text{g})$

P2.18† Silanon (SiH_2O) a silanol (SiH_3OH) jsou látky, o kterých se předpokládá, že mají důležitou roli při oxidaci silanu (SiH_4). Tyto látky jsou v porovnání s analogickými sloučeninami uhlíku mnohem nestabilnější. C. L. Darling a H. B. Schlegel (*J. Phys. Chem.* 1993, 97, 8207) na podkladě výpočetní studie uvádějí $\Delta_f H^\circ(\text{SiH}_2\text{O}) = -98,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ a $\Delta_f H^\circ(\text{SiH}_3\text{OH}) = -282 \text{ kJ mol}^{-1}$. Vypočítejte standardní reakční entalpie těchto reakcí:

- $\text{SiH}_4(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SiH}_3\text{OH}(\text{g})$
- $\text{SiH}_4(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SiH}_2\text{O}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- $\text{SiH}_3\text{OH}(\text{g}) \rightarrow \text{SiH}_2\text{O}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$

Pozn.: $\Delta_f H^\circ(\text{SiH}_4, \text{g}) = +34 \text{ kJ mol}^{-1}$ (viz CRC Handbook, 2008).

P2.19 Izochorická tepelná kapacita plynu může být měřena tak, že se sleduje snížení teploty, které je způsobeno adiabatickou vratnou expanzí daného plynu. Jestliže je také zároveň měřen pokles tlaku, může být určena hodnota $\gamma = C_p/C_v$ a následně také izobarická tepelná kapacita. Určitý fluorouhlovdík expandoval vratně adiabaticky tak, že se jeho objem zdvojnásobil. Při tomto ději jeho teplota poklesla z 298,15 K na 248,44 K a jeho tlak poklesl z 202,94 kPa na 81,840 kPa. Vypočítejte C_p .

P2.20 Jeden mol plynu, který se chová podle van der Waalovy stavové rovnice, byl při 300 K stlačen z objemu 20,0 dm³ na objem 10,0 dm³. Během tohoto děje byla dodána práce 20,2 kJ. Z uvedených stavových rovnic lze Jouleův–Thomsonův koeficient vyjádřit jako $\mu = [(2a/RT) - b]/C_{p,m}$, kde $C_{p,m} = 38,4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $a = 3,648 \cdot 10^5 \text{ cm}^6 \text{ MPa mol}^{-2}$, $b = 44,0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Vypočítejte ΔH daného děje.

P2.21 Předpokládejte, že se dusík řídí podle van der Waalovy stavové rovnice s parametry $a = 1,370 \cdot 10^5 \text{ cm}^6 \text{ MPa mol}^{-2}$, $b = 38,7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Vypočítejte ΔH_m pro děj, při kterém byl při teplotě 300 K tlak plynu snižen z 50 MPa na 0,1 MPa. Pro Jouleův–Thomsonův koeficient vyjádřený z van der Waalovy stavové rovnice platí $\mu = [(2a/RT) - b]/C_{p,m}$. Předpokládejte $C_{p,m} = 7/2 R$.

Teoretické úlohy

P2.22 Dokažte, že následující funkce mají totální diferenciál: (a) $x^2y + 3y^2$, (b) $x \cos xy$, (c) x^3y^2 , (d) $t(t + e^t) + s$.

P2.23 (a) Určete totální diferenciál funkce $z = x^2 + 2y^2 - 2xy + 2x - 4y - 8$. (b) Dokažte, že pro uvedenou funkci

platí $\partial^2 z / \partial y \partial x = \partial^2 z / \partial x \partial y$. (c) Určete diferenciál funkce $z = xy - y \ln x + 2$ a dokažte, že diferenciál je totální.

P2.24 (a) Vyjádřete $(\partial C_p / \partial V)_T$ jako druhou derivaci U a nalezněte její vztah k $(\partial U / \partial V)_T$. Dále analogicky vyjádřete $(\partial C_p / \partial p)_T$ jako druhou derivaci H a nalezněte její vztah k $(\partial H / \partial p)_T$. (b) Pomocí získaných vztahů dokažte, že pro ideální plyn platí $(\partial C_p / \partial V)_T = 0$ a $(\partial C_p / \partial p)_T = 0$.

P2.25 (a) Z výrazu pro totální diferenciál $U(T, V)$ odvoďte vztah $C_V = -(\partial U / \partial V)_T (\partial V / \partial T)_U$. (b) Pomocí C_p a Jouleova–Thomsonova koeficientu μ z výrazu pro totální diferenciál $H(T, p)$ vyjádřete derivaci $(\partial H / \partial p)_T$.

P2.26 Použijte vhodné vztahy mezi parciálními derivacemi a z výrazu $C_p - C_V = T(\partial p / \partial T)_V (\partial V / \partial T)_p$ odvoďte vztah $C_p - C_V = -T(\partial^2 V / \partial T^2)_p / (\partial V / \partial T)_T$. Následně vyhodnoťte $C_p - C_V$ pro ideální plyn.

P2.27 (a) Přímým derivováním vztahu $H = U + pV$ nalezněte vztah mezi $(\partial H / \partial U)_p$ a $(\partial U / \partial V)_p$. (b) Pomocí výrazu pro $(\partial H / \partial U)_p$ vyjádřeného jako podíl dvou derivací podle objemu a pomocí definice entalpie dokažte, že platí $(\partial H / \partial U)_p = 1 + p(\partial V / \partial U)_p$.

P2.28 Použijte rovn. (MB2.4) a převrácenou hodnotu parciálních derivací (viz **Matematický základ 2**) a odvoďte vztah $(\partial H / \partial p)_T = -\mu C_p$.

P2.29 Použijte rovn. (MB2.4) a převrácenou hodnotu parciálních derivací (viz **Matematický základ 2**) a odvoďte vztah $(\partial p / \partial T)_V = \alpha / \kappa_T$. Potvrďte platnost tohoto vztahu tím, že vyjádříte jeho pravou i levou stranu pro (a) ideální plyn, (b) pro plyn řídící se van der Waalovou stavovou rovnicí.

P2.30 (a) Napište vztahy pro dV a dp tak, že použijete V jako funkci p a T a p jako funkci V a T . (b) Za využití koeficientu izobarické roztažnosti a izotermické stlačitelnosti odvoďte vztahy pro $d \ln V$ a $d \ln p$.

P2.31 Vypočítejte práci vykonanou během izotermické vratné expanze plynu, který se chová podle viriálové stavové rovnice (rovn. (1.19)). Vyhodnoťte (a) práci, kterou vykoná 1,0 mol Ar při 273 K (potřebná data naleznete v **Tab. 1.4**), (b) práci, kterou vykoná 1 mol ideálního plynu při 273 K. V obou případech expanze probíhá z 500 cm³ na 1 000 cm³.

P2.32 Vyjádřete práci odpovídající izotermické vratné expanzi plynu, který se chová podle van der Waalovy stavové rovnice. Použijte redukované proměnné a odvoďte vztah pro redukovanou práci, který bude nezávislý na identitě plynu. Vypočítejte práci při izotermické vratné expanzi podél kritické izotermie. Předpokládejte, že expanze probíhá z objemu V_c na objem xV_c .

P2.33 Plyn, který se chová podle stavové rovnice $p(V - nb) = nRT$, má být podroben Jouleově–Thomsonově expanzi. Bude se jeho teplota zvyšovat, snižovat, nebo zůstane konstantní?

P2.34 Pro plyn, který se řídí van der Waalovou stavovou rovnicí, platí $(\partial U / \partial V)_T = a/V_m^2$. Použijte tento vztah spolu s definicí μ a dokažte, že platí $\mu C_{p,m} \approx (2a/RT) - b$. (Nápověda: Tam, kde je to oprávněné, použijte aproximaci $pV_m \approx RT$.)

P2.35 Transformujte van der Waalovu stavovou rovnici tak, že vyjádříte T jako funkci p a V (pro konstantní n). Vyjádřete $(\partial T / \partial p)_V$ a dokažte, že platí $(\partial T / \partial p)_V = 1 / (\partial p / \partial T)_V$.

P2.36 Vypočítejte koeficienty izotermické stlačitelnosti a izobarické roztažnosti pro plyn řídící se van der Waalovou stavovou rovnicí. Pomocí Eulerova cyklického vztahu dokažte, že platí $\kappa_T R = a(V_m - b)$.

P2.37 Pomocí vztahu $\mu C_p = T(\partial V / \partial T)_p - V$ a van der Waalovy stavové rovnice odvoďte vztah pro Jouleův–Thomsonův koeficient, ve kterém budou vystupovat parametry a , b . Ze získaného vztahu odvoďte vzorec pro výpočet inverzní teploty. Vyhodnoťte Jouleův–Thomsonův koeficient xenonu při 25 °C a inverzní teplotu xenonu.

P2.38 V textu byla uvedena termodynamická stavová rovnice $(\partial U / \partial V)_T = T(\partial p / \partial T)_V - p$. Pomocí obecných vztahů mezi parciálními derivacemi z ní odvoďte analogickou rovnici

$$(\partial H / \partial p)_T = -T(\partial V / \partial T)_p + V.$$

P2.39 Dokažte, že pro plyn, který se řídí van der Waalovou stavovou rovnicí platí

$$C_{p,m} - C_{V,m} = \lambda R \quad \frac{1}{\lambda} = 1 - \frac{(3V_f - 1)^2}{4V_f^3 T_f}$$

P2.40 Rychlost zvuku c_s v plynu o molární hmotnosti M souvisí s poměrem tepelných kapacit vztahem $c_s = (\gamma RT / M)^{1/2}$. Dokažte, že platí $c_s = (\gamma p / \rho)^{1/2}$, kde ρ je hustota plynu. Vypočítejte rychlost zvuku v argonu při 25 °C.

P2.41 Určitý plyn se chová podle stavové rovnice $V_m = RT/p + aT^2$ a jeho izobarická tepelná kapacita závisí na teplotě a tlaku podle vztahu $C_{p,m} = A + BT + Cp$, kde A , B , C a a jsou parametry nezávislé na T a p . Odvoďte vztahy pro (a) Jouleův–Thomsonův koeficient, (b) izochorickou tepelnou kapacitu.

Aplikace na biologii a životní prostředí

P2.42 V biologické buňce, která má dostatečný přísun kyslíku, se glukosa aerobní oxidací zcela přeměňuje na CO_2 a H_2O . Při intenzivní námaze se svalové buňky mohou připravit o kyslík a v důsledku toho se jedna molekula glukosy anaerobní glykolýzou rozpadá na dvě molekuly mléčné kyseliny ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$) – viz část **I-6.1**. (a) Když 0,321 2 g glukosy bylo spáleno v kalorimetrické bombě kalorimetru s konstantou 641 J K⁻¹, teplota vzrostla o 7,793 K. Vypočítejte (i) standardní molární spalnou entalpii, (ii) standardní molární spalnou vnitřní energii, (iii) standardní slučovací entalpii glukosy. (b) Jaká je biologická výhoda (ve formě uvolněného tepla v kJ mol⁻¹) aerobní oxidace oproti anaerobní glykolýze vedoucí ke vzniku mléčné kyseliny?

P2.43 Alkylradikály jsou důležité meziprodukty při spalování uhlovdíků. Seakins a kol. (*J. Phys. Chem.* 1992, 96, 9847) uvádějí $\Delta_f H^\circ$ pro různé alkylradikály v plynném stavu. Tyto informace se využívají při studiu pyrolýzy a oxidačních reakcí uhlovdíků. Také mohou být zkombinovány s termodynamickými daty alkenů a použity pro určení reakčních entalpií štěpení velkých alkylových radikálů na menší radikály a alkeny. Použijte níže uvedená data a vypočítejte standardní reakční entalpie tří možných rozpadů *tert*-butyl radikálu:
(a) $\text{tert-C}_4\text{H}_9 \rightarrow \text{sek-C}_4\text{H}_9$, (b) $\text{tert-C}_4\text{H}_9 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{CH}_3$,
(c) $\text{tert-C}_4\text{H}_9 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_5$.

Látka	C_2H_5	<i>sek</i> - C_4H_9	<i>tert</i> - C_4H_9
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	+121,0	+67,5	+51,3

P2.44 Mezinárodní panel pro změnu klimatu (IPCC) v roce 2007 uvedl, že globální průměrná teplota do roku 2100 vzroste o 1,0–3,5 °C (nejpravděpodobněji o 2 °C). Odhadněte průměrné zvýšení mořské hladiny způsobené teplotní roztažností mořské vody, jestliže její teplota vzroste o 1 °C, 2 °C, a 3,5 °C. Objem vody v oceánech na Zemi je

$1,37 \cdot 10^9 \text{ km}^3$ a jejich plocha je $3,61 \cdot 10^8 \text{ km}^2$. Popište, jaké aproximace jsou při odhadu použity.

P2.45 Obavy z nepříznivého vlivu chlorfluoruhlovdíků na stratosférický ozon vedly k motivacím vyhledávat nové typy chladících médií. Jako jedna z možných alternativ byl navržen 2,2-dichlor-1,1,1-trifluorethan (chladiivo 123). Younglove a McLinden publikovali kompendium termochemických dat této látky (*J. Phys. Chem. Ref. Data* 1994, 23, 7). (a) Vypočítejte Jouleův–Thomsonův koeficient μ při 0,1 MPa a 50 °C, jestliže znáte $(\partial H / \partial p)_T = -3,29 \cdot 10^3 \text{ J MPa}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ a $C_{p,m} = 110,0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. (b) Vypočítejte změnu teploty, která bude spojena s adiabatickou expanzí 2 mol tohoto chladiva. Expanze probíhá z tlaku 0,15 MPa a teploty 50 °C na tlak 0,05 MPa.

P2.46 Další alternativní chladící médium (viz předešlý příklad) je 1,1,2-tetrafluormethan (chladiivo HFC-134a). Tillner-Roth a Baehr publikovali kompendium termochemických vlastností této látky (*J. Phys. Chem. Ref. Data* 1994, 23, 657). (a) Z níže uvedených dat (pro $T = 300 \text{ K}$) vypočítejte Jouleův–Thomsonův koeficient μ při 0,1 MPa a 300 K.

p / MPa	0,080	0,100	0,12
měrná entalpie / (kJ kg ⁻¹)	426,48	426,12	425,76

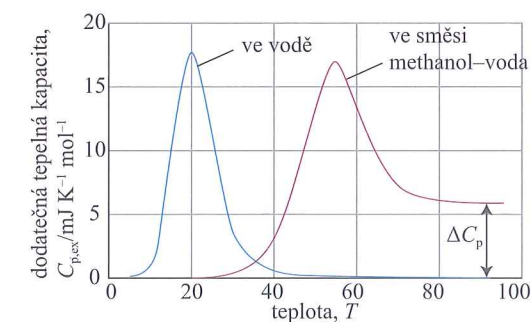
(měrná izobarická tepelná kapacita má hodnotu 0,764 9 kJ K⁻¹ kg⁻¹)

(b) Z níže uvedených dat (pro $T = 350 \text{ K}$) vypočítejte Jouleův–Thomsonův koeficient μ při 1 MPa a 350 K.

p / MPa	0,80	1,00	1,2
měrná entalpie / (kJ kg ⁻¹)	461,93	459,12	456,15

(měrná izobarická tepelná kapacita má hodnotu 1,039 2 kJ K⁻¹ kg⁻¹)

P2.47 Diferenční skenovací kalorimetrie se používá ke zkoumání interakcí rozpouštědlo–protein během denaturačního procesu. Na **Obr. 2.34** je znázorněn termogram ubiquitinu ve vodě a ve směsi voda–methanol. Navrhněte interpretaci daného termogramu.



Obr. 2.34