

Rozdíl tepelných kapacit: $C_{pm} - C_{Vm} = TV_m B_T \alpha_p^2$, $\alpha_p = (1/V_m)(\partial V_m/\partial T)_p$

Podíl tepelných kapacit: $\kappa = \frac{C_p}{C_V} = \frac{\kappa_T}{\kappa_S} = \frac{B_S}{B_T}$

Modul objemové pružnosti: B_T (izotermický), B_S (adiabatický) $= -V_m(\partial p/\partial V_m)_{T/S} = \rho(\partial p/\partial \rho)_{T/S}$

Rychlost zvuku: $c^2 = \frac{B_S}{\rho}$

Kompresibilita ($X = T, S$): $\kappa_X = \frac{1}{B_X}$

1. Rychlost zvuku a poměr tepelných kapacit

- Za teploty 20 °C je rychlost zvuku ve vodě $c = 1481$ m/s, izotermická kompresibilita je $\kappa_T = 45.9 \text{ Mbar}^{-1}$, hustota 998.21 kg m^{-3} . Vypočítejte poměr tepelných kapacit $\kappa = C_p/C_V$.
- Srovnajte s nezávislým výpočtem na základě rozdílu tepelných kapacit spočteného ze stavové rovnice (izobarický koeficient teplotní roztažnosti $\alpha_p = 0.0002066 \text{ K}^{-1}$). Za izobarickou tepelnou kapacitu vody vezměte $1 \text{ kcal K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$.
- Proč vychází κ blízko 1 podobně jako pro pevné látky, zatímco pro plyny a běžná organická rozpouštědla tomu tak není?

(a) 1.005, (b) 1.007, (c) má malou tepelnou roztažnost (přibližně 0 °C na konci)

```

c = variable freed
rho=998.21 [kg.m-3] = 998.2 kg m-3
T=20 oC = 293.1 K
kappaT=45.9 [Mbar-1] = 4.59e-10 m kg-1 s2
to Pa-1 = 4.59e-10 Pa-1
BT=1/kappaT = 2.179e+09 Pa
c=1481 [m/s] = 1481 m s-1
BS=rho*c**2 = 2.189e+09 Pa
kappa=BS/BT = 1.005 a)
alphap=0.0002066 [K-1] = 0.0002066 K-1
DC=T*M(H2O)/rho*alphap**2*BT = 0.492 J K-1 mol-1
Cpm=1 [kcal/K kg]*M(H2O) = 75.38 J K-1 mol-1
kappa=Cpm/(Cpm-DC) = 1.007 b)

```

Boltzmannova pravděpodobnost: $\text{prob}(\psi) = \exp\left[-\frac{E(\psi)}{k_B T}\right] / \sum_{\psi'} \exp\left[-\frac{E(\psi')}{k_B T}\right]$

Boltzmannova rovnice pro entropii (stavy o stejné energii): $S = k_B \ln(\text{počet stavů})$

Ideální směšovací entropie: $\Delta S_m = -R \sum_k x_i \ln x_i$

2. Boltzmannova pravděpodobnost

Vzbuzený stav atomu vodíku leží 10.2 eV nad základním stavem. Kolik % atomů vodíku je ve vzbuzeném stavu ve sluneční fotosféře (teplota 5800 K)? Uvědomte si, že v základním stavu je 1 orbital ($1s^1$), ve vzbuzeném 4 ($1 \times 2s^1 + 3 \times 2p^1$ o (téměř) stejné energii).

qdd g

$E=10.2 [\text{eV}] = 1.634e-18 \text{ J}$

$T=5800 [\text{K}] = 5800 \text{ K}$

$Bp=\exp(-E/k_B/T) = 1.371e-09$

$4*Bp/(1+4*Bp) = 5.483e-09$

3. Entropie

Jaká práce je z hlediska termodynamiky minimálně potřeba k uložení 1 TB dat za teploty 300 K?

(23 nJ (realně mnohemvíce))

$$T=300[\text{K}] = 300 \text{ K}$$

$$E_{\text{perbit}}=k_B \cdot T \cdot \ln 2 = 2.871e-21 \text{ J}$$

$$E_{\text{min}}=8 \cdot 1e12 \cdot E_{\text{perbit}} = 2.297e-08 \text{ J}$$

4. Gibbsova energie

Vyrábíme limonádu. Sirup obsahuje 342 g (1 mol) sacharózy ve 360 mL (20 mol) vody. Jak se změní Gibbsova energie po rozmíchání uvedeného množství sirupu v 18 L vody? Teplota je 300 K.

předpokládáme ideální chování

$$n_{s1}=1[\text{mol}] = 1 \text{ mol}$$

$$n_{v1}=20[\text{mol}] = 20 \text{ mol}$$

$$x_{s1}=n_{s1}/(n_{s1}+n_{v1}) = 0.04762$$

$$x_{v1}=n_{v1}/(n_{s1}+n_{v1}) = 0.9524$$

$$DS1=-R \cdot (n_{s1} \cdot \ln(x_{s1}) + n_{v1} \cdot \ln(x_{v1})) = 33.43 \text{ J K}^{-1}$$

$$n_{s2}=n_{s1} = 1 \text{ mol}$$

$$n_{v2}=n_{v1}+1000[\text{mol}] = 1020 \text{ mol}$$

$$x_{s2}=n_{s2}/(n_{s2}+n_{v2}) = 0.0009794$$

$$x_{v2}=n_{v2}/(n_{s2}+n_{v2}) = 0.999$$

$$DS2=-R \cdot (n_{s2} \cdot \ln(x_{s2}) + n_{v2} \cdot \ln(x_{v2})) = 65.92 \text{ J K}^{-1}$$

$$DG=-T \cdot (DS2-DS1) = -9747 \text{ J}$$

$$U(S, V) \rightarrow U(T, V) : dU = C_V dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV$$

$$H(S, p) \rightarrow H(T, p) : dH = C_p dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp$$

$$\text{Jouleův-Thomsonův koeficient: } \mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V}{C_p} \stackrel{p \approx 0}{\approx} \frac{T \frac{dB}{dT} - B}{C_{pm}}$$

$$\text{Tlakový viriálový rozvoj do } B: V_m = V_{m, \text{id}} + B, \quad \frac{z-1}{p} = \frac{B}{RT}$$

$$\text{Fugacitní koeficient z viriálové rov. do } B: \ln \varphi = \int_0^p \frac{z-1}{p'} dp' \approx \frac{pB}{RT}, \quad \varphi \approx z = \frac{pV_m}{RT}$$

5. Dodatkový objem

Hustota 1-propanolu je 799.51 kg m^{-3} , 2-propanolu 781.03 kg m^{-3} , vody 997.05 kg m^{-3} . Smícháme 200 mL 1-propanolu a 100 mL vody.

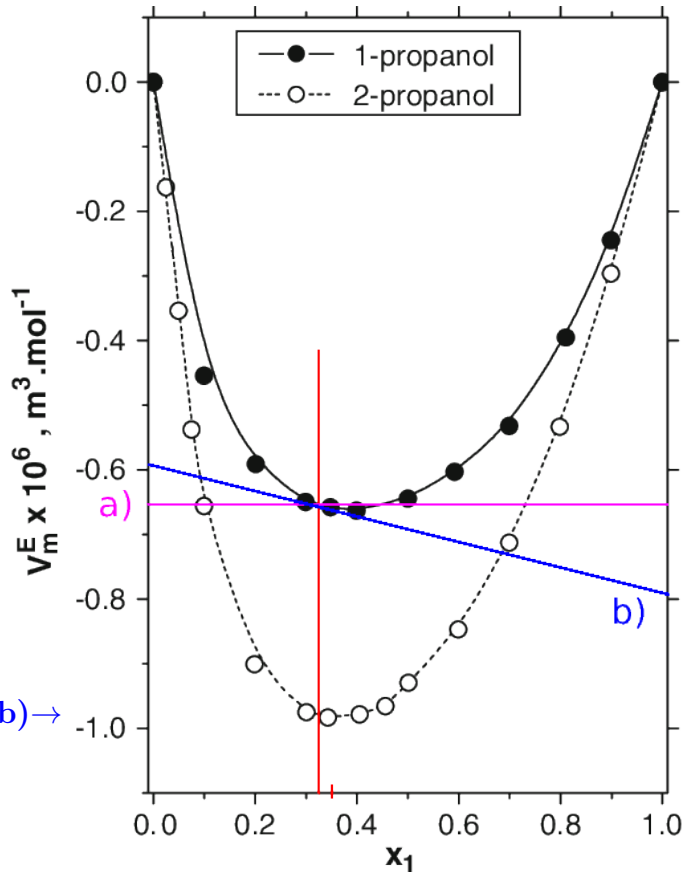
- Jaký je objem směsi?
- Jaký je parciální molární objem 1-propanolu v této směsi?

Podle: Int. J. Thermophys. (2010) 31:131–142
DOI: 10.1007/s10765-009-0639-6

a) 294.6 mL, b) 74.4 mL/mol

```

to mL = unit set
to cm3.mol-1 = unit set
rho1=799.51[kg.m-3] = 799.5 kg m-3
rho2=997.05[kg.m-3] = 997 kg m-3
V1=200[mL] = 200 mL
V2=100[mL] = 100 mL
n1=V1*rho1/M(C3H8O) = 2.661 mol
n2=V2*rho2/M(H2O) = 5.534 mol
x1=n1/(n1+n2) = 0.3247
Vexcm=-.66[cm3/mol] =
-0.66 cm3 mol-1 a) → → → → →
V=V1+V2+Vexcm*(n1+n2) = 294.6 mL a)
V1m=M(C3H8O)/rho1 = 75.16 cm3 mol-1
Vexcparc1=-0.79[cm3/mol] = -0.79 cm3 mol-1 b) →
V1parc=V1m+Vexcparc1 = 74.37 cm3 mol-1 b)
    
```



6. Fugacita vodní páry

Za teploty 100°C je podle IAPWS tlak syté vodní páry 0.10142 MPa a hustota $0.59817 \text{ kg m}^{-3}$. Vypočtete fugacitu vodní páry za těchto podmínek. Použijte viriálovou stavovou rovnici do členu s druhým viriálovým koeficientem a molární hmotnost $M(\text{H}_2\text{O}) = 18.015 \text{ g mol}^{-1}$.

$$z \approx 0.9849 = \phi$$

```

B = variable freed
p=0.10142[MPa] = 1.014e+05 Pa
rho=0.59817[kg.m-3] = 0.5982 kg m-3
Vm=M(H2O)/rho = 3.012e+04 cm3 mol-1
T=100 oC = 373.1 K
z=p*Vm/R/T = 0.9845 ≈ φ pro malou odchylku od id. plynu
B2=(z-1)*Vm = -466.4 cm3 mol-1
phi=exp(p*B2/R/T) = 0.9849
    
```

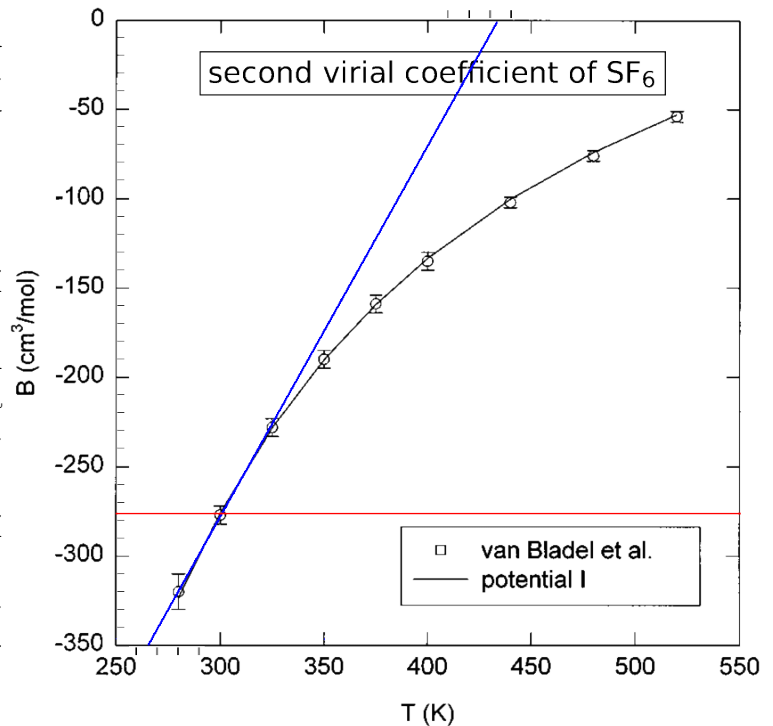
7. Škrčení

Ve velké tlakové láhvi je plyný SF_6 o tlaku 3 MPa za teploty 300 K (je těsně nad teplotou varu, takže je plyný). Atmosférický tlak je 1 bar. Otevřeme ventil.

- Jak se změní molární entalpie plynu, který prošel ventilem?
- Jaká je teplota plynu těsně po otevření ventilu?
- Jak se změní molární entalpie plynu při izotermické expanzi z tlaku 3 MPa na tlak 1 bar? (Tj. jev a) s tím, že u uniklého plynu necháme vyrovnat teploty.)

Teplné ztráty jako ohřívání/ochlazování ventilu v průběhu unikání plynu zanedbejte. Použijte viriálovou stavovou rovnici. Molární tepelná kapacita SF_6 za daných podmínek je $98 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

$$1000/1000 \text{ g} \cdot 2.6 \text{ kJ/mol} \cdot (a, b, c) - 27 \text{ K}$$



$$p_1 = 3 \text{ [MPa]} = 3 \times 10^6 \text{ Pa} \quad \text{tlak považujeme za malý}$$

$$p_2 = 1 \text{ [bar]} = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$T = 300 \text{ [K]} = 300 \text{ K}$$

$$B_2 = -277 \text{ [cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}] = -277 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$dB/dT = 2.063562 \text{ [cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}] = 2.064 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad \text{získáno fitováním}$$

$$dB/dT = 350 \text{ [cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}] / (433 \text{ [K]} - 266 \text{ [K]}) = 2.096 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad \text{graficky, viz obr.}$$

$$C_{pm} = 98 \text{ [J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}] = 98 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\mu_{JT} = (T \cdot dB/dT - B_2) / C_{pm} = 9.242 \times 10^{-6} \text{ m kg}^{-1} \text{ s}^2 \text{ K}$$

$$t_0 \text{ K} \cdot \text{MPa}^{-1} = 9.242 \text{ K MPa}^{-1}$$

$$\Delta T = (p_2 - p_1) \cdot \mu_{JT} = -26.8 \text{ K} \quad \text{b)}$$

$$\Delta H = -\Delta T \cdot C_{pm} = 2627 \text{ J mol}^{-1} \quad \text{musíme ohřát, abychom dostali } T = 300 \text{ K}$$

$$\text{Přímo ze vzorečku: } \Delta H \approx \left[V_m - T \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p \right] \Delta p, \quad V_m - T \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p = B - T dB/dT$$

$$(B_2 - T \cdot dB/dT) \cdot (p_2 - p_1) = 2627 \text{ J mol}^{-1} \quad \text{c)}$$