

Ediční středisko VŠCHT

Příklady a úlohy z fyzikální chemie I

Prof. Josef Novák, CSc.
Ing. Josef Šobr, CSc.
Ing. Michal Bureš, CSc.
Ing. Karel Řehák, CSc.
Doc. Lidmila Bartovská, CSc.

Praha 2000

Obsah

Úvod	7
Seznam symbolů	8
1 Základní veličiny, složení systému	13
1.I Vlastnosti izolovaného systému	13
1.II Definice homogenního systému	13
1.III Příprava roztoků	14
1.IV Přepočet koncentrací	15
1.V Směšování roztoků	16
Úlohy	17
Výsledky	19
2 Stavové chování plynů a kapalin	21
2.I Výpočet hmotnosti plynu ze stavové rovnice	21
2.II Stanovení molární hmotnosti metodou V. Meyera	21
2.III Přepočet koncentrací a výpočet parciálních tlaků	22
2.IV Výpočet disociačního stupně látky z hustoty v plynné fázi	23
2.V Stanovení molární hmotnosti metodou limitních hustot	24
2.VI Přepočet objemu plynu	24
2.VII Stanovení tlaku nasycených par saturační metodou	25
2.VIII Výpočet složení spalin	26
2.IX Teoretická nosnost balónu naplněného plynem	27
2.X Výpočet nejpravděpodobnější, střední a střední kvadratické rychlosti molekul	27
2.XI Výpočet C_{vm}^o podle ekvipartičního principu	28
2.XII Určení druhého viriálního koeficientu z jednoho experimentálního údaje	29
2.XIII Odhad druhého viriálního koeficientu	29
2.XIV Výpočet tlaku plynu z van der Waalovy a Redlichovy-Kwongovy rovnice	30
2.XV Výpočet objemu plynu z van der Waalovy stavové rovnice	31
2.XVI Závislost tlaku v systému na látkovém množství	32
2.XVII Výpočet tlaku směsi reálných plynů	33
2.XVIII Použití kompresibilitního diagramu při výpočtu teploty směsi re- álných plynů	34
2.XIX Aplikace koeficientu izobarické roztažnosti a izotermické stlačitel- nosti a roztažnosti	35
Úlohy	38
Výsledky	50

3 První věta termodynamiky	59
3.I Stanovení tepelné kapacity na základě kalorimetrických měření	59
3.II Výpočet $Q, \Delta H, \Delta U$ za konstantního tlaku ze závislosti tepelné kapacity na teplotě	60
3.III Závislost entalpie benzenu na teplotě od 0°C do 200°C	61
3.IV Výpočet práce při různých dějích	63
3.V Výpočet $\Delta U, \Delta H, Q, W$ při vypařování	65
3.VI Adiabatická vratná a nevratná expanze	65
3.VII Stanovení slučovací entalpie z kalorimetricky zjištěných dat	66
3.VIII Výpočet reakční entalpie na základě slučovacích entalpií látek	67
3.IX Výpočet reakční entalpie podle Hessova zákona	67
3.X Závislost reakční entalpie na teplotě	68
3.XI Závislost reakční entalpie na teplotě u reakce s fázovou přeměnou	69
3.XII Výpočet adiabatické teploty při spalování vodíku	70
3.XIII Entalpická bilance při konverzi SO_2 na SO_3	71
Úlohy	74
Výsledky	96
4 Druhá a třetí věta termodynamiky, aplikace	107
4.I Aplikace Maxwellových vztahů	107
4.II Změna entropie systému při vratném izobarickém ohřevu	108
4.III Závislost entropie ideálního plynu na teplotě a tlaku	109
4.IV Numerické určení změny entropie systému s teplotou	109
4.V Změna entropie ideálního plynu při vratné izotermické kompresi	110
4.VI Změna entropie ideálního plynu při vratném adiabatickém ději	110
4.VII Změna entropie při adiabatické expanzi ideálního plynu do vakua	111
4.VIII Tepelný stroj	112
4.IX Chladicí stroj, tepelné čerpadlo	115
4.X Změna entropie při vratných fázových přechodech	116
4.XI Změna entropie při nerovnovážném izotermickém fázovém přechodu	117
4.XII Nevratný děj v izolované soustavě s fázovým přechodem	118
4.XIII Změna entropie spojená s chemickou reakcí	119
4.XIV Entropie jako míra vratnosti děje	120
4.XV Změna Gibbsovy energie s tlakem při izotermickém ději	121
4.XVI Změna Gibbsovy energie při fázové přeměně	122
4.XVII Změna termodynamických funkcí při vratném fázovém přechodu	122
4.XVIII Změna termodynamických funkcí při smíšení ideálních plynů	123
4.XIX Entropie jako kritérium rovnováhy chemických reakcí	124
4.XX Helmholtzova a Gibbsova energie jako kritérium rovnováhy chemických reakcí	127
4.XXI Výpočet absolutní entropie ze III. věty termodynamiky	129
4.XXII Výpočet $\Delta U, \Delta H, \Delta S$ a f pomocí van der Waalovy rovnice	132
4.XXIII Výpočet tepla a práce na základě tabelovaných hodnot objemu, entalpie a entropie anebo ze stavové rovnice	133
4.XXIV Výpočet C_v, C_p a μ_{JT} pro reálný plyn	135
4.XXV Výpočet inverzní teploty za nízkého tlaku	136
4.XXVI Výpočet fugacity čisté látky různými metodami	136
4.XXVII Fugacita látky a její vztah ke stabilitě fází	137

4.XXVIII Výpočet objemu nasycené kapaliny, objemu nasycené páry a tlaku nasycených par v jednosložkovém systému ze stavové rovnice	138
Úlohy	142
Výsledky	156
5 Termodynamika roztoků	163
5.I Entalpie, entropie a Gibbsova energie ideální plyné směsi	163
5.II Entalpie a entropie ideální a reálné směsi reálných plynů	164
5.III Entalpie, entropie a Gibbsova energie směsi kapalin	165
5.IV Koeficient izotermické stlačitelnosti u ideální směsi	166
5.V Určení dodatkového objemu na základě hustoty roztoku a hustoty čistých látek	167
5.VI Výpočet směšovacího a rozpouštěcího (integrálního) tepla	167
5.VII Výpočet tepla při směšování různých roztoků	167
5.VIII Výpočet parciálního molárního objemu na základě definice	168
5.IX Stanovení parciálních molárních objemů ze závislosti objemu systému na molalitě	168
5.X Určení parciálních molárních objemů ze závislosti molárního objemu na složení	169
5.XI Určení parciálních molárních entalpií z rozpouštěcího tepla	170
5.XII Aplikace Gibbsovy-Duhemovy rovnice	171
5.XIII Výpočet fugacitních koeficientů složek plyné směsi	171
5.XIV Výpočet fugacity složky ve směsi s použitím Lewisova - Randallova pravidla	172
5.XV Výpočet chemického potenciálu, aktivity a aktivitního koeficientu ze závislosti dodatkové Gibbsovy energie na složení	173
5.XVI Výpočet středních aktivitních koeficientů elektrolytu pomocí limitního Debyeova-Hückelova zákona	174
5.XVII Iontová síla, střední aktivita, aktivitní koeficient	175
Úlohy	177
Výsledky	185
6 CHEMICKÉ ROVNOVÁHY	191
6.I Výpočet rovnovážné konstanty	191
6.II Vyjádření stupně přeměny při různém složení nástřiku	192
6.III Výpočet rovnovážného složení	196
6.IV Vyjádření rovnovážné konstanty pomocí parciálních tlaků	198
6.V Ředění reakční směsi inertním plynem	199
6.VI Reakce za stálého tlaku a za stálého objemu	200
6.VII Výpočet rovnovážné konstanty z hodnot rovnovážných koncentrací	202
6.VIII Chemická rovnováha za vysokého tlaku	203
6.IX Rovnováha v systémech obsahujících složku v tuhé fázi	204
6.X Kombinace chemických reakcí	205
6.XI Výpočet změny Gibbsovy energie mimo rovnováhu	206
6.XII Výpočet rovnovážné konstanty z tabelovaných dat	206
6.XIII Výpočet rovnovážného složení minimalizací Gibbsovy energie	208
6.XIV Výpočet slučovací Gibbsovy energie látky	209

6.XV Výpočet střední reakční enthalpie z hodnot rovnovážné konstanty při různých teplotách	211
6.XVI Výpočet změn termochemických veličin při reakci z teplotní závislosti rovnovážné konstanty	212
6.XVII Vliv tlaku na rovnovážnou konstantu	212
6.XVIII Přepočet slučovací Gibbsovy energie na kapalný stav	213
6.XIX Reakce v roztocích	215
6.XX Simultánní reakce	216
6.XXI Výpočet rovnovážné konstanty z termických dat	217
6.XXII Výpočet rozkladné teploty tuhé látky	219
6.XXIII Chemická rovnováha za adiabatických podmínek	221
6.XXIV Enthalpická bilance v soustavě s chemickou rovnováhou	224
6.XXV Reakce mezi jednosložkovými pevnými fázemi	226
6.XXVI Výpočet pH roztoků silných a slabých kyselin a zásad	229
6.XXVII Hydrolýza a pH roztoků solí silných kyselin a slabých zásad	232
6.XXVIII Hydrolýza a pH roztoků solí slabých kyselin a slabých zásad	234
6.XXIX Rozpustnost málo rozpustné soli	236
Úlohy	240
Výsledky	257
Tabulky	263
<i>Tabulka I</i> Základní fyzikální konstanty	263
<i>Tabulka II</i> Standardní atomové hmotnosti	264
<i>Tabulka III</i> Kritické veličiny látek	268
<i>Tabulka IV</i> Konstanty van der Waalovy rovnice	270
<i>Tabulka V</i> Vlastnosti kapalin při teplotě 20°C	272
<i>Tabulka VI</i> Termochemické vlastnosti látek	273
<i>Tabulka VII</i> Teploty a tepla fázových přeměn	279
<i>Tabulka VIII</i> Hodnoty $-(G^\circ - H_{298}^\circ)/T$ při různých teplotách	281
<i>Tabulka IX</i> Dekadické logaritmy rovnovážných slučovacích konstant	283
<i>Tabulka X</i> Konstanty Antoineovy rovnice	284
<i>Tabulka XI</i> Disociační konstanty kyselin a zásad ve vodě při 25°C	287
<i>Tabulka XII</i> Součiny rozpustnosti některých anorganických látek	287
Obsah a obtížnost úloh	289

Úvod

Sbírka příkladů, kterou máte před sebou, navazuje úzce na látku přednášenou na VŠCHT v základním kursu fyzikální chemie. Má sloužit jako studijní podklad pro práci na seminářích, poskytuje však i dostatek materiálu pro samostatnou domácí přípravu. Samostatnému studiu napomáhá i koncepce textu, kde v každé kapitole je požadovaná látka probrána a vysvětlena na řešených vzorových příkladech. Potom následují úlohy k procvičení a výsledky, k nimž pro usnadnění kontroly zvoleného postupu bývají většinou připojeny i některé mezivýsledky (uvedené v závorkách []) a případně i vysvětlivky. Obvykle jsou v zadání úloh uvedena všechna data, někde je však problém „zkomplikován“ tím, že potřebné údaje je nutno vyhledat v tabulkách uvedených ve skriptech jako příloha. Pozorný řešitel si jistě povšimne, že občas jsou pro danou látku v různých úlohách pro tytéž podmínky (teplota, tlak apod.) uvedeny poněkud odlišné hodnoty některých veličin. Z hlediska řešení dané úlohy je to nepodstatné, ale přesto je třeba říci, že v některých případech je to důsledek úmyslného zaokrouhlení číselného údaje, jindy je to pouze odraz historického vývoje podkladů pro tuto sbírku.

Skripta jsou členěna v souladu s přednášenou látkou do šesti kapitol. Doporučujeme posluchačům, aby jako první krok ve své přípravě na početní cvičení volili prolistování textu, přičemž základní orientaci jim umožní (jako obvykle) obsah. Velmi důležité je podrobné seznámení s označováním veličin (viz seznam symbolů) a s tabulkami v příloze, zejména s jejich řazením a uspořádáním, které není (a ani nemůže být) uniformní. (Jsou na rozdíl od tabulek v textu číslovány římskými číslicemi!)

Začátečnickům připomínáme několik známých, avšak obvykle opomíjených skutečností. Fyzikální chemie patří k předmětům, které je nutno studovat v opakovaných cyklech, vždy na vyšší úrovni. Skutečného pochopení a zvládnutí této obtížné disciplíny lze dosáhnout jen při uvážení praktických i teoretických aspektů řešené úlohy. Dostatečné osvojení teorie a potřebného matematického aparátu by mělo logicky předcházet prvním pokusům o řešení i jednoduchých problémů. Je nutným, nikoli však zcela postačujícím předpokladem úspěšného řešení příkladů. K základům cílevědomého výpočtového postupu patří totiž i vymezení problému (vytvoření správné představy o jeho podstatě) a z toho vyplývající volba adekvátních rovnic, měrové soustavy a standardních či referenčních stavů. Příčinou nezdaru prvních pokusů o řešení úloh z této sbírky může být i namátkový výběr příkladu, který je v počáteční fázi studia nad síly řešitele. Této nesnázi jsme se pokusili čelit tak, že jsme na konci knihy uvedli soubornou informaci o obtížnosti všech úloh v jednotlivých kapitolách, založenou na hodnocení náročnosti postupu podle pětistupňové škály. Každá úloha má typovou specifikaci s odkazem na další zdroj informací ve skriptech „Fyzikální chemie I“ nebo v „Breviáři z fyzikální chemie“.

Je nutno si uvědomit, že i při dodržení zmíněných zásad může selháním kalkulačky nebo pozornosti řešitele dojít k chybě. Nelze proto opomíjet prvotní ověření logické věrohodnosti výsledků, včetně jednotek. Získání správné hodnoty by nemělo být jediným a konečným cílem výpočtu. Vždy je možno obohatit vlastní poznatky např. pokusem o zjednodušení postupu nebo alternativní řešení. Poučná je i konfrontace výsledků se zkušeností, popřípadě s teoreticky očekávaným trendem teplotní, tlakové nebo koncentrační závislosti. Jen tímto způsobem lze racionálně upevňovat nabyté vědomosti a získat pohotovost v řešení i hodnocení chemicko-inženýrských problémů, jejichž teoretickým základem je právě fyzikální chemie. Doufáme, že Vám to tato skripta usnadní.

Za upozornění na faktické chyby či jiné nedostatky, které při studiu textu objevíte, předem děkujeme.

Autoři

Seznam hlavních symbolů

A	plocha, konstanta
A_o	konstanta stavové rovnice
B	parametr, druhý viriální koeficient
B_{ij}	druhý viriální koeficient čisté látky ($i = j$), smíšený druhý viriální koeficient pro $i \neq j$
B'	druhý viriální koeficient v tlakovém viriálním rozvoji
B_o	konstanta stavové rovnice
C	tepelná kapacita, třetí viriální koeficient
C'	třetí viriální koeficient v tlakovém viriálním rozvoji
C_o	konstanta stavové rovnice
C_v	tepelná kapacita za konstantního objemu
C_p	tepelná kapacita za konstantního tlaku
C_{pm}	molární tepelná kapacita za konstantního tlaku
C_{pm}^o	molární tepelná kapacita za standardního tlaku, pro plynné látky ještě ve stavu ideálního plynu
C_{vm}	molární tepelná kapacita za konstantního objemu
C_{vm}^o	molární tepelná kapacita za konstantního objemu ve stavu ideálního plynu
D, D'	čtvrtý viriální koeficient
E	energie
F	Helmholtzova energie, síla
G	Gibbsova energie
G_m	molární Gibbsova energie
G_m^o	molární Gibbsova energie za standardního tlaku, pro plynné látky ještě ve stavu ideálního plynu
G_{mi}^\bullet	molární Gibbsova energie i -té složky za teploty a tlaku systému
ΔG_r	reakční Gibbsova energie
ΔG_r^o	standardní reakční Gibbsova energie
G_m^*	molární Gibbsova energie plynné směsi, která se řídí stavovou rovnicí ideálního plynu
H	entalpie
H^o	entalpie látky za standardního tlaku, pro plynné látky ještě ve stavu ideálního plynu
H_{mi}^\bullet	molární entalpie i -té složky za teploty a tlaku systému
ΔH_r^o	standardní reakční entalpie
H_m^*	molární entalpie plynné směsi, která se řídí stavovou rovnicí ideálního plynu
H_{rozp}	rozpouštěcí entalpie
I	iontová síla, elektrický proud
K	rovnovážná konstanta
L	délka
M	molární hmotnost
N	počet molekul v systému
N_A	Avogadrova konstanta
Q	teplo vyměněné mezi systémem a okolím

R	univerzální plynová konstanta
S	entropie, plocha
S_{mi}^o	molární entropie i -té látky za standardního tlaku, pro plynné látky ještě ve stavu ideálního plynu
S_{mi}^\bullet	molární entropie i -té složky za teploty a tlaku systému
ΔS_r^o	standardní reakční entropie
S_m^*	molární entropie plynné směsi, která se řídí stavovou rovnicí ideálního plynu
T	absolutní teplota
T_B	Boyleova teplota
T_c	kritická teplota
T_c'	pseudokritická teplota
T_{inv}	inverzní teplota
T_r	redukovaná teplota
U	vnitřní energie
ΔU_r^o	standardní reakční vnitřní energie
V	objem systému
V_m	molární objem
V_{mi}^\bullet	molární objem i -té složky za teploty a tlaku systému
V_{spec}	specifický objem
V_c	molární kritický objem
V_c'	molární pseudokritický objem
V_r	redukovaný objem
V_r^{NO}	redukovaný objem definovaný v kap.2
W	práce vyměněná mezi systémem a okolím
W_{jin}	jiná práce než objemová
W_{obj}	objemová práce
W_{vyk}	práce systémem vykonaná ($= -W$)
Y	libovolná extenzivní veličina
\bar{Y}_i	parciální molární veličina i -té složky
a	parametr, konstanta stavové rovnice
a_i	aktivita i -té složky
b	konstanta stavové rovnice
c	konstanta stavové rovnice
c_i	látková koncentrace (nebo jen koncentrace) i -té složky
c_i^o	standardní koncentrace i -té složky
e	náboj elektronu
f	fugacita, síla
f_i	fugacita i -té složky
f_i^o	standardní fugacita i -té složky
f_i^\bullet	fugacita čisté i -té složky za teploty a tlaku systému
f_i^∞	fugacita i -té složky za teploty a tlaku získaná extrapolací z nekonečného zředění
(g)	plynná fáze
k	počet složek
k_B	Boltzmannova konstanta
(ℓ)	kapalná fáze

m	hmotnost, hmotnost molekuly
\underline{m}_i	molalita i -té složky
\underline{m}_i^o	standardní molalita i -té složky
n	látkové množství
n_{rel}	relativní látkové množství
p	tlak
p^\ominus	tlak nasycených par
p_c	kritický tlak
p'_c	pseudokritický tlak
p_i	parciální tlak i -té složky
p_r	redukovaný tlak
p_{rel}	relativní tlak (p/p^\ominus)
p^o	standardní tlak
p_{vn}	vnější tlak
q	elektrický náboj
r	vzdálenost molekul
(s)	tuhá fáze
t	teplota ve $^\circ\text{C}$
\underline{u}	rychlost molekul
$\overline{u^2}$	střední hodnota kvadrátu rychlosti molekul
u_x, u_y, u_z	složky rychlosti molekul ve směru souřadných os
v	rychlost
w_i	hmotnostní zlomek i -té složky
x	souřadnice bodu
x_i	molární zlomek i -té složky
y	souřadnice bodu
y_i	molární zlomek i -té složky
z	kompresibilitní faktor, souřadnice bodu
z_c	kompresibilitní faktor v kritickém bodu
z_K, z_A	nábojové číslo kationtu, aniontu
α	stupeň přeměny, nejpravděpodobnější rychlost
α_p	koeficient izobarické roztažnosti
β_T	koeficient izotermické stlačitelnosti
γ	konstanta stavové rovnice
γ_i	aktivitní koeficient i -té složky (standardní stav čistá složka za teploty a tlaku systému)
$\gamma_i^{[x]}$	aktivitní koeficient i -té složky (standardní stav nekonečné zředění na bázi molárního zlomku)
$\gamma_i^{[c]}$	aktivitní koeficient i -té složky (standardní stav nekonečné zředění na bázi molarity)
$\gamma_i^{[m]}$	aktivitní koeficient i -té složky (standardní stav nekonečné zředění na bázi molality)
$\gamma_i^{[h]}$	aktivitní koeficient i -té složky (standardní stav nekonečné zředění na bázi hmotnostních procent)
γ_{\pm}	střední aktivitní koeficient elektrolytu (standardní stav nekonečné zředění na bázi molality či látkové koncentrace)

ε	střední kinetická energie molekul
ε_o	permitivita vakua
ε_r	relativní permitivita
ϕ	relativní vlhkost
ϕ_i	objemový zlomek i -té složky
φ_i	fugacitní koeficient i -té složky
φ_i^\bullet	fugacitní koeficient čisté i -té složky za T, p systému
η	účinnost, dynamická viskozita
κ	Poissonova konstanta
ξ	rozsah reakce (reakční koordináta)
μ_{JT}	Jouleův-Thompsonův koeficient
μ_i	chemický potenciál i -té složky
μ_i^o	standardní chemický potenciál i -té složky
$\mu_{i,\pm}$	střední chemický potenciál elektrolytu
ν	stechiometrický koeficient
ρ_m	hustota (hustota látkového množství $\rho_m = n/V$)
ϱ	hustota ($\varrho = m/V$)
σ	průměr molekul
τ	čas

Horní indexy

E	dodatková veličina
(g)	plynná fáze
(ℓ)	kapalná fáze
M	směšovací veličina
(s)	tuhá fáze
\bullet	čistá složka za teploty a tlaku a ve stejné fázi jako je systém
$'$	pseudokritická veličina
o	veličina ve standardním stavu
\ominus	veličina týkající se stavu na mezi sytosti, např. p^\ominus je tlak nasycených par

Dolní indexy

c	kritická veličina
$celk$	celkový
i, j, k	složka, sčítací index
m	molární
nbt	normální bod tání
nbv	normální bod varu
poc	počáteční
r	reakční, redukovaný
$rozp$	rozpouštěcí
sl	slučovací
sp	spalný, specifický

tn	veličina odpovídající tání
tr	v trojném bodě
v	odpovídající varu
vp	odpovídající vypaření

Matematické symboly

d	neúplný diferenciál - viz oddíl 3.5.2
d	operátor diferenciálu
Δ	operátor rozdílu
∂	operátor parciální derivace
\exp	exponenciála
f	operátor funkce
\ln	přirozený logaritmus
\log	dekadický logaritmus
Σ	sumace
\mathbf{x}	vektor molárních zlomků (x_1, x_2, \dots, x_k)
\int	integrál
\implies	vede na
\doteq	přibližně

Kapitola 1

Základní veličiny, složení systému

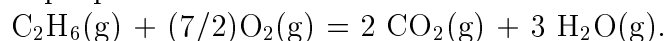
1.I Vlastnosti izolovaného systému

Které z následujících tvrzení je pravdivé?

- a) Izolovaný systém nemůže s okolím vyměňovat ani energii ani hmotu,
- b) izolovaný systém může s okolím vyměňovat teplo,
- c) v izolovaném systému nemohou probíhat žádné procesy, při nichž by docházelo k energetickým změnám,
- d) v izolovaném systému se nemění látkové množství.

Řešení: ad a) Podle definice izolovaný systém nemůže vyměňovat s okolím žádnou energii (ani teplo ani práci) a žádnou hmotu. Platí tudíž a) a neplatí b).

ad c) V izolovaném systému mohou probíhat jakékoliv vratné i nevratné procesy. Pro energetické změny doprovázející tyto děje platí, že celková změna energie je nulová. Dochází při nich tedy k přeměně jedné formy energie v druhou. V izolovaném systému může např. proběhnout reakce



V tomto případě se "chemická energie", obsažená ve výchozích látkách (ethan, kyslík), přemění v tepelnou energii. Vzniklé produkty se tedy reakčním teplem zahřejí a konečná teplota odpovídá hodnotě reakčního tepla.

ad d) V izolovaném systému platí zákon o zachování hmotnosti. Mezi systémem a okolím nesmí dojít k výměně hmoty, takže hmotnost systému zůstává za všech okolností konstantní. V izolovaných systémech připouštíme průběh jakýchkoliv dějů a tedy i chemické reakce a látkové množství, na rozdíl od hmotnosti, se tudíž uvnitř systému může měnit.

1.II Definice homogenního systému

V zemské atmosféře se mění tlak i složení vzduchu s nadmořskou výškou. Můžeme na zemskou atmosféru pohlížet jako na homogenní systém?

Řešení: Homogenní systém je definován tak, že jeho vlastnosti musí být v každém místě stejné, anebo se v systému **spojitě** měnit. Vzhledem k přítomnosti některých látek zanesených do ovzduší lidskou či přírodní činností (např. popílek, písek, sníh, kapky deště, družice ap.), musíme konstatovat, že zemská atmosféra homogenním systémem není. Při zkoumání globálních závislostí je však možno vycházet z modelové představy, že zemskou atmosféru tvoří převážně plynný obal zeměkoule, v němž působí gravitační pole. Všechny

ověřené poznatky ukazují, že vlastnosti této plynné fáze se plynule mění s výškou nad zemským povrchem. Pro další úvahy týkající se například složení nebo hustoty atmosféry můžeme tedy zmíněný model zemského ovzduší považovat za homogenní systém.

1.III Příprava roztoků

Zjistěte kolik vody a methanolu (v g) je třeba k přípravě 1000 g roztoku methanolu(2) a vody(1) při 20°C o složení: a) $x_2=0,1$, b) $w_2=0,1$, c) $\phi_2=0,1$, d) $\underline{m}_2=1$ mol/kg, e) $c_2=2$ mol/dm³ (v tomto případě předpokládejte, že při míšení látek nedochází ke změně objemu).

Data: $M_1 = 18,016$ g/mol, $M_2 = 32,042$ g/mol, $\rho_1^\bullet = 0,99821$ g/cm³, $\rho_2^\bullet = 0,79119$ g/cm³.

Řešení: ad a) Výpočet vychází ze základní bilanční úvahy

$$m_1 + m_2 = m = 1000, \quad (1.1)$$

a z definice molárního zlomku složky 2

$$x_2 = \frac{m_2/M_2}{m_2/M_2 + m_1/M_1} = 0,1, \quad (1.2)$$

kde m_1 a m_2 jsou hledané hmotnosti vody a methanolu v g. Z této soustavy rovnic dostaneme

$$\begin{aligned} m_2 &= \frac{m x_2}{x_2 + x_1(M_1/M_2)} = & (1.3) \\ &= \frac{1000 \cdot 0,1}{0,1 + 0,9(18,016/32,042)} = 165,006 \text{ g}, & m_1 = 1000 - m_2 = 834,994 \text{ g}. \end{aligned}$$

ad b) Z rovnice (1.1) a z definice hmotnostního zlomku složky 2

$$w_2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \quad (1.4)$$

dostaneme

$$m_2 = m w_2 = 100 \text{ g}, \quad m_1 = 900 \text{ g}.$$

ad c) Objemový zlomek ϕ_2 je definován vztahem

$$\phi_2 = \frac{V_2^\bullet}{V_1^\bullet + V_2^\bullet} = \frac{m_2/\rho_2^\bullet}{m_2/\rho_2^\bullet + m_1/\rho_1^\bullet}. \quad (1.5)$$

Řešením rovnic (1.1) a (1.5) získáme

$$\begin{aligned} m_2 &= \frac{m \phi_2}{\phi_2 + \phi_1(\rho_1^\bullet/\rho_2^\bullet)} = & (1.6) \\ &= \frac{1000 \cdot 0,1}{0,1 + 0,9(0,99821/0,79119)} = 80,939 \text{ g}, & m_1 = 919,061 \text{ g}. \end{aligned}$$

ad d) Molalita \underline{m}_2 je definována vztahem

$$\underline{m}_2 = \frac{n_2}{m_1/1000} = \frac{m_2/M_2}{m_1/1000}, \quad (1.7)$$

kde m_1 a m_2 jsou hmotnosti rozpouštědla a rozpuštěné látky v g a M_2 je molární hmotnost rozpuštěné látky v g/mol. Z rovnice (1.1) a (1.7) dostaneme

$$\begin{aligned} m_2 &= \frac{m \cdot \underline{m}_2}{\underline{m}_2 + m/M_2} = \\ &= \frac{1000 \cdot 1}{1 + 1000/32,042} = 31,047 \text{ g}, \quad m_1 = 968,953 \text{ g}. \end{aligned} \quad (1.8)$$

ad e) Látková koncentrace složky 2 (dříve se používalo označení molarita) je definována vztahem

$$c_2 = \frac{n_2}{V/1000} = \frac{m_2/M_2}{V/1000}, \quad (1.9)$$

kde V je v cm^3 . Tento objem určíme na základě aproximace (deklarované v zadání příkladu)¹

$$V = V_1^\bullet + V_2^\bullet = \frac{m_1}{\rho_1^\bullet} + \frac{m_2}{\rho_2^\bullet}. \quad (1.10)$$

Řešením soustavy rovnic (1.1), (1.9) a (1.10) obdržíme

$$\begin{aligned} m_2 &= \frac{m}{1 - (\rho_1^\bullet/\rho_2^\bullet) + m\rho_1^\bullet/(M_2c_2)} = \\ &= \frac{1000}{1 - (0,99821/0,79119) + 1000 \cdot 0,99821/(32,042 \cdot 2)} = 65,296 \text{ g}, \\ m_1 &= 934,704 \text{ g}. \end{aligned} \quad (1.11)$$

1.IV Přepočet složení

Roztok vody(1) a ethanolu(2) obsahuje 38 obj.% ethanolu při 20°C. Vypočtěte molární a hmotnostní zlomek, koncentraci a molalitu složky 2, tj. hodnoty x_2 , w_2 , c_2 , \underline{m}_2 .
Data : $M_1 = 18,016 \text{ g/mol}$, $M_2 = 46,069 \text{ g/mol}$, $\rho_1^\bullet = 0,99821 \text{ g/cm}^3$, $\rho_2^\bullet = 0,78928 \text{ g/cm}^3$, hustota roztoku je $\rho = 0,95 \text{ g/cm}^3$.

Řešení: Pro usnadnění dalších výpočtů nejdříve vypočteme molární objemy čistých látek

$$V_{m,1}^\bullet = \frac{M_1}{\rho_1^\bullet} = 18,047 \text{ cm}^3/\text{mol}, \quad V_{m,2}^\bullet = 58,368 \text{ cm}^3/\text{mol}.$$

Objemový zlomek je definován vztahy

$$\phi_2 = \frac{x_2 V_{m,2}^\bullet}{x_2 V_{m,2}^\bullet + x_1 V_{m,1}^\bullet} = \frac{w_2/\rho_2^\bullet}{w_2/\rho_2^\bullet + w_1/\rho_1^\bullet} \quad (1.12)$$

Pro x_2 a w_2 dostaneme

$$\begin{aligned} x_2 &= \frac{\phi_2/V_{m,2}^\bullet}{\phi_2/V_{m,2}^\bullet + \phi_1/V_{m,1}^\bullet} = \\ &= \frac{0,38/58,368}{0,38/58,368 + 0,62/18,047} = 0,1593, \end{aligned} \quad (1.13)$$

$$\begin{aligned} w_2 &= \frac{\phi_2 \rho_2^\bullet}{\phi_2 \rho_2^\bullet + \phi_1 \rho_1^\bullet} = \\ &= \frac{0,38 \cdot 0,78928}{0,38 \cdot 0,78928 + 0,62 \cdot 0,99821} = 0,3264. \end{aligned} \quad (1.14)$$

¹Pro přesný výpočet bychom měli vycházet z experimentálně určené hustoty roztoku.

V případě látkové koncentrace (nebo hustoty látkového množství dříve pak molarity) je výhodné vyjít z 1000 cm³ roztoku, který podle uvedené hustoty má hmotnost 950 g. Z hodnoty hmotnostního zlomku vyplývá, že v roztoku je 32,64 hmotn.% ethanolu, tj. 310,08 g ethanolu, což odpovídá 6,731 mol ethanolu. Roztok má tedy koncentraci 6,731 mol/dm³ (neboli, jak se dosud často říká je 6,731 molární). Stejný výsledek bychom dostali i ze vztahu

$$\begin{aligned} c_2 &= \frac{1000 \rho \phi_2 \varrho_2^\bullet / M_2}{\phi_1 \varrho_1^\bullet + \phi_2 \varrho_2^\bullet} = \\ &= \frac{1000 \cdot 0,95 \cdot 0,38 \cdot 0,78925 / 46,069}{0,38 \cdot 0,78928 + 0,62 \cdot 0,99821} = 6,731 \text{ mol/dm}^3. \end{aligned} \quad (1.15)$$

I v případě molality může výpočet vycházet z 1000 cm³ roztoku resp. z jeho hmotnosti 950 g (z toho je, jak už bylo vypočteno, 310,08 g ethanolu a 639,92 g vody). Molalita je potom rovna

$$\underline{m}_2 = \frac{m_2}{M_2} \frac{1000}{m_1} = \frac{310,08 \cdot 1000}{46,069 \cdot 639,92} = 10,518 \text{ mol/kg(H}_2\text{O)}.$$

Stejný výsledek získáme i ze vztahu

$$\begin{aligned} \underline{m}_2 &= \frac{1000 \phi_2 V_{m,1}^\bullet}{M_1 \phi_1 V_{m,2}^\bullet} = \\ &= \frac{1000 \cdot 0,38 \cdot 18,047}{18,016 \cdot 0,62 \cdot 58,368} = 10,518 \text{ mol/kg}. \end{aligned} \quad (1.16)$$

1.V Směšování roztoků

Máme připravit 10 mol roztoku o složení 40 mol.% benzenu(1), 45 mol.% methanolu(2) a zbytek toluenu(3). K dispozici však nejsou čisté látky, jen směsi A a B. Směs označená A obsahuje 80 mol.% benzenu a 20 mol.% toluenu. Směs B obsahuje methanol a toluen. Jaké složení musí mít směs B, aby mohl být úkol splněn.

Řešení: Vycházíme z celkové bilance látkového množství a látkové bilance prvních dvou složek, tj.

$$\begin{aligned} n_A + n_B &= n = 10 \text{ mol} \\ n_A x_{1A} + n_B x_{1B} &= n_1 = n x_{1,kon} = 10 \cdot 0,40 = 4 \text{ mol} \\ n_A x_{2A} + n_B x_{2B} &= n_2 = n x_{2,kon} = 10 \cdot 0,45 = 4,5 \text{ mol}, \end{aligned} \quad (1.17)$$

kde x_{1A} představuje molární zlomek první složky ve směsi A apod. Přitom platí $x_{1A} = 0,8$, $x_{2A} = 0$, $x_{3A} = 0,2$, $x_{1B} = 0$, $x_{2B} = x$, $x_{3B} = 1 - x$. Řešením soustavy uvedených rovnic dostaneme $n_A = n_B = 5 \text{ mol}$, $x_{2B} = 0,7$. Směs B musí obsahovat 70 mol.% methanolu.

Úlohy:

1. Termodynamické systémy mohou být uzavřené, izolované, otevřené ap. Nevyměňují-li systém s okolím hmotu, může jít o systém:
a) izolovaný, b) uzavřený, c) otevřený;
musí jít však o systém: e) uzavřený, f) izolovaný.
Označte správnou odpověď.
2. Uzavřený systém je systém, který: a) nemůže měnit svůj objem, b) nemůže s okolím vyměňovat ani hmotu ani energii, c) může s okolím vyměňovat jen teplo, d) může s okolím vyměňovat teplo i práci, e) může s okolím vyměňovat jen hmotu.
Která z uvedených alternativ je správná?
3. Jeden joule je energie, která je rovna: a) $1 \text{ Watt} \times 1 \text{ s}$, b) $1 \text{ kPa} \times 1 \text{ dm}^3$,
c) $1 \text{ kPa} \times 1 \text{ cm}^3$, d) $\approx 0,2389 \text{ cal}$.
Platí některá z těchto variant?
4. Teplota $273,16 \text{ K}$ udává: a) bod tání ledu za tlaku 101325 Pa , b) teplotu trojného bodu vody, c) základní bod teplotní stupnice, který odpovídá rovnovážnému stavu kapalně, plynně a tuhé fáze u vody, d) teplotu tuhnutí kapalně vody za tlaku $611,6 \text{ Pa}$.
Označte správnou alternativu.
5. Složení systému, tj. vzájemné zastoupení jednotlivých složek v systému lze vyjádřit pomocí extenzivních nebo intenzivních veličin. Do intenzivních veličin patří: a) molární zlomek, b) molalita, tj. látkové množství připadající na 1 kg rozpouštědla, c) látková množství, d) objemový zlomek. Posuďte uvedené alternativy a zdůvodněte svůj názor.
6. Složení binárního systému je vyjádřeno pomocí veličiny X_1 , která je definována vztahem $X_1 = \frac{m_1/M_1}{n_1+n_2}$, kde n_i udává ($i = 1,2$) látkové množství i -té složky, m_1 a M_1 hmotnost a molární hmotnost prvé složky. Veličina X_1 je totožná s: a) molalitou, b) látkovou koncentrací (molaritou), c) molárním zlomkem. d) Žádná uvedená alternativa neodpovídá definici. Označte správnou odpověď.
7. Molární zlomek prvé složky v binární směsi lze zapsat vztahem $x_1 = \frac{1000}{1000 + \alpha_1 M_1}$, kde M_1 značí molární hmotnost rozpouštědla v g/mol . Symbol α_1 potom značí: a) látkovou koncentraci (molaritu), b) molalitu, c) látkové množství v 1000 cm^3 rozpouštědla. d) Žádná uvedená varianta není správná. Kterou variantu považujete za správnou?
8. Z běžných jednotek používaných pro určení složení mají některé tu nevýhodu, že závisí na teplotě. Specifikujte je!
9. K 1 kg vody byl přidán 1 mol sacharosu ($M=342 \text{ g/mol}$). Určete molární zlomek sacharosu a její molalitu.
10. V 1 kg vody byl rozpuštěn 1 mol chloridu sodného. Hustota vzniklého roztoku je $\rho = 1,05 \text{ g/cm}^3$. Vypočtete: a) molalitu NaCl , b) látkovou koncentraci NaCl , c) látkovou koncentraci (molaritu) vody, d) molární zlomek NaCl v roztoku. $M_{\text{NaCl}} = 58,5 \text{ g/mol}$.
11. Při teplotě 20°C má $10 \text{ hm.}\%$ vodný roztok methanolu hustotu $0,9815 \text{ g/cm}^3$. Vypočtete molalitu a látkovou koncentraci methanolu. Molární hmotnost methanolu je $32,04 \text{ g/mol}$ a vody $18,016 \text{ g/mol}$.

12. Co musí u binárního systému platit, aby hmotnostní a molární zlomky složek byly stejné. Uveďte příklad takového systému.
13. Bylo smícháno 250 g vody a 11,5 g ethanolu. Hustota roztoku byla $0,9920 \text{ g/cm}^3$. Určete látkovou koncentraci, molalitu, hmotnostní a molární zlomek ethanolu v roztoku. Molární hmotnost ethanolu je $M = 46,069 \text{ g/mol}$ a vody $18,016 \text{ g/mol}$.
14. Kolik musíme odvážit vody (v g), abychom po smíchání se 100 g ethanolu získali roztok, který bude obsahovat: a) 25 hm.% ethanolu, b) 25 mol.% ethanolu, c) 38 obj.% ethanolu. Data: $\rho_{H_2O}^{\bullet}(20^{\circ}\text{C}) = 0,9982 \text{ g cm}^{-3}$, $\rho_{C_2H_5OH}^{\bullet}(20^{\circ}\text{C}) = 0,7893 \text{ g cm}^{-3}$, $M_{H_2O} = 18,016 \text{ g/mol}$, $M_{C_2H_5OH} = 46,069 \text{ g/mol}$.
15. S pomocí analytických vah máme připravit 100 g roztoku methanolu(1) a benzenu(2). Kolik methanolu a benzenu musíme navážít, aby roztok měl: a) 30 hm.% methanolu, b) 30 mol.% methanolu, c) 30 obj.% methanolu, d) molalitu methanolu $m_1 = 2 \text{ mol/kg}$. Data: $M_1 = 32,042 \text{ g/mol}$, $M_2 = 78,114 \text{ g/mol}$, $\rho_1^{\bullet} = 0,7912 \text{ g/cm}^3$, $\rho_2^{\bullet} = 0,8789 \text{ g/cm}^3$.
16. Kolik musíme odměřit ethanolu (v cm^3), abychom po smíchání se 100 cm^3 vody získali roztok, který bude obsahovat: a) 38 obj.% ethanolu, b) 38 hm.% ethanolu, c) 38 mol.% ethanolu. Data jsou uvedena v př. 14.
17. S pomocí odměrného válce máme připravit přibližně 1000 cm^3 roztoku methanolu(1) a benzenu(2). Tento roztok má mít: a) 30 obj.% methanolu, b) 30 hm.% methanolu, c) 30 mol.% methanolu, d) látkovou koncentraci methanolu $c_1 = 2 \text{ mol/dm}^3$. Data: $M_1 = 32,042 \text{ g/mol}$, $M_2 = 78,114 \text{ g/mol}$, $\rho_1^{\bullet} = 0,7912 \text{ g/cm}^3$, $\rho_2^{\bullet} = 0,8789 \text{ g/cm}^3$.
18. Kolik musíme navážít vody(1), methanolu(2) a ethanolu(3), abychom připravili 1000 g směsi obsahující 10 mol.% methanolu a 20 mol.% ethanolu. Molární hmotnosti (v g/mol): $M_1 = 18,016$, $M_2 = 32,042$, $M_3 = 46,069$.
19. Systém tetrahydrofuran(1) + voda(2) má dolní kritickou rozpouštěcí teplotu $71,8^{\circ}\text{C}$. Směs odpovídající tomuto kritickému bodu obsahuje 53,5 hm.% tetrahydrofuranu. Určete složení směsi v molárních procentech. $M_1 = 72,108 \text{ g/mol}$.
20. Roztok methanolu ve vodě obsahuje 40 hm.% methanolu. Určete molární zlomek vody a molalitu methanolu.
21. Smícháme-li 303 cm^3 vody a 97 cm^3 methanolu při teplotě 20°C , dostaneme roztok, jehož hustota je $0,9670 \text{ g cm}^{-3}$. Hustota vody a methanolu při této teplotě je $0,9980$ a $0,7920 \text{ g cm}^{-3}$. Určete objemový, molární, hmotnostní zlomek methanolu a jeho látkovou koncentraci a molalitu.
22. Obsah ethanolu v pivu se vyjadřuje v objemových procentech. Má-li pivo 5 obj.% ethanolu, určete obsah $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ v hmotnostních procentech. Počítejte s hustotou ethanolu $0,789 \text{ g cm}^{-3}$ a $1,000 \text{ g cm}^{-3}$ u vody. Určete rovněž kolik molů ethanolu obsahuje 1 dm^3 piva.
23. Binární směs, jejíž složení určuje objemový zlomek $\phi_1=0,4$ má objem $V_m=80 \text{ cm}^3/\text{mol}$ a dodatkový objem $V^E=-2 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Molární objem čisté první složky za uvažovaných podmínek je $V_1^{\bullet}=50 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Určete molární objem druhé složky.

24. Binární směs, která obsahuje 40 obj.% složky 1, má molární objem $V_m=80 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Molární objem čisté složky 1 je $V_1^\bullet=50 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Určete molární objem druhé složky a specifikujte použitou aproximaci.
25. Při 20°C byla připravena směs ethanolu(2) a vody(1), která obsahovala 40 obj.% ethanolu. Určete molární zlomek ethanolu v této směsi. Vypočtete jaký molární zlomek ethanolu má směs, obsahující rovněž 40 obj.% ethanolu, připravená při teplotě 70°C .
Data: molární objemy čistých složek:
 20°C : $V_{m1}^\bullet = 18,047 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $V_{m2}^\bullet = 58,368 \text{ cm}^3/\text{mol}$;
 70°C : $V_{m1}^\bullet = 18,469 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $V_{m2}^\bullet = 61,881 \text{ cm}^3/\text{mol}$,
molární hmotnosti: $M_1 = 18,016 \text{ g/mol}$, $M_2 = 46,069 \text{ g/mol}$.
26. Byla připravena směs ethanolu(2) a vody(1) o teplotě 20°C , která obsahovala 38 obj.% ethanolu. Určete u této směsi objemový zlomek ethanolu, který by odpovídal přípravě za teploty 70°C . Data: molární objemy čistých složek při
 20°C : $V_{m1}^\bullet = 18,047 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $V_{m2}^\bullet = 58,368 \text{ cm}^3/\text{mol}$;
 70°C : $V_{m1}^\bullet = 18,469 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $V_{m2}^\bullet = 61,881 \text{ cm}^3/\text{mol}$,
molární hmotnosti složek: $M_1 = 18,016 \text{ g/mol}$, $M_2 = 46,069 \text{ g/mol}$.
27. Tuzemský rum obsahuje 38 obj.% ethanolu. Vypočtete molární a hmotnostní zlomek ethanolu v této směsi. Předpokládejte, že rum obsahuje pouze ethanol a vodu.
Data (pro 20°C): $\rho_{\text{ethanol}}^\bullet \approx 0,8 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{\text{voda}}^\bullet = 1,0 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{\text{rum}} = 0,95 \text{ g/cm}^3$.
28. 1 kg roztoku kyseliny sírové, který obsahuje 10 hm.% H_2SO_4 byl smíchán se 4 kg roztoku obsahujícího 90 hm.% H_2SO_4 . Určete obsah H_2SO_4 v této směsi v molárních a hmotnostních procentech. Molární hmotnosti vody a kyseliny sírové jsou 18,016 a 98,079 g/mol.
29. Máte zvýšit koncentraci 18,3 hm.% roztoku kyseliny sírové na 76,6 hm.% kyseliny sírové přidáním olea, obsahujícího 41,2 hm.% volného oxidu sírového. Vypočtete spotřebu olea na přípravu 10 kg koncentrovanější kyseliny.

Výsledky:

1. a), b), e).
2. d).
3. a), b), d).
4. b), c), d).
5. a), b), d).
6. c).
7. b).
8. Objemový zlomek, molarita, relativní vlhkost.

9. $\underline{m} = 1 \text{ mol/kg}$, $x_{sach} = 0,0177$.
10. a) $\underline{m}_{NaCl} = 1 \text{ mol/kg}$,
 b) [$m = 1058,5 \text{ g}$, $V = 1008,1 \text{ cm}^3$], $c_{NaCl} = 0,99197 \text{ mol/dm}^3$,
 c) [$n_{H_2O} = 55,50 \text{ mol}$], $c_{H_2O} = 55,05 \text{ mol/dm}^3$,
 d) $x_{NaCl} = 0,017697$.
11. $\underline{m}_M = 3,4679 \text{ mol/kg}$, $c_M = 3,0633 \text{ mol/dm}^3$.
12. $M_1 = M_2$, butan+isobutan, N_2+CO ap.
13. $w_E = 0,04398$, $x_E = 0,01767$, $c_E = 0,9484 \text{ mol/dm}^3$, $\underline{m}_E = 0,9985 \text{ mol/kg}$.
14. a) $m_{H_2O} = 300 \text{ g}$, b) $m_{H_2O} = 117,32 \text{ g}$, c) $m_{H_2O} = 206,34 \text{ g}$.
15. a) $m_1=30 \text{ g}$, $m_2=70 \text{ g}$,
 b) $m_1=14,951 \text{ g}$, $m_2=85,049 \text{ g}$,
 c) $m_1=27,840 \text{ g}$, $m_2=72,160 \text{ g}$,
 d) $m_1=6,0224 \text{ g}$, $m_2=93,9776 \text{ g}$.
16. a) $V_{et} = 61,29 \text{ cm}^3$, b) $V_{et} = 77,51 \text{ cm}^3$, c) $V_{et} = 198,57 \text{ cm}^3$.
17. a) $V_1 = 300 \text{ cm}^3$, $V_2 = 700 \text{ cm}^3$. Výsledný objem bude poněkud větší, protože při mísení methanolu a benzenu dochází k zvětšování objemu.
 b) $V_1 = 322,5 \text{ cm}^3$, $V_2 = 677,5 \text{ cm}^3$. Roztoku bude o něco více.
 c) $V_1 = 163,4 \text{ cm}^3$, $V_2 = 836,6 \text{ cm}^3$. Roztoku bude o něco více.
 d) 2 mol methanolu, tj. 64,084 g resp. 80,99 cm^3 methanolu se v odměrném válci doplní benzenem na 1000 cm^3 .
18. $m_1 = 503,86 \text{ g}$, $m_2 = 128,02 \text{ g}$, $m_3 = 368,12 \text{ g}$.
19. $x_1 = 22,33 \text{ mol.}\%$.
20. $x_{voda} = 0,7271$, $\underline{m}_{methanol} = 20,83 \text{ mol/kg}$.
21. $\phi_{met} = 0,2425$, $x_{met} = 0,1250$, $w_{met} = 0,2025$,
 $c_{met} = 6,112 \text{ mol dm}^{-3}$, $\underline{m}_{met} = 7,926 \text{ mol/kg}$.
22. 3,98 hm.%, v 1 dm^3 je 0,857 mol ethanolu.
23. $x_1 = 0,656$, $x_2 = 0,344$, $V_2^\bullet = 143,0 \text{ cm}^3/\text{mol}$.
24. $x_1 = 0,64$, $x_2 = 0,36$, $V_2^\bullet = 133,33 \text{ cm}^3/\text{mol}$.
 Aproximace: dodatkový objem $V^E=0$.
25. 20°C : $x_2 = 0,1709$, 70°C : $x_2 = 0,1659$.
26. [20°C : 62 cm^3 vody + 38 cm^3 ethanolu. Při 70°C by tyto čisté látky měly objemy:
 $V_1 = 63,45 \text{ cm}^3$, $V_2 = 40,287 \text{ cm}^3$, tj.] $\phi_2 = 0,3884$.
27. $x_{et} = 0,161$, $w_{et} = 0,329$.
28. $w_{kys,kon} = 0,74$, $x_{kys,kon} = 0,3433$.
29. Je nutno vzít 6,409 kg olea.

Kapitola 2

Stavové chování plynů a kapalin

2.I Výpočet hmotnosti plynu ze stavové rovnice

Jaká je hmotnost dusíku v tlakové láhvi o objemu $V = 50 \text{ dm}^3$, je-li v ní při teplotě $t = 20^\circ\text{C}$ tlak dusíku $p = 15 \text{ MPa}$?

Řešení: Ze stavové rovnice ideálního plynu

$$pV = nRT = \frac{m}{M}RT, \quad (2.1)$$

kde $n = m/M$ je látkové množství, m hmotnost plynu a M jeho molární hmotnost, $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ plynová konstanta a $T = t + 273,15 \text{ K}$ absolutní teplota, dostaneme

$$m = \frac{pVM}{RT} = \frac{15 \cdot 50 \cdot 10^3 \cdot 0,02801}{8,3144 \cdot 293,15} = 8,619 \text{ kg}$$

Poznámka:

1. $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} = 8,314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 8,314 \text{ kPa} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 8,314 \text{ MPa} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

2. Předvedené řešení je poněkud netypickým použitím stavové rovnice ideálního plynu, protože tlak je již poměrně vysoký. V takovém případě obvykle slouží stavová rovnice ideálního plynu jen k získání přibližného odhadu. Teplota dusíku je však relativně vysoká (vzhledem k teplotě kritické) a proto chyba při tomto výpočtu činí pouze 2,4%.

2.II Stanovení molární hmotnosti metodou V. Meyera

Molární hmotnost těkavých látek v kapalném nebo tuhém stavu lze určovat Meyerovou metodou. Při jednom z pokusů bylo naváženo 0,1158 g vzorku a objem vytlačeného vzduchu měřený při 20°C za tlaku 101,15 kPa byl $25,2 \text{ cm}^3$. Tlak nasycených par vody je při této teplotě 2,30 kPa, vzduch je však vodní parou nasycen pouze z 50%. Elementární analýzou bylo zjištěno, že vzorek obsahuje 85,7 hmotn. % uhlíku a 14,3 hmotn. % vodíku. Vypočítejte molární hmotnost a sumární vzorec dané látky.

Řešení: Při Meyerově metodě stanovení molární hmotnosti látek, které jsou za normální teploty kapalné, se měří objem vzduchu, který vytlačí páry dané látky ze skleněné baňky umístěné v peci. Objem vytlačeného vzduchu se určuje v plynoměrné byretě.

Tlak suchého vzduchu p_{vzd} v byretě je

$$p_{vzd} = p_{atm} - p_{voda} = 101,15 - 0,5 \cdot 2,3 = 100 \text{ kPa.}$$

Z rovnice (2.1) dostaneme

$$M = \frac{mRT}{pV} = \frac{0,1158 \cdot 8,314 \cdot 293,15}{100 \cdot 0,0252} = 112,0 \text{ g/mol.}$$

Určení sumárního vzorce látky provedeme touto úvahou: Pokud by se látka skládala pouze z uhlíku, obsahovala by $112/12 = 9,333$ mol C. Poněvadž obsahuje jen 85,7 hmotn. %, je látkové množství uhlíku $9,333(85,7/100) = 7,99$ mol. Podobně pro vodík $(112/1)(14,3/100) = 16,02$ mol H. Sumární vzorec látky je C_8H_{16} (může jít např. o cyklooktan, nebo některý z izomerů okteny).

2.III Přepočítání koncentrací a výpočet parciálních tlaků

V tlakové láhvi o objemu 10 dm^3 je při teplotě 35°C plynná směs, obsahující 5 g H_2 , 100 g N_2 a 200 g CO_2 . Určete: a) hmotnostní zlomky w_i všech složek, b) molární zlomky x_i všech složek, c) celkový tlak v láhvi a parciální tlaky p_i složek, d) měrnou hustotu ρ a látkovou hustotu směsi ρ_m , e) molární objem směsi V_m . Předpokládejte, že uvedený systém je ideální směsí ideálních plynů.

Řešení:

a) V tab.2.1 jsou uvedeny molární hmotnosti, vypočítaná látková množství složek a některé výsledky. Celková hmotnost systému je 305 g . Dosazením do rovn. (1.4) určíme hmotnostní zlomky, např. pro vodík získáme

$$w_{H_2} = \frac{m_{H_2}}{\sum m_i} = \frac{5}{305} = 0,0164.$$

Tabulka 2.1: Mezivýsledky výpočtu

Látka	$M_i / (\text{g/mol})$	m_i / g	n_i / mol	w_i	x_i	p_i / kPa
H_2	2,016	5	2,480	0,0164	0,2342	635,4
N_2	28,014	100	3,569	0,3279	0,3369	914,4
CO_2	44,010	200	4,544	0,6557	0,4289	1164,1
Σ		305	10,594	1,0000	1,0000	2713,9

b) Analogicky z rovnice (1.2) získáme molární zlomky jednotlivých složek, např.

$$x_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{\sum n_i} = \frac{2,480}{10,594} = 0,2342.$$

c) Parciální tlaky určíme podle stavové rovnice ideálního plynu, tj.

$$p_i = px_i = n_i \frac{RT}{V}. \quad (2.2)$$

Například pro vodík získáme

$$p_{H_2} = n_{H_2} \frac{RT}{V} = 2,480 \frac{8,314 \cdot 308,15}{10} = 635,4 \text{ kPa.}$$

Celkový tlak je dán součtem parciálních tlaků a je roven 2713,9 kPa.

d) Měrnou hustotu a hustotu látkového množství určíme podle definičních rovnic, tj.

$$\varrho = \frac{m}{V}, \quad (2.3)$$

$$\rho_m = \frac{n}{V}, \quad (2.4)$$

kteřé v případě stavové rovnice ideálního plynu přecházejí na tvar

$$\varrho = \frac{pM}{RT}, \quad (2.5)$$

$$\rho_m = \frac{1}{V_m} = \frac{p}{RT}. \quad (2.6)$$

Po dosazení do (2.3) a (2.4) získáme

$$\varrho = \frac{m}{V} = \frac{305}{10} = 30,5 \text{ g/dm}^3, \quad \rho_m = \frac{n}{V} = \frac{10,594}{10} = 1,0594 \text{ mol/dm}^3.$$

e) Molární objem je podle definice roven

$$V_m = \frac{V}{n} = \frac{1}{\rho_m} = \frac{10}{10,594} = 0,9443 \text{ dm}^3/\text{mol}.$$

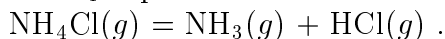
2.IV Výpočet disociačního stupně látky z hustoty v plynné fázi

Páry NH_4Cl vykazují při teplotě 600 K a tlaku 25 kPa hustotu $\varrho = 0,137 \text{ g/dm}^3$. Porovnejte tento experimentální údaj s hodnotou plynoucí ze stavové rovnice ideálního plynu. Určete rovněž jaká část NH_4Cl se rozložila na $\text{NH}_3(\text{g})$ a $\text{HCl}(\text{g})$?

Řešení: Z rovnice (2.5) dostaneme hustotu ($M_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 53,47 \text{ g/mol}$)

$$\varrho = \frac{pM}{RT} = \frac{25 \cdot 53,47}{8,314 \cdot 600} = 0,268 \text{ g/dm}^3.$$

Přestože stavová rovnice (2.1) je rovnicí limitní, tj. platí přesně jen za nízkých tlaků, liší se vypočítaná hodnota natolik od naměřené, že odchylka nemůže být vyvolána pouze neplatností stavové rovnice ideálního plynu. I z jiných pozorování je totiž zřejmé, že dochází k rozkladu NH_4Cl podle rovnice:



Použijeme-li disociačního stupně α , který je definován relací

$$\alpha = \frac{\text{zreagované látkové množství}}{\text{počáteční látkové množství}}, \quad (2.7)$$

je celkové látkové množství dáno vztahem

$$n = n_{\text{NH}_4\text{Cl}} + n_{\text{NH}_3} + n_{\text{HCl}} = n_o(1 - \alpha) + \alpha n_o + \alpha n_o = n_o(1 + \alpha)$$

kde n_o je počáteční látkové množství NH_4Cl (pro $V = 1 \text{ dm}^3$ platí $n_o = \rho_o/M_{\text{NH}_4\text{Cl}}$, kde ρ_o je naměřená hustota). Dosazením do vztahu (2.1)

$$pV = nRT = n_o(1 + \alpha)RT$$

získáme

$$\alpha = \frac{pM_{\text{NH}_4\text{Cl}}}{\rho_o RT} - 1 = \frac{25 \cdot 53,47}{0,137 \cdot 8,314 \cdot 600} - 1 = 0,9559$$

Za uvedených podmínek je NH_4Cl rozložen z 95,6 %.

2.V Stanovení molární hmotnosti metodou limitních hustot

V literatuře jsou uvedeny následující hodnoty měrného objemu par methanolu v závislosti na tlaku platné pro teplotu 100°C .

p/kPa	50	100	150
$V_{sp}/\text{cm}^3/\text{g}$	1,912	0,9435	0,6203

Na základě těchto údajů vypočítejte zdánlivou M_{zd} a skutečnou molární hmotnost methanolu.

Řešení: Zdánlivou molární hmotnost určíme ze stavové rovnice ideálního plynu

$$M_{zd} = \frac{mRT}{pV} = \frac{RT}{pV_{spec}}$$

Pro $p = 50 \text{ kPa}$ získáme

$$M_{zd}(50) = \frac{8,3144 \cdot 373,15}{50 \cdot 1,912} = 32,45 \text{ g/mol.}$$

Pro $p = 100 \text{ kPa}$ dostaneme $M_{zd} = 32,88$ a pro $p = 150 \text{ kPa}$ $M_{zd} = 33,34 \text{ g/mol}$. Skutečnou hodnotu molární hmotnosti určíme ze vztahu

$$M = \lim_{p \rightarrow 0} M_{zd}$$

např. grafickou metodou. Ze závislosti M_{zd} na p uvedené na obr.2.1 získáme tímto způsobem hodnotu $M = 32,05 \text{ g/mol}$.

2.VI Přepočet objemu plynu

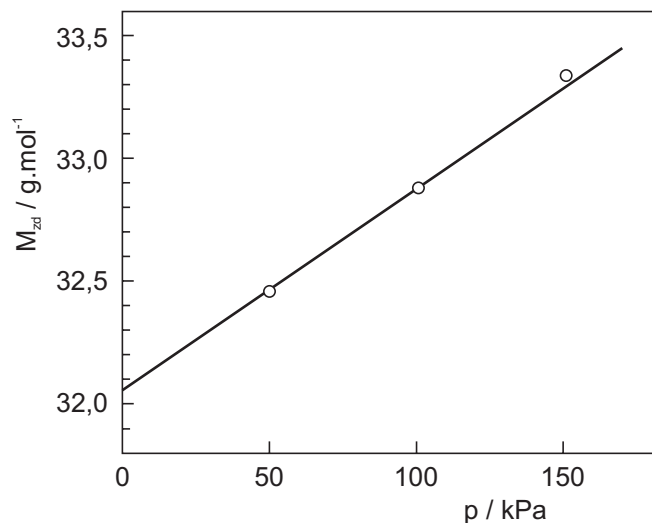
V plynárenství se přepravovaný objem plynu udává v tzv. normálních metrech kubických (Nm^3). Tato jednotka (v soustavě SI nepřípustná) představuje objem v m^3 , který by plyn zaujal při teplotě 0°C a tlaku $101,325 \text{ kPa}$. Jaký objem zaujímá 1 Nm^3 zemního plynu při teplotě $t_2 = 30^\circ\text{C}$ a tlaku $p_2 = 5 \text{ MPa}$?

Řešení: Z rovnice (2.1) plyne pro konstantní látkové množství plynu

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2},$$

odkud

$$V_2 = \frac{V_1 p_1 T_2}{p_2 T_1} = \frac{1 \cdot 0,10132 \cdot 303,15}{5 \cdot 273,15} = 0,02248 \text{ m}^3.$$

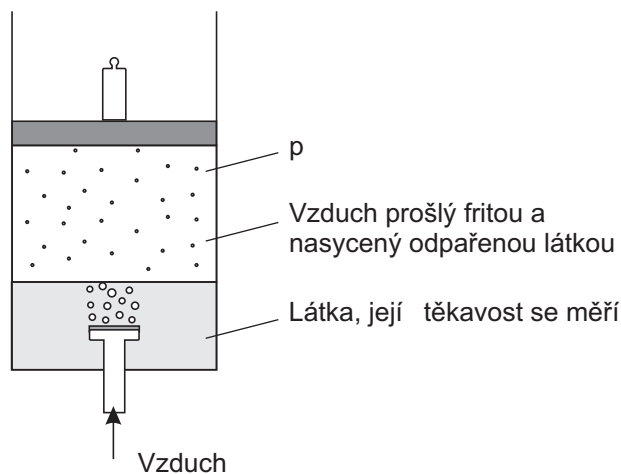


Obrázek 2.1: Stanovení molárních hmotností metodou limitních hustot

2.VII Stanovení tlaku nasycených par saturační metodou

Tlak nasycených par naftalenu byl stanovoven saturační metodou a při pokusu prováděném při 50°C byly zjištěny tyto údaje: atmosférický tlak odečtený na rtuťovém manometru byl $p_{atm} = 740$ Torr, úbytek naftalenu v saturační nádobce činil $m = 0,2$ g, objem vzduchu před vstupem do saturátoru při 20°C byl $V = 35,6$ dm³ (760 Torr = 101325 Pa).

Řešení:



Obrázek 2.2: Určení tlaku nasycených par saturační metodou

Princip saturační metody spočívá v tom (obr.2.2), že látkou, jejíž tlak nasycených par měříme, prochází (u kapalných látek přes fritu) vzduch, který se nasatí parami této látky. Tlak nasycených par p^\ominus je v rovnováze roven parciálnímu tlaku dané látky v plynné fázi, tj.

$$p_i^\ominus = p x_i . \quad (2.8)$$

K výpočtu potřebujeme znát molární zlomek naftalenu v plynné fázi, který určíme na základě látkového množství vzduchu a naftalenu:

$$n_{\text{naftalen}} = \frac{m}{M} = \frac{0,2}{128,17} = 1,560 \cdot 10^{-3} \text{ mol},$$

$$n_{\text{vzduch}} = p \frac{V}{RT} = \frac{740}{7,5006} \frac{35,6}{8,314 \cdot 293,15} = 1,441 \text{ mol},$$

kde 7,5006 je koeficient pro přepočítání tlaku udaného v torrech na hodnotu v kPa. Z rovnovážné podmínky (2.8) dostaneme

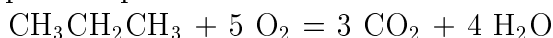
$$p_{\text{naftalen}}^{\circ} = p x_{\text{naftalen}} = \frac{740}{7,5006} \frac{1,560 \cdot 10^{-3}}{(1,441 + 1,560 \cdot 10^{-3})} = 0,1067 \text{ kPa}.$$

2.VIII Výpočet složení spalin

Propan je spalován dvojnásobným množstvím vzduchu než odpovídá stechiometrii reakce. Za předpokladu, že veškerý propan shoří na oxid uhličitý a vodu, vypočítejte parciální tlak jednotlivých složek ve spalinách, je-li celkový tlak 101,3 kPa. Jaké budou parciální tlaky složek tehdy, jestliže veškerá voda zkonduzuje? Pro jednoduchost předpokládejte, že vzduch se skládá z 80 mol. % dusíku a 20 mol. % kyslíku. Reaktanty i produkty v plynné fázi se řídí stavovou rovnicí ideálního plynu.

Řešení:

Spalování propanu probíhá podle rovnice



Při spalování dvojnásobným množstvím vzduchu než odpovídá stechiometrii reakce připadá na 1 mol propanu 10 mol kyslíku a odpovídající množství dusíku, tj. $10(80/20) = 40$ mol. Látkovou bilanci nejlépe zachycuje následující tabulka:

Látka	Počátek reakce	Konec reakce
propan	1 mol	0
kyslík	10 mol	5 mol
dusík	40 mol	40 mol
oxid uhličitý	0	3 mol
voda	0	4 mol
Σ	51 mol	52 mol

Pro výpočet parciálních tlaků je nutno určit molární zlomky jednotlivých složek ve spalinách:

$$x_{\text{CO}_2} = \frac{3}{52} = 0,0577, \quad x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{4}{52} = 0,0769,$$

$$x_{\text{O}_2} = \frac{5}{52} = 0,0962, \quad x_{\text{N}_2} = \frac{40}{52} = 0,7692.$$

Pro parciální tlak platí rovnice (2.2), takže

$$p_{\text{CO}_2} = p x_{\text{CO}_2} = 101,3 \cdot 0,0577 = 5,845 \text{ kPa},$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = 7,790 \text{ kPa}, \quad p_{\text{O}_2} = 9,745 \text{ kPa}, \quad p_{\text{N}_2} = 77,92 \text{ kPa}.$$

Zkondenzuje-li voda, podílí se na celkovém tlaku spalin pouze zbylé tři složky ($\sum n_i = n_{CO_2} + n_{O_2} + n_{N_2} = 3 + 5 + 40 = 48$) a parciální tlaky budou mít tyto hodnoty:

$$p_{CO_2} = px_{CO_2} = 101,3 \frac{3}{48} = 6,331 \text{ kPa},$$

$$p_{O_2} = 10,552 \text{ kPa}, \quad p_{N_2} = 84,417 \text{ kPa}.$$

2.IX Teoretická nosnost balónu naplněného plynem

Nafukovací balónek byl naplněn vodíkem na objem 5 dm^3 při tlaku $101,3 \text{ kPa}$ a 25°C . Jakou zátěž můžeme k balónku připojit, aby se právě vznášel, jestliže hustota okolního vzduchu je $\rho = 1,22 \text{ kg/m}^3$? Vlastní hmotnost balónku zanedbejte. Jakou zátěž by unesl balónek naplněný při uvedených hodnotách teploty a tlaku heliem? Jaký poloměr by musel mít balón plněný vodíkem za daných podmínek, aby právě nadzdvihl osobu o hmotnosti 65 kg ?

Řešení: Z rovnice (2.5) určíme hustotu vodíku v balónku:

$$\rho = \frac{pM}{RT} = \frac{101,3 \cdot 10^3 \cdot 2,016 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot 298,15} = 8,238 \cdot 10^{-2} \text{ kg/m}^3.$$

Rozdíl hustoty okolního vzduchu a náplně balónku udává přípustné rovnovážné zatížení balónku na jednotku jeho objemu. Nosnost balónku m_z o objemu 5 dm^3 tedy činí :

$$m_z = (\rho_{vzduch} - \rho_{npl})V = \quad (2.9)$$

$$= (1,2200 - 0,08238) \cdot 5 \cdot 10^{-3} = 5,688 \cdot 10^{-3} \text{ kg} = 5,668 \text{ g}.$$

Obdobně pro helium získáme hodnoty $\rho_{He} = 16,36 \cdot 10^{-2} \text{ kg/m}^3$, $m_{He,z} = 5,282 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$. Pro zátěž 65 kg je potřeba míti balón naplněný vodíkem o objemu

$$V = \frac{m}{\rho_{vzd} - \rho_{H_2}} = \frac{65}{1,2200 - 0,08238} = 57,14 \text{ m}^3,$$

jemuž odpovídá poloměr

$$r = \sqrt[3]{\frac{0,75V}{\pi}} = 2,389 \text{ m}.$$

2.X Výpočet nejpravděpodobnější, střední a střední kvadratické rychlosti molekul

Určete nejpravděpodobnější \hat{u} , střední \bar{u} a střední kvadratickou u_{kv} rychlost molekul dusíku při $T = 300$ a 1000 K . Určete rovněž střední kinetickou energii 1 molekuly a 1 mol molekul. Předpokládejte Maxwellovo rozdělení rychlostí molekul (odvození bude uvedeno ve Fyzikální chemii II).

Řešení: Tyto rychlosti jsou dány vztahy

$$\hat{u} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}, \quad (2.10)$$

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}, \quad (2.11)$$

$$u_{kv} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}. \quad (2.12)$$

Například pro střední rychlost molekul při $T = 300$ K bude platit vztah

$$\bar{u} = \left(\frac{8 \cdot 8,314 \cdot 300}{3,1416 \cdot 0,02801} \right)^{1/2} = 476,2 \text{ m/s}.$$

Tabulka 2.2: Vypočítané hodnoty rychlostí a energií

T/K	300	1000
$\hat{u}/(\text{m/s})$	422	770
$\bar{u}/(\text{m/s})$	476	869
$u_{kv}/(\text{m/s})$	516	943
ε/J (na 1 molekulu)	$6,210 \cdot 10^{-21}$	$2,07 \cdot 10^{-20}$
$E/(\text{J/mol})$	3741	12470

Ostatní hodnoty rychlostí jsou uvedeny v tab.2.2. Střední kinetická energie 1 molekuly je dána vztahem

$$\varepsilon = \frac{1}{2} m u_{kv}^2 = \frac{3}{2} \frac{RT}{N_A} = \frac{1,5 \cdot 8,314 \cdot 300}{6,022 \cdot 10^{23}} = 6,210 \cdot 10^{-21} \text{ J (na 1 molekulu)}.$$

Střední kinetická energie 1 molu molekul bude mít hodnotu

$$E = N_A \varepsilon = \frac{3}{2} RT = 3741 \text{ J/mol}.$$

2.XI Výpočet C_{vm}^o podle ekvipartičního principu

Vypočítejte hodnotu C_{vm}^o dusíku podle ekvipartičního principu:
a) při vysoké teplotě, b) při obyčejné teplotě, kdy se molekula dusíku chová téměř jako tuhý rotor. Získanou hodnotu porovnejte s experimentálním údajem $20,82 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ při 0°C .

Řešení: Dusík je dvouatomová lineární molekula. Pro molární tepelnou kapacitu systému tvořeného molekulami tohoto typu vyplývá z ekvipartičního principu relace

$$C_{vm}^o = R \left[\frac{3}{2} + 1 + (3n_A - 5) \right], \quad (2.13)$$

kde n_A je počet atomů v molekule. V případě dusíku je $n_A = 2$ a tudíž dostaneme

$$C_{vm}^o = 3,5R = 29,10 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Za předpokladu, že se molekula dusíku chová jako tuhý rotor, neuplatní se vibrační energie a tepelná kapacita dusíku¹ bude mít hodnotu

$$C_{vm, \text{tuh rotor}}^o = \frac{3}{2}R + R = 20,76 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

¹Podrobnější výklad o tepelných kapacitách viz kap. 4.

Z tohoto výsledku je zřejmé, že dusík se za obvyklých teplot chová jako tuhý rotor a atomy v molekule dusíku udržují konstantní vzdálenost. Při vyšších teplotách se však již vibrační pohyb uplatňuje; při 1000 K je C_{vm}^o dusíku $23,84 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

2.XII Určení druhého viriálního koeficientu z jednoho experimentálního údaje

Ethan má při teplotě 350 K a tlaku 101,3 kPa molární objem $28,588 \text{ dm}^3/\text{mol}$. Na základě tohoto údaje vypočítejte druhý viriální koeficient B v tlakovém viriálním rozvoji. S použitím tohoto koeficientu určete kompresibilitní faktor z a molární objem ethanu při teplotě 350 K a tlaku 506,6 kPa. Vypočtenou hodnotu porovnejte s experimentálním údajem $V_m = 5,612 \text{ dm}^3/\text{mol}$.

Řešení: Za nízkých tlaků je druhý viriální koeficient B určen rovnicí

$$\frac{pV_m}{RT} = z = 1 + \frac{Bp}{RT}. \quad (2.14)$$

Z této rovnice vyjádříme B explicitně a po dosazení zadaných hodnot dostaneme

$$B = V_m - \frac{RT}{p} = 28,588 - \frac{8,314 \cdot 350}{101,3} = -0,138 \text{ dm}^3/\text{mol}.$$

Při tlaku $p = 506,6 \text{ kPa}$ má kompresibilitní faktor hodnotu

$$z = 1 + \frac{Bp}{RT} = 1 + \frac{(-0,138) 506,6}{8,314 \cdot 350} = 0,9760.$$

Pro molární objem ethanu za daných podmínek platí

$$V_m = \frac{RT}{p} + B = 5,744 - 0,138 = 5,606 \text{ dm}^3/\text{mol}.$$

2.XIII Odhad druhého viriálního koeficientu

Odhadněte druhý viriální koeficient podle vztahu, který vyplývá z van der Waalsovy a Berthelotovy rovnice. Vypočítejte dále molární objem a hustotu ethanu při teplotě $T = 350 \text{ K}$ a $p = 1 \text{ MPa}$. Data: $T_c = 305,43 \text{ K}$, $p_c = 4,88 \text{ MPa}$.

Řešení: Z van der Waalsovy rovnice je možno odvodit vztah

$$\begin{aligned} B_{v.d.w.} &= b - \frac{a}{RT} = \frac{1}{8} \frac{RT_c}{p_c} \left[1 - \frac{27 T_c}{8 T} \right] = \\ &= 0,125 \left(\frac{8,314 \cdot 305,43}{4,88} \right) \left[1 - 3,375 \frac{305,43}{350} \right] = -126,5 \text{ cm}^3/\text{mol}. \end{aligned} \quad (2.15)$$

Pro molární objem a hustotu získáme

$$\begin{aligned} V_m &= \frac{RT}{p} + B = \frac{8,314 \cdot 350}{1} - 126,5 = 2783,4 \text{ cm}^3/\text{mol}, \\ \rho &= \frac{M}{V_m} = \frac{30,07}{2783,4} = 1,08 \cdot 10^{-2} \text{ g/cm}^3 = 10,80 \text{ kg/m}^3. \end{aligned}$$

Ze stavové rovnice, kterou navrhl Berthelot, vyplývá

$$\begin{aligned} B_{Berthelot} &= \frac{9}{128} \frac{RT_c}{p_c} \left[1 - 6 \left(\frac{T_c}{T} \right)^2 \right] = \\ &= -130,6 \text{ cm}^3/\text{mol}. \end{aligned} \quad (2.16)$$

S touto hodnotou dostaneme

$$V_m = 2779,3 \text{ cm}^3/\text{mol}, \quad \rho = 10,82 \text{ kg/m}^3.$$

2.XIV Výpočet tlaku plynu z van der Waalovy a Redlichovy-Kwongovy rovnice

Určete tlak, který vykazuje 1 mol amoniaku v nádobě o objemu $V = 0,34 \text{ dm}^3$ při teplotě $325 \text{ }^\circ\text{C}$. Kritický tlak amoniaku je $p_c = 11,35 \text{ MPa}$, kritická teplota $T_c = 405,5 \text{ K}$. Výpočet proveďte s použitím : a) stavové rovnice ideálního plynu, b) van der Waalovy rovnice, c) Redlichovy-Kwongovy rovnice.

Řešení: a) Ze stavové rovnice ideálního plynu vyplývá

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{1 \cdot 8,314 \cdot 598,15}{0,34 \cdot 10^{-3}} = 14,63 \cdot 10^6 \text{ Pa} = 14,63 \text{ MPa}.$$

b) Podle van der Waalovy rovnice platí

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2} \quad (2.17)$$

Hodnoty konstant a , b můžeme převzít z tab.IV v příloze, anebo vypočítat podle vztahů

$$a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^2}{p_c}, \quad b = 0,125 \frac{RT_c}{p_c}, \quad (2.18)$$

na základě kritických veličin. Získali bychom $a = 0,4225 \text{ m}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{Pa}$, $b = 3,713 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$. Dosazením získáme tlak

$$p = \frac{1 \cdot 8,314 \cdot 598,15}{0,34 \cdot 10^{-3} - 3,713 \cdot 10^{-5} \cdot 1} - \frac{0,4225 \cdot 1^2}{(0,34 \cdot 10^{-3})^2} = 12,76 \cdot 10^6 \text{ Pa} = 12,76 \text{ MPa}.$$

c) Redlichova-Kwongova rovnice udává pro tlak vztah

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{\sqrt{T}V(V + nb)}. \quad (2.19)$$

Konstanty a, b lze určit s použitím kritické teploty a kritického tlaku podle vztahů

$$a = 0,4278 \frac{R^2 T_c^{2,5}}{p_c}, \quad b = 0,0867 \frac{RT_c}{p_c}, \quad (2.20)$$

takže

$$\begin{aligned} a &= 0,4278 \frac{8,314^2 \cdot 405,5^{2,5}}{11,35 \cdot 10^6} = 8,627 \text{ m}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{Pa} \cdot \text{K}^{1/2}, \\ b &= 0,0867 \frac{RT_c}{p_c} = 0,0867 \frac{8,314 \cdot 405,5}{11,35 \cdot 10^6} = 25,75 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}. \end{aligned}$$

Dosazením těchto hodnot do vztahu (2.19) získáme

$$p = \frac{1 \cdot 8,314 \cdot 598,15}{0,34 \cdot 10^{-3} - 0,02575 \cdot 10^{-3}} - \frac{8,627 \cdot 1^2}{598,15^{1/2} \cdot 0,34 \cdot 10^{-6} (0,34 + 0,02575)} =$$

$$= 12,99 \cdot 10^6 \text{ Pa} = 12,99 \text{ MPa}.$$

Porovnáním výsledků jednotlivých rovnic s hodnotou $p_{exp} = 13,21 \text{ MPa}$ zjistíme, že v daném případě je chyba stavové rovnice ideálního plynu 10,7 %, van der Waalovy rovnice 3,28 % a Redlichovy-Kwongovy rovnice 1,74 %.

2.XV Výpočet objemu plynu z van der Waalovy stavové rovnice

Vypočítejte molární objem V_m a látkové množství v 1 dm^3 (tj. koncentraci resp. hustotu látkového množství) plynu, který se řídí van der Waalovou rovnicí při teplotě 320 K a tlaku 10 MPa. Data: $T_c = 300 \text{ K}$, $p_c = 7 \text{ MPa}$.

Řešení: Na základě T_c a p_c určíme konstanty van der Waalovy rovnice ze vztahů (2.18) a získáme

$$a = \frac{27 \cdot 8,314^2 \cdot 300^2}{64 \cdot 7 \cdot 10^6} = 0,374 \text{ m}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{Pa},$$

$$b = 0,125 \frac{8,314 \cdot 300}{7 \cdot 10^6} = 0,0445 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 / \text{mol}.$$

Van der Waalova rovnice je vzhledem k objemu rovnicí třetího stupně, jejíž obecné řešení sice existuje, ale je pracné. Doporučujeme jeden z následujících postupů:

a) Zkusmý postup. Do stavové rovnice dosazujeme postupně různé hodnoty objemu a hledáme takový, při němž bude tlak roven dané hodnotě 10 MPa. Pro první aproximaci je možno použít hodnotu, získanou ze stavové rovnice ideálního plynu. Volíme-li např. $V_m = RT/p = 266 \text{ cm}^3 / \text{mol} = 266 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 / \text{mol}$, pak pro tlak p podle rovnice (2.17) dostaneme

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} = \frac{8,314 \cdot 320}{266 \cdot 10^{-6} - 0,0445 \cdot 10^{-3}} - \frac{0,374}{266^2 \cdot 10^{-12}} =$$

$$= (12,01 - 5,28) \cdot 10^6 \text{ Pa} = 6,73 \text{ MPa}.$$

Několik dalších výsledků uvádí tabulka:

$V_m / \text{cm}^3 / \text{mol}$	266	100	105	105,5	105,38
p / MPa	6,72	10,53	10,03	9,991	10,00

b) Newtonova metoda. K určení $(i + 1)$ -ní aproximace je vhodné použít rekurentní formuli

$$\frac{1}{(V_m)_{i+1}} = \frac{1}{(V_m)_i} + \frac{p - p_i}{[-(V_m)_i^2 (\partial p / \partial V_m)_{T,i}]}, \quad (2.21)$$

kde p_i je tlak vypočítaný z van der Waalovy rovnice pro $V_m = V_i$. Pro jmenovatel ve druhém členu platí

$$-(V_m)_i^2 \left(\frac{\partial p}{\partial V_m} \right)_{T,i} = RT \left[\frac{(V_m)_i}{(V_m)_i - b} \right]^2 - \frac{2a}{(V_m)_i}. \quad (2.22)$$

Vyděme-li z objemu $V_m = 0,1 \text{ dm}^3/\text{mol}$, platí v první aproximaci

$$(V_m)_1 = 1 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{mol}, \quad p_1 = 10,53 \cdot 10^6 \text{ Pa},$$

$$\begin{aligned} -(V_m)_1^2 \left(\frac{\partial p}{\partial V_m} \right)_{T,1} &= 8,314 \cdot 320 \left[\frac{1 \cdot 10^{-4}}{1 \cdot 10^{-4} - 44,5 \cdot 10^{-6}} \right]^2 - \frac{2 \cdot 0,0374}{1 \cdot 10^{-4}} = \\ &= 8673 - 7480 = 1157 \text{ Pa m}^3 = 1157 \text{ J}. \end{aligned}$$

Dosazením do dříve uvedeného iteračního vztahu (2.21) získáme druhou aproximaci objemu

$$\begin{aligned} \frac{1}{(V_m)_2} &= \frac{1}{1 \cdot 10^{-4}} + \frac{(10 - 10,53) \cdot 10^6}{1157} = 9,542 \cdot 10^3 \text{ mol/m}^3, \\ (V_m)_2 &= 1,048 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{mol}. \end{aligned}$$

V dalších krocích bychom dostali

$$\begin{aligned} (V_m)_3 &= 1,053 \cdot 2 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{mol}, \quad p_3 = 10,005 \text{ MPa}, \\ (V_m)_4 &= 1,053 \cdot 8 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{mol}, \quad p_4 = 10,000 \text{ MPa}. \end{aligned}$$

Za daných podmínek je molární objem plynu $1,0538 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{mol} = 0,10538 \text{ dm}^3/\text{mol}$ a v 1 dm^3 je obsaženo $1/0,10538 = 9,489$ mol plynu.

2.XVI Závislost tlaku v systému na látkovém množství

Vyjádřete závislost tlaku na látkovém množství butanu v nádobě o objemu $V = 10 \text{ dm}^3$ při teplotě 300 K . Data: molární objem butanu v kapalném stavu při dané teplotě a tlaku odpovídajícím tlaku nasycených par má hodnotu $V_m(\ell) = 100 \text{ cm}^3/\text{mol}$, druhý viriální koeficient B [uvažujme objemový viriální rozvoj s druhým viriálním koeficientem] má hodnotu $B = -700 \text{ cm}^3/\text{mol}$, tlak nasycených par butanu při 300 K je 260 kPa .

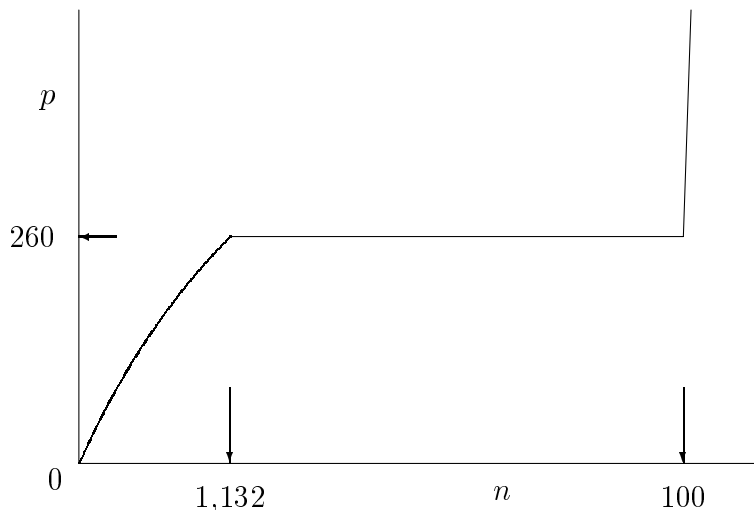
Řešení: Tlak v nádobě, v níž je pouze plynný butan, bude dán vztahem

$$p = \frac{zRT}{V_m} = \frac{RT}{V_m} \left(1 + \frac{B}{V_m} \right) = \frac{nRT}{V} + \frac{n^2RTB}{V^2}. \quad (2.23)$$

Po dosazení zadaných hodnot dostaneme

$$p = \frac{n \cdot 8,314 \cdot 300}{10} + \frac{n^2 \cdot 8,314 \cdot 300 \cdot (-0,7)}{100} = 249,4n - 17,45n^2. \quad (2.24)$$

Rovnice (2.24) je kvadratickou rovnicí pro látkové množství n . Jejím řešením pro tlak od 0 do $p_D = 891 \text{ kPa}$ (hodnota $p_D = 891 \text{ kPa}$ byla určena z nulové hodnoty diskriminantu této kvadratické rovnice) získáme dvě hodnoty n . Z těchto dvou hodnot n má fyzikální význam pouze nižší hodnota látkového množství, pro kterou zároveň platí $(\partial p / \partial n)_{T,V} > 0$. Řešením rovnice (2.24) pro $p = 260 \text{ kPa}$ dostaneme $n(1) = 1,132 \text{ mol}$, $n(2) = 13,16 \text{ mol}$. Bude-li v systému více než $1,132 \text{ mol}$, vzroste tlak v systému nad hodnotu odpovídající tlaku nasycených par a to není možné. Část butanu v parní fázi v takovém případě zkondenzuje (vytvoří se kapalná fáze) a tlak v systému zůstane na hodnotě 260 kPa . Jakmile látkové množství butanu v systému dosáhne hodnoty $10/0,1 = 100 \text{ mol}$, bude nádoba zcela zaplněna kapalným butanem. Další přidávání butanu vede k enormnímu



Obrázek 2.3: Závislost tlaku butanu v autoklávu na jeho látkovém množství při teplotě 300 K (podkritická teplota)

zvýšení tlaku, protože látky v kapalném stavu jsou jen nepatrně stlačitelné. Závislost tlaku v nádobě na přítomném látkovém množství butanu je schematicky znázorněna na obr.2.3.

2.XVII Výpočet tlaku směsi reálných plynů

Vypočítejte tlak směsi methanu ($x_1 = 0,608$) a butanu ($x_2 = 0,392$) při teplotě 104,5°C a molárním objemu $V_m = 0,3226 \text{ dm}^3/\text{mol}$ s použitím:

a) teorému korespondujících stavů a Kayových relací ve spojení s generalizovaným diagramem kompresibilitních faktorů (obr.2.4, str.37), b) Redlichovy-Kwongovy rovnice.

Experimentálně zjištěná hodnota tlaku je $p_{exp} = 6,89 \text{ MPa}$.

Data: methan $T_c = 190,55 \text{ K}$, $p_c = 4,604 \text{ MPa}$,
butan $T_c = 425,15 \text{ K}$, $p_c = 3,797 \text{ MPa}$.

Řešení: a) Nejdříve určíme Kayovy pseudokritické veličiny pro danou směs. Ze vztahů

$$T'_c = \sum_{i=1}^k x_i T_{ci}, \quad p'_c = \sum_{i=1}^k x_i p_{ci}, \quad V'_{mc} = \sum_{i=1}^k \frac{x_i R T_{ci}}{p_{ci}}. \quad (2.25)$$

dostaneme hodnoty

$$\begin{aligned} T'_c &= 0,608 \cdot 190,55 + 0,392 \cdot 425,15 = 282,51 \text{ K}, \\ p'_c &= 0,608 \cdot 4,604 + 0,392 \cdot 3,797 = 4,287 \text{ MPa}, \\ V'_{mc} &= 8,314 \left(\frac{0,608 \cdot 190,55}{4,604} + \frac{0,392 \cdot 425,15}{3,797} \right) = 574,1 \text{ cm}^3/\text{mol}. \end{aligned}$$

Na základě těchto pseudokritických veličin určíme hodnoty redukované teploty a redukovaného objemu²

$$T'_r = \frac{T}{T'_c} = \frac{377,6}{282,51} = 1,336, \quad (V'_r)^{NO} = \frac{V_m}{V'_{mc}} = \frac{0,3226}{0,5741} = 0,5619,$$

²Index ^{NO} naznačuje použití Nelsonova a Obertova diagramu

s jejichž pomocí ze zmíněného diagramu odečteme $z = 0,77$. Po dosazení této hodnoty do definičního vztahu pro kompresibilitní faktor dostaneme

$$p = \frac{zRT}{V_m} = \frac{0,77 \cdot 8,314 \cdot 377,6}{0,3226 \cdot 10^{-3}} = 7,49 \cdot 10^6 \text{ Pa} = 7,49 \text{ MPa}.$$

b) Na základě kritických veličin čistých látek určíme podle vztahů (2.20) konstanty Redlichovy-Kwongovy rovnice. Pro složku 1 (methan) tak získáme hodnoty

$$a_1 = \frac{0,4278 R^2 T_c^{2,5}}{p_c} = \frac{0,4278 \cdot 8,314^2 \cdot 190,55^{2,5}}{4,604 \cdot 10^6} = 3,219 \text{ m}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{Pa} \cdot \text{K}^{1/2},$$

$$b_1 = \frac{0,0867 RT_c}{p_c} = \frac{0,0867 \cdot 8,314 \cdot 190,55}{4,604 \cdot 10^6} = 29,83 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 / \text{mol}.$$

Obdobně pro složku 2 (butan) dostaneme $a_2 = 29,02 \text{ m}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{Pa} \cdot \text{K}^{1/2}$,
 $b_2 = 80,71 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 / \text{mol}$.

Konstanty pro směs pak vypočteme z rovnic

$$a = \left(\sum_{i=1}^k x_i \sqrt{a_i} \right)^2, \quad b = \sum_{i=1}^k x_i b_i, \quad (2.26)$$

takže v našem případě dostaneme

$$a = (0,608 \cdot 3,219^{1/2} + 0,392 \cdot 29,02^{1/2})^2 = 10,26 \text{ m}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{Pa} \cdot \text{K}^{1/2},$$

$$b = (0,608 \cdot 29,83 + 0,392 \cdot 80,71) \cdot 10^{-6} = 49,77 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 / \text{mol}.$$

Dosazením těchto hodnot do Redlichovy-Kwongovy rovnice (2.19) získáme

$$p = \frac{8,314 \cdot 377,6}{0,3226 \cdot 10^{-3} - 49,77 \cdot 10^{-6}} - \frac{10,26}{377,6^{1/2} \cdot 0,3225(0,3226 + 9,77 \cdot 10^{-3}) \cdot 10^{-6}} =$$

$$= 7,111 \cdot 10^6 \text{ Pa} = 7,11 \text{ MPa}.$$

2.XVIII Použití kompresibilitního diagramu při výpočtu teploty směsi reálných plynů

Určete při jaké teplotě bude dosaženo tlaku 6,9 MPa v případě směsi, obsahující 60,8 mol. % methanu a 39,2 mol. % butanu, jejíž hustota je 3,1 mol/dm³. Při výpočtu použijte generalizovaný diagram kompresibilitních faktorů a mezivýsledky z příkladu 2.XVII.

Řešení: Výpočet Kayových pseudokritických veličin pro danou směs je uveden v příkladu 3.VI:

$$T'_c = 282,51 \text{ K}, \quad p'_c = 4,287 \text{ MPa}, \quad (V'_{mc})^{NO} = 574,1 \text{ cm}^3 / \text{mol}.$$

V případě Nelsonova-Obertova diagramu (obr.2.4, str.37) určíme p'_r a $(V'_r)^{NO}$:

$$p'_r = \frac{6,9}{4,287} = 1,609 \doteq 1,61, \quad (V'_r)^{NO} = \frac{1}{3,1 \cdot 0,5741} = 0,5619 \doteq 0,562.$$

Na průsečíku příslušné izobary a izochory odečteme hodnotu $z = 0,72$. Dosazením tohoto výsledku a zadaných hodnot do rovnice

$$T = \frac{pV_m}{zR} = 6,9 \frac{1000/3,1}{0,72 \cdot 8,314} = 371,8 \text{ K}$$

získáme hledanou teplotu.

2.XIX Aplikace koeficientu izobarické roztažnosti a izotermické stlačitelnosti

Změna objemu s teplotou a tlakem je pro plyny, kapaliny i tuhé látky často vyjádřena koeficientem roztažnosti α_p a koeficientem stlačitelnosti β_T . Vypočítejte:

a) α_p a β_T pro ideální plyn při 25 °C a tlaku 101,3 kPa, b) při jakém tlaku by ideální plyn měl stejnou stlačitelnost jako kapalný benzen za normálního tlaku, c) hustotu kapalného benzenu za tlaku 10 MPa při teplotě 25 °C s použitím dále uvedených dat.

Data: hustota benzenu při 25°C a tlaku 0,1 MPa v kapalném stavu $\rho(\ell) = 0,8734 \text{ g/cm}^3$, koeficient stlačitelnosti $\beta_T = 9,8 \cdot 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$ (předpokládejte, že v uvažovaném tlakovém rozmezí nezávisí na tlaku).

Řešení: a) Izobarický koeficient objemové roztažnosti α_p je definován vztahem

$$\alpha_p = \frac{1}{V_m} \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p. \quad (2.27)$$

Uvažujeme-li ideální plyn, potom platí

$$V_m = \frac{RT}{p}, \quad \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p},$$

pro α_p dostaneme

$$\alpha_p = \frac{1}{T} = \frac{1}{298,15} = 3,354 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}.$$

Pro koeficient objemové stlačitelnosti β_T platí obecně výraz

$$\beta_T = -\frac{1}{V_m} \left(\frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_T. \quad (2.28)$$

Pro případ ideálního plynu ($V_m = RT/p$, $(\partial V_m / \partial p)_T = -RT/p^2$) je

$$\begin{aligned} \beta_T &= \frac{1}{p} = \\ &= \frac{1}{0,10132} = 9,870 \text{ MPa}^{-1}. \end{aligned} \quad (2.29)$$

b) Použijeme výraz odvozený pro ideální plyn (2.28), dosadíme hodnotu koeficientu stlačitelnosti pro benzen uvedenou v zadání příkladu a vypočítáme hledaný tlak

$$p = \frac{1}{\beta_T} = \frac{1}{9,8 \cdot 10^{-4}} = 1,020 \cdot 10^3 \text{ MPa}.$$

c) Z definice koeficientu stlačitelnosti (2.28) vyplývá

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial p}\right)_T = -\beta_T V_m \quad \text{popř.} \quad -\frac{dV_m}{V_m} = \beta_T dp.$$

Přejdeme-li od molárního objemu k hustotě ($\varrho = M/V_m$, $dV_m = -(M/\varrho^2)d\varrho$), získáme modifikaci posledně uvedené diferenciální rovnice ve tvaru

$$\frac{d\varrho}{\varrho} = \beta_T dp.$$

Integrací této rovnice od $p_1 = 0,1$ MPa, $\varrho_1 = 0,8734$ g/cm³ do tlaku $p = 10$ MPa a hustoty ϱ_2 za předpokladu, že $\beta_T \neq f(p)$ získáme vztah³

$$\ln \frac{\varrho_2}{\varrho_1} = \beta_T (p_2 - p_1) \quad (2.30)$$

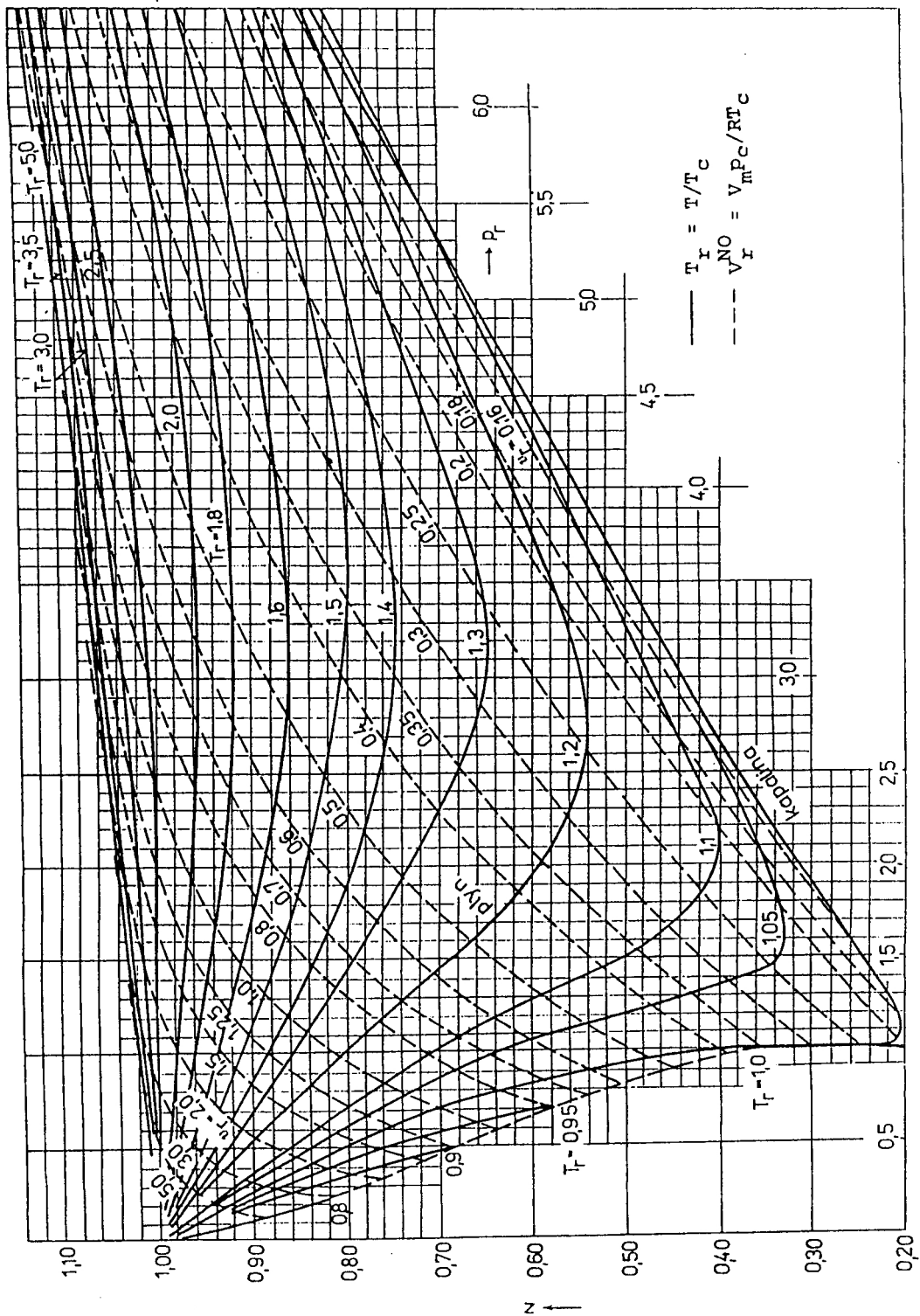
a po dosazení zadaných hodnot dostaneme

$$\ln \frac{\varrho_2}{0,8734} = 9,8 \cdot 10^{-4} (10 - 0,1) = 9,702 \cdot 10^{-4}$$

a

$$\varrho_2 = 0,8819 \text{ g/cm}^3.$$

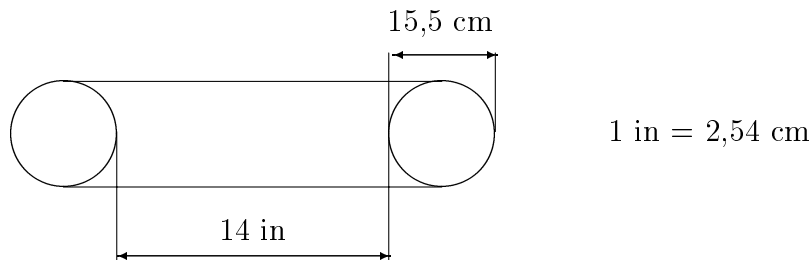
³Tento předpoklad nedovoluje používat vztah (2.30) pro plyny, protože pro ně předpoklad $\beta_T \neq f(p)$ není vzhledem k (2.29) nikdy splněn.



Obrázek 2.4: Generalizovaný diagram kompresibilitních faktorů podle Nelsona a Oberta

Úlohy:

1. Uvažujme určité množství ideálního plynu při výchozí teplotě 20°C a tlaku 100 kPa. Vypočtete: a) Při jakém tlaku bude plyn za dané teploty vykazovat poloviční objem? b) Na jakou teplotu by bylo nutno ochladit původně přítomné množství plynu (za konstantního tlaku), aby se jeho objem zmenšil na 75% původní hodnoty.
2. V diagramu $p - V_m$ a $p - \rho_m$ nakreslete tři izotermy ideálního plynu a to pro teplotu 100, 300 a 500 K.
3. Posluchárna A12 na VŠCHT má rozměry $6 \times 6 \times 4,5 \text{ m}^3$. Zjistěte, zda byste unesli tlakový zásobník o objemu 50 dm^3 , který by obsahoval veškerý vzduch z této posluchárny (hmotnost zásobníku neuvažujte). Určete rovněž tlak v této bombě za dané teploty. Teplota v posluchárně je 295 K a atmosférický tlak je 100 kPa. Molární hmotnost vzduchu je 28,96 g/mol.
4. V třílitrové bombě je uzavřeno 112 g dusíku. Jaké maximální teplotě smí být bomba vystavena, nemá-li tlak překročit hodnotu 5 MPa. Předpokládejte ideální chování dusíku. Jaký další předpoklad musíme přijmout?
5. Sifónová bombička má objem 10 cm^3 a obsahuje asi 7 g oxidu uhličitého. Vypočtete tlak uvnitř bombičky při teplotě 20°C na základě stavové rovnice pro ideální plyn. Porovnejte vypočtenou hodnotu se skutečnou hodnotou 5,127 MPa. Vysvětlete tak velký rozdíl v obou hodnotách ($M_{\text{CO}_2} \doteq 44 \text{ g/mol}$).
6. Tlak nasycených par vody při 20°C je 2,34 kPa. Kolik vody (v g) je obsaženo v 1 m^3 vzduchu při 100% relativní vlhkosti, tj. při úplném nasycení.
7. Při 25°C je tlak nasycených par rtuti 0,6 Pa. Kolik g rtuti bude za těchto podmínek obsaženo v 1 m^3 vzduchu, je-li vzduch rtutí zcela nasycen. $M_{\text{Hg}} = 200,6 \text{ g/mol}$.
8. 20 dm^3 vzduchu nasyceného ze 75 % vodou při teplotě 50°C a tlaku 100 kPa bylo kvantitativně dehydratováno vedením přes $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$. Stanovte hmotnost zachycené vody; tlak nasycených par vody při 50°C je $p^{\ominus} = 12,3 \text{ kPa}$.
9. 10 g jistého plynu zaujímá objem $2,76 \text{ dm}^3$ za tlaku 200 kPa a při teplotě 25°C . Určete molární hmotnost plynu a posuďte zda molární hmotnost vypočtená na základě stavové rovnice ideálního plynu bude skutečnou molární hmotností!
10. Rtuťové páry vzniklé odpařením 176 mg Hg zaujímají při 1952°C a tlaku 101 kPa objem, který je ekvivalentní objemu $20,55 \text{ cm}^3$ vzduchu při 15°C a tlaku 101 kPa. Určete, zda rtuť v parní fázi je přítomna ve formě Hg či Hg_2 ? $M_{\text{Hg}} = 200,59 \text{ g/mol}$.
11. Jaký průměr musí mít balonek, má-li obsahovat 1 mol vodíku eventuálně 1 mol vzduchu při teplotě $t=25^{\circ}\text{C}$ a tlaku 120 kPa. Předpokládejte ideální chování obou plynů.
12. Duše (vzdušnice) automobilu Škoda 100 má rozměry uvedené na obr. 2.5 (průměr duše 155 mm, průměr kola, na které se duše navléká je 14 inch (1 inch=2,54 cm). Hustí-li se pneumatika na přetlak 0,18 MPa (předpokládejte atmosférický tlak 0,1 MPa), vypočtete hmotnost vzduchu (v g) připadající na jedno kolo při teplotě 20°C . Určete rovněž přetlak uvnitř pneumatiky při teplotě 80°C (teplota pneumatiky za jízdy) a při teplotě -20°C (předpokládejte, že objem pneumatiky se prakticky nezmění).



Obrázek 2.5: Náčrt vzdušnice

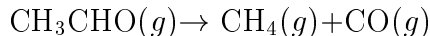
13. Meteorologický balón o poloměru 90 cm byl vypuštěn z mořského pobřeží (na kterém byl atmosférický tlak 101,3 kPa) při teplotě 20°C. V okamžiku, kdy dosáhl maximální výšky, byla teplota okolí -15°C a poloměr balónu 2,2 m. Určete tlak uvnitř balónu za těchto podmínek.
14. V roce 1975 se v ČSSR vyrábělo $3 \cdot 10^6 \text{ Nm}^3$ kyslíku za jednu hodinu ($1 \text{ Nm}^3 = 1 \text{ m}^3$ plynu při 0°C a tlaku 101,325 kPa). Vypočtete hmotnost vzduchu potřebného na krytí této výroby, obsahuje-li 21 mol.% O₂, 78 mol.% N₂ a 1 mol.% Ar. Kolik kilogramů argonu (jako vedlejšího produktu) by bylo možno přitom maximálně získat?
15. Jaký objem oxidu uhličitého (v dm³ za teploty 25°C a tlaku 101,3 kPa) vznikne při úplném zkvašení 1 kg glukosy na ethanol a CO₂. Kolik bublinek probublá kvasnou uzávěrkou, jestliže bublinky mají průměr 7 mm? Korekci na tlak nasycených par vody zanedbejte. Pokud by bublinky unikaly s frekvencí 60 min⁻¹, jak dlouho by kvašení probíhalo?
16. Ve velké tlakové láhvi o obsahu 50 dm³ je helium pod tlakem 15 MPa. Toto helium chceme přepustit do menších nádob o obsahu 10 dm³. Kolik těchto malých nádob budeme minimálně potřebovat a jaký v nich bude tlak, chceme-li v tlakové láhvi snížit tlak až na hodnotu přibližně 1 MPa. Tlak v menších nádobách nesmí přesáhnout hodnotu 10 MPa. Teplota je 19,85°C.
17. Určete molární hmotnost látky, pro níž byly při teplotě 300 K určeny hodnoty měřného objemu v závislosti na tlaku, uvedené v následující tabulce (1 atm=101,325 kPa).
- | | | | | |
|---------------------------------|------|------|-----|-------|
| p/atm | 0,5 | 0,7 | 1,0 | 2,0 |
| $V_{sp}/(\text{cm}^3/\text{g})$ | 1884 | 1344 | 939 | 465,8 |
18. Určete molární hmotnost a sumární vzorec organické látky, jestliže víte, že 2,022 g této látky zaujímá v plynném stavu při teplotě 60°C a tlaku 100 kPa objem 1 dm³. Elementární analýzou bylo zjištěno, že látka obsahuje 85,71 hm.% uhlíku a 14,29 hm.% vodíku.
19. Máme k dispozici balónek o průměru 20 cm naplněný oxidem uhličitým. Do jaké hloubky bychom tento balónek museli v mořské vodě ponořit, aby se přestal vznášet k vodní hladině? Předpokládejte teplotu 20°C, hustotu mořské vody $\rho = 1,04 \text{ g/cm}^3$ nezávislou na hloubce a ideální chování CO₂. Vliv pryžového obalu balónku zanedbejte. Atmosférický tlak je 101,3 kPa, $g = 9,806 \text{ m/s}^2$.
20. Baňka o objemu 250 cm³, oddělená od okolí propustnou membránou, obsahovala vzduch o teplotě 25°C. Baňka byla zahřáta na teplotu T a uniklo z ní 120 cm³ vzduchu, měřeného při teplotě 15°C. Určete teplotu T , jestliže celý experiment probíhal za konstantního tlaku 100 kPa.

21. Maximální dovolená koncentrace CO_2 ve vzduchu při dlouhodobém pobytu na pracovišti je 9 g/m^3 . Vypočtete, za jak dlouhou dobu bude této hodnoty dosaženo, jestliže v místnosti o rozměrech $10 \times 5 \times 3 \text{ m}^3$ se nachází 10 lidí a každý v průměru za 1 minutu vydechne $0,4 \text{ dm}^3 \text{ CO}_2$ (měřeno při 37°C a 101 kPa). Nepředpokládejte žádný přístup čerstvého vzduchu do místnosti.
22. Hmotnost vodíku v tlakových lahvích je možno vypočítat ze stavové rovnice. Vzhledem k vyšším tlakům musíme uvažovat reálné chování. Budeme předpokládat, že tímto postupem určíme hmotnost vodíku s chybou 1 %. Zdá se, že v technické praxi je jednodušší a přesnější zvážit tlakové láhve před a po naplnění. Vzhledem k tomu, že tlaková láhev váží cca 50 kg , je možno vážením určit hmotnost bomby s přesností na $0,1 \text{ kg}$ (při každém zvážení). S jakou chybou určíme hmotnost vodíku v tomto případě? Výpočet proveďte pro případ $T=280 \text{ K}$, $p=15 \text{ MPa}$, objem láhve je 100 dm^3 , $z_{\text{H}_2} = p V_m / (\mathbf{RT}) = 1,095$. (Uvědomte si, že vážíme dvakrát!)
23. Ze vzduchu nasyceného CCl_4 při 50°C ($p=0,1 \text{ MPa}$) má být regenerován CCl_4 stlačením této směsi na tlak 1 MPa a současným ochlazením na 20°C . Pomocí dále uvedených dat určete kolik procent CCl_4 se takto získá zpět. Předpokládejte ideální chování plynu.
Tlak nasycených par CCl_4 : $p^\ominus(20^\circ\text{C}) = 14 \text{ kPa}$; $p^\ominus(50^\circ\text{C}) = 43,7 \text{ kPa}$.
24. W. Ramsay získal ze vzduchu po několikanásobné adsorpci na aktivním uhlí malé množství plynu, u kterého určil hustotu $\rho=1,63 \text{ g/dm}^3$ při teplotě 25°C a tlaku 100 kPa . Určete molární hmotnost plynu. Jaký plyn to byl?
25. Při 100°C a tlaku $101,325 \text{ kPa}$ je hustota vodní páry $0,597 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$. Na základě tohoto údaje vypočtete molární objem vodní páry a její kompresibilitní faktor. Chová se za těchto podmínek $\text{H}_2\text{O}(g)$ jako ideální plyn?
26. V literatuře se uvádí, že při teplotě 270 K a tlaku $101,3 \text{ MPa}$ je molární objem dusíku $V_m=46,05 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Na základě tohoto údaje určete při této teplotě a tlaku: a) hustotu dusíku v g/cm^3 b) kompresibilitní faktor dusíku $z = p V_m / (\mathbf{RT})$, c) koncentraci dusíku (látkové množství obsažené v 1 dm^3 směsi).
27. Teplota v místnosti je 25°C . V těsné blízkosti okna, na které svítí slunce, je teplota 40°C . Vypočtete: a) o kolik procent je hustota vzduchu u okna nižší než v místnosti, b) jaká vztlaková síla působí (v N) na 1 cm^3 ohřátého vzduchu?
Tlak v místnosti je 100 kPa .
28. Vypočtete rozdíl (v % - základ je suchý vzduch) v hustotách suchého a vlhkého vzduchu při 35°C a atmosférickém tlaku. Vlhký vzduch má relativní vlhkost 50%. Tlak nasycených par vody při 35°C je $5,62 \text{ kPa}$.
29. Nádoba A byla naplněna vodíkem a nádoba B oxidem uhličitým. Potom byly obě nádoby spojeny a plyny byly promíchány. Za předpokladu ideálního chování vypočtete: a) molární a hmotnostní zlomek vodíku ve směsi, b) celkový tlak po smíchání, c) parciální tlak vodíku. Směšování probíhalo při teplotě 300 K pro varianty podchycené v tabulce.

Varianta	V_A/dm^3	p_A/kPa	V_B/dm^3	p_B/kPa
I	1	50	4	50
II	1	25	2	50
III	2	25	5	10
IV	2	50	4	100
V	2	50	3	100

30. Dvě stejné nádoby spojené tenkou trubicí zanedbatelného objemu byly naplněny plynem a ponořeny do lázně teploty 0°C . Za těchto podmínek byl tlak plynu v nádobách 100 kPa. Poté byla jedna z nádob přemístěna do termostatu udržujícího teplotu 100°C . Vypočtete tlak, který se za těchto podmínek ustaví v systému.
31. Tlaková nádoba obsahující vodík a nádoba obsahující dusík byly spojeny. Vypočítejte: a) molární zlomek vodíku a dusíku, b) hmotnostní zlomek vodíku a dusíku ve vzniklé směsi po promíslení.
Data: nádoba s H_2 : $V = 10 \text{ dm}^3$, $p = 7 \text{ MPa}$, $t = 20^\circ\text{C}$,
nádoba s N_2 : $V = 10 \text{ dm}^3$, $p = 1 \text{ MPa}$, $t = 20^\circ\text{C}$.
Předpokládejte platnost stavové rovnice ideálního plynu.
32. Tlak nasycených par naftalenu při 20°C má být údajně 6,6 Pa. Jaký objem vzduchu (měřený za normálního tlaku při 20°C) by musel projít saturátorem, kdybychom chtěli uvedený údaj ověřit saturační metodou? Úbytek naftalenu v saturační nádobce by při přesném měření měl být alespoň 0,1 g.
33. Ze sušárny odchází 100 m^3 vzduchu za minutu ($p=100 \text{ kPa}$, $t=80^\circ\text{C}$). Vzduch je nasycen z 90 % vodní parou. Po průchodu chladičem se ochladí na 20°C . Vypočtete objem ochlazeného vzduchu (při teplotě 20°C a tlaku 100 kPa) a hmotnost zkondenzované vody. Tlak nasycených par vody při 20 a 80°C jsou: $p_{20}^\ominus = 2,33 \text{ kPa}$, $p_{80}^\ominus = 47,4 \text{ kPa}$.
34. Při výrobě bioplynu se získává směs methanu a oxidu uhličitého, která v závislosti na obsahu methanu může být lehčí či těžší než vzduch. Při jakém složení bude tato směs lehčí než vzduch? Molární hmotnost vzduchu je 28,96 g/mol.
35. Vypočtete koncentraci kyslíku (v mol/dm³) ve vzduchu při teplotě 25°C a tlaku 100 kPa. Předpokládejte, že vzduch obsahuje 21 mol.% kyslíku.
36. Při dostatečně vysokých teplotách vodík disociuje podle reakce $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{H}$. Za předpokladu ideálního chování vypočtete hustotu vodíku při 2000°C , kdy je 33% vodíku disociováno. Celkový tlak je 101,3 kPa.
37. Ve fyzikálně chemických tabulkách je uvedeno, že hustota plynného HCN při 0°C a 101,3 kPa je 1,29 g/dm³. Jaká molární hmotnost kyanovodíku odpovídá tomuto údaji a jakou hodnotu bychom měli získat? Určete kolik procent z původního HCN asociuje za předpokladu, že vznikají diméry (HCN)₂!
38. Kyselina mravenčí se za vyšší teploty rozkládá podle reakce $\text{HCOOH}(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$.
Rozklad byl sledován měřením tlaku v autoklávu při konstantní teplotě. Při 500 K byl na počátku (čistá HCOOH) tlak 100 kPa, který se po třech hodinách zvýšil na 130 kPa. Určete parciální tlaky všech složek po této době.

39. Reakce



byla sledována ve statickém systému (autoklávu) měřením tlaku. Teplota byla udržována na hodnotě 477°C. V tabulce jsou uvedeny hodnoty celkového tlaku v závislosti na čase. Na počátku byl v systému pouze acetaldehyd. Vypočtete pro jednotlivé časy hodnoty parciálních tlaků jednotlivých složek.

τ/min	0	4	8,6	19,7	42,8	53,4
$p_{\text{celk}}/\text{kPa}$	28,3	29,7	31,2	34,0	38,2	39,7

40. Jak velký by musel být balón naplněný He, aby ve vzduchu unesl náklad 1000 kg. Předpokládejte atmosférický tlak 100 kPa, teplotu 20°C a zanedbejte vlastní hmotnost balónu. Molární hmotnost vzduchu je 28,96 g/mol.
41. Evakuovaná tenkostěnná baňka o objemu 1 dm³ váží 125 g. Jakou hmotnost bychom zjistili vážením téže baňky naplněné vzduchem při teplotě 25°C a tlaku 101 kPa. Molární hmotnost vzduchu je 28,96 g/mol.
42. Vypočtete koeficient izobarické tepelné roztažnosti (α) a koeficient izotermické stlačitelnosti (β) ideálního plynu: a) při 0°C a tlaku 101,325 kPa, b) při 25°C a tlaku 10 MPa. Při jakém tlaku by měl ideální plyn stejnou stlačitelnost jako typické kapaliny, tj. $\beta \doteq 1.10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$?
43. Odvoďte stavovou rovnici pro plyn, který by se řídil těmito vztahy:
 $\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = k_1 \kappa T^{\kappa-1}$, $\beta_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{k_2}{p}$.
 Zjistěte tvar stavové rovnice pro tento plyn (k_1 , k_2 , κ jsou konstanty).
44. Použijte hypsometrického vztahu ($d \ln p / dh = -Mg / (RT)$) k odhadu tlaku vzduchu na vrcholu Gerlachovského štítu (2655 m nad mořem). Předpokládejte, že tlak vzduchu při hladině moře je 100 kPa, teplota vzduchového sloupce je konstantní a rovna 275 K. Molární hmotnost vzduchu je 28,96 g/mol.
45. Odvoďte vztah pro závislost atmosférického tlaku na nadmořské výšce s uvažováním poklesu teploty s výškou ve tvaru $T = T_o + b h = T_o - 0,006 h$, kde h je nadmořská výška v m. Na základě získaného vztahu vypočtete teplotu a tlak ve výšce 8800 m, přičemž pro $h = 0$ platí: $T_o = 300 \text{ K}$, $p_o = 101,32 \text{ kPa}$.
 Návod: Vyjděte ze vztahu: $d \ln p / dh = -Mg / (RT)$.
46. Vypočtete střední a střední kvadratickou rychlost částic u souboru, v němž se pohybuje 5 částic rychlostí 100 m/s, 10 částic rychlostí 200 m/s, 5 částic rychlostí 300 m/s a 1 částice rychlostí 500 m/s.
47. Vypočtete střední rychlosti molekul H₂, N₂, O₂, F₂, Cl₂, Br₂, I₂ při teplotě 100°C.
48. Při jaké teplotě se molekuly kyslíku budou pohybovat v průměru stejnou rychlostí jako molekuly vodíku při teplotě 300 K?
49. Vypočtete tepelné kapacity C_{vm}^o podle dat v tabulce VI. pro H₂, N₂, O₂, F₂, Cl₂, Br₂, a I₂ při teplotě 300 K ($C_{vm}^o = C_{pm}^o - R$). Porovnejte tyto hodnoty s údajem získaným podle ekvipartičního principu.

50. Měrná tepelná kapacita par rtuti za nízkého tlaku má hodnotu $c_{sp}=0,104 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Kolik atomů obsahuje "molekula" rtuti v plynné fázi? $M_{Hg}=200,6 \text{ g/mol}$.
51. V následující tabulce je uvedena molární tepelná kapacita několika látek při teplotě 300 a 1000 K. Vypočtete pro tyto látky hodnotu tepelné kapacity, vyplývající z ekvipartičního principu (platí za vysokých teplot). Dále určete, z kolika procent je vyčerpána energie, která přísluší vibračnímu pohybu (údaje jsou v $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

Látka	Ar	H ₂ O	NH ₃	acetylen	butan
$C_{vm}^o(300 \text{ K})$	12,5	25,3	27,4	35,7	89,6
$C_{vm}^o(1000 \text{ K})$	12,5	32,9	48,0	58,3	218,6

52. Rychlost zvuku w_s v plynech za nízkých tlaků je vyjádřena vztahem $w_s^2 = (C_{pm}^o/C_{vm}^o)(RT)/M$. Určete pro jaký typ molekul (podle počtu atomů v molekule) bude tato rychlost nejbližší střední rychlosti molekul ($C_{pm}^o = C_{vm}^o + R$).
53. Vypočtete tlak, kterým působí na stěnu litrové nádoby 10^{23} částic, každá o hmotě 10^{-25} kg . Střední kvadratická rychlost částic je 1000 m/s. Určete dále celkovou kinetickou energii molekul 1 mol plynu (v kJ/mol) a teplotu plynu.
54. Druhý viriální koeficient vodíku má při teplotě 50 K hodnotu $B=-33 \text{ cm}^3/\text{mol}$, při teplotě 300 K je pak $B=15,0 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Načrtněte pro tyto teploty závislost kompresibilitního faktoru na: a) tlaku, b) na koncentraci $\rho_m = 1/V_m$. c) Určete dále pro obě teploty hodnotu $(\partial z/\partial p)_T$ při nulovém tlaku.
55. Pro určitou látku při teplotě 300 K platí relace $z = 1 + pB/(RT)$, kde $B = -800 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Vypočtete molární objem látky za tlaku 250 kPa. O kolik procent větší hodnotu získáme ze stavové rovnice ideálního plynu?
56. Vypočtete hustotu (kg/m^3) CO₂ při teplotě 40°C a tlaku 3 MPa z viriální stavové rovnice $pV_m = RT + Bp$. Druhý viriální koeficient CO₂ má při 40°C hodnotu $B=-111 \text{ cm}^3/\text{mol}$.
57. Pro jistou látku při teplotě 300 K platí $z = 1 + pB/(RT)$, kde $B=-800 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Vypočtete tlak látky při molárním objemu $V_m = 10000 \text{ cm}^3/\text{mol}$.
58. Druhý viriální koeficient argonu při $T=100 \text{ K}$ je $B = -186 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Vypočtete molární objem argonu při této teplotě a tlaku 500 kPa. Předpokládejte, že za uvedených podmínek lze aplikovat stavovou rovnici $z = 1 + B/V_m$.
59. V předcházejícím příkladu byly pro argon při teplotě 100 K a tlaku $p=0,5 \text{ MPa}$ z objemového viriálního rozvoje vypočteny dvě hodnoty objemu: $V_{m1} = 1449,4 \text{ cm}^3/\text{mol}$ a $V_{m2} = 213,4 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Ukažte, že druhé řešení nemá fyzikální význam. Návod: U termodynamicky stabilního systému musí platit $(\partial p/\partial V_m)_T < 0$. (Tato podmínka vyplývá z vlastností entropie v rovnovážném stavu.)
60. Kompresibilitní faktor je u viriální stavové rovnice vyjádřen jako funkce molárního objemu V_m vztahem $z = 1 + B/V_m$, kde druhý viriální koeficient B závisí pouze na teplotě. Jestliže pro cyklohexan platí, že $B(\text{cm}^3/\text{mol}) = 545,4 - 360,7 \cdot \exp(527,6/T)$, určete: a) molární objem cyklohexanu při teplotě $T=350 \text{ K}$ a tlaku 150 kPa, b) teplotu, při které bude za tlaku 150 kPa molární objem cyklohexanu $V_m = 20 \text{ dm}^3/\text{mol}$.

61. Určete druhý viriální koeficient butanu při teplotě 25°C . Použijte vztahu $(B = [(9 \mathbf{R} T_c)/(128 p_c)][1 - 6 (T_c/T)^2])$, odvozeného z Berthelotovy stavové rovnice, a na jeho základě vypočítejte molární objem a kompresibilitní faktor butanu při tlaku $0,2 \text{ MPa}$.
62. Ze vztahu, který plyne z van der Waalovy rovnice, vypočítejte druhý viriální koeficient methanu při 25°C . Získanou hodnotu porovnejte s údajem $B = -43 \pm 1 \text{ cm}^3/\text{mol}$, určeným z experimentálních dat. S využitím experimentální hodnoty viriálního koeficientu (a tlakového i objemového viriálního rozvoje) vypočítejte tlak, při kterém dosáhne kompresibilitní faktor methanu hodnotu $z = 0,9$ (podle experimentálních p-V-T dat je tento tlak roven $6,1 \text{ MPa}$).
63. Ze stavové rovnice $z = 1 + Bp/(\mathbf{R}T)$, kde $B = B(T)$, odvoďte vztah pro koeficient izotermní stlačitelnosti $\beta_T = -\left(\frac{\partial \ln V_m}{\partial p}\right)_T$.
64. Pro závislost druhého viriálního koeficientu methanolu na teplotě byl v literatuře navržen vztah $B/(\text{cm}^3/\text{mol}) = 14 - 3,598 \exp(1840/T)$. Vypočítejte koeficient roztažnosti methanolu při teplotě 400 K a tlaku 300 kPa a porovnejte jej s hodnotou, která odpovídá ideálnímu plynu.
65. Určete hodnotu Boyleovy teploty pro ethylen na základě znalosti příslušných konstant van der Waalovy rovnice.
66. Závislost druhého viriálního koeficientu B cyklohexanu na teplotě vystihuje vztah $B/(\text{cm}^3/\text{mol}) = 545,4 - 360,7 \cdot \exp(527,6/T)$. Určete Boyleho teplotu cyklohexanu.
67. Viriální stavovou rovnici pro methan při teplotě $293,15 \text{ K}$ je možno zapsat ve tvaru $z = pV_m/(\mathbf{R}T) = 1 + Bp + C'p^2 + D'p^4$, kde $B = -0,002024 \text{ atm}^{-1}$, $C' = 3,72 \cdot 10^{-6} \text{ atm}^{-2}$, $D' = 4,26 \cdot 10^{-12} \text{ atm}^{-4}$. Na základě tohoto vztahu načrtněte závislost $z = z(p)$ za konst. teploty. Určete přibližně tlak, při kterém za dané teploty dosahuje kompresibilitní faktor methanu nejnižší hodnoty.
68. Vypočítejte hodnotu kompresibilitního faktoru v kritickém bodu pro plyn řídící se viriální rovnicí $p = \mathbf{R}T/V_m + B/V_m^2 + C/V_m^3$. Získanou hodnotu srovnajte s výsledkem podle van der Waalovy rovnice.
69. Z van der Waalovy rovnice získáme pod kritickou teplotou T_c pro daný tlak celkem tři hodnoty objemu. Posuďte, zda platí, že: a) všechny tři mají reálnou hodnotu (nejmenší odpovídá tuhé fázi, prostřední kapaliné a největší plynné fázi), b) pouze krajní mají fyzikální význam (nejmenší odpovídá kapalině, největší plynu), c) prostřední řešení je bez praktického významu. Označte správnou odpověď.
70. Nakreslete schematicky kritickou izotermu v diagramu, ve kterém na osu pořadnic (y) vynášíme tlak a na osu úseček (x) koncentraci $\rho_m = n/V = 1/V_m$. Vyznačte polohu kritického bodu.
71. Nakreslete schematicky průběh koeficientu izotermické stlačitelnosti reálného plynu při kritické teplotě v závislosti na tlaku.
72. 1 mol oktanu zaujímá při teplotě 200°C za určitého tlaku objem $20 \text{ dm}^3/\text{mol}$. Vypočítejte a porovnejte hodnoty tlaku získané pro tento případ ze stavové rovnice ideálního plynu a z van der Waalovy rovnice.

73. Vypočítejte tlak butanu zaujímajícího při teplotě 250°C objem $200\text{ cm}^3/\text{mol}$. Při výpočtu aplikujte tyto rovnice: a) stavovou rovnici ideálního plynu, b) van der Waalsovou stavovou rovnici, c) Redlichovu-Kwongovu stavovou rovnici. Získanou hodnotu porovnejte s $p_{exp}=13,25\text{ MPa}$.
74. Vypočtete tlak butanu odpovídající teplotě 250°C a koncentraci $\rho_m = 2\text{ mol}/\text{dm}^3$. Při výpočtu aplikujte: a) stavovou rovnici ideálního plynu, b) van der Waalsovou rovnici, c) Redlichovu-Kwongovu rovnici.
75. Za jakých tlaků dosahuje oxid uhličitý při teplotě 40°C hustoty $\rho_1 = 0,5\text{ g}/\text{cm}^3$ a $\rho_2 = 0,75\text{ g}/\text{cm}^3$? Předpokládejte platnost těchto rovnic: a) stavové rovnice ideálního plynu, b) van der Waalsovy stavové rovnice, c) Redlichovy-Kwongovy stavové rovnice. Získané hodnoty porovnejte s tlaky $p_1 = 9,30\text{ MPa}$ a $p_2 = 14,0\text{ MPa}$ uváděnými v literatuře.
76. Autokláv o objemu 10 dm^3 obsahuje $2,8054\text{ kg}$ ethylenu. Vypočtete tlak v autoklávu při teplotě 35°C . Při výpočtu použijte van der Waalsovou rovnici.
Data: $T_c = 282,34\text{ K}$, $p_c = 5,039\text{ MPa}$.
77. Určete tlak ve válci s pístem o objemu 1 dm^3 , který obsahuje 5 mol amoniaku při teplotě 400 K . Jaké konečné hodnoty dosáhne tlak v tomto systému, zvýší-li se teplota na 450 K a objem se sníží na 750 cm^3 . Předpokládejte platnost van der Waalsovy rovnice. Data: $a = 0,42267 \cdot 10^6\text{ cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{MPa}$, $b = 37,14\text{ cm}^3/\text{mol}$.
78. Oxid uhličitý o hmotnosti $440,1\text{ g}$ je v zásobníku, jehož objem je 750 cm^3 . Při jisté teplotě je dosaženo tlaku 15 MPa . Určete tuto teplotu za předpokladu platnosti van der Waalsovy rovnice. Data: $T_c=304,17\text{ K}$, $p_c=7,386\text{ MPa}$.
79. Na jakou teplotu je nutno ohřát CO_2 , aby za tlaku 15 MPa měl hustotu $0,5\text{ g cm}^{-3}$. Při výpočtu aplikujte Redlichovu-Kwongovu rovnici.
Data: $a = 6,46015 \cdot 10^6\text{ cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{MPa} \cdot \text{K}^{1/2}$, $b = 29,685\text{ cm}^3/\text{mol}$.
80. Vypočtete molární objem amoniaku při teplotě $T=410\text{ K}$ a tlaku 10 MPa . Při výpočtu aplikujte van der Waalsovou rovnici s konstantami: $a = 0,42267 \cdot 10^6\text{ cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{MPa}$, $b = 37,14\text{ cm}^3/\text{mol}$.
81. Určete molární objem oxidu uhličitého při teplotě 40°C a tlaku 5 MPa pomocí: a) stavové rovnice ideálního plynu, b) van der Waalsovy stavové rovnice, c) Redlichovy-Kwongovy stavové rovnice. Potřebná data najdete v tabulkách.
82. Kompresibilitní faktor oxidu uhelnatého při 25°C a tlaku 75 atm má hodnotu $0,9920$, při 25°C a 800 atm $1,7412$. Jaká je procentická chyba při výpočtu molárního objemu CO za uvedených podmínek: a) ze stavové rovnice ideálního plynu, b) z van der Waalsovy rovnice ($a = 147220\text{ cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{MPa}$, $b = 39,476\text{ cm}^3/\text{mol}$). ($1\text{ atm}=101325\text{ Pa}$).
83. Před zahájením hydrogenace je zapotřebí zjistit, kolik ethylenu se vejde do autoklávu o objemu 1 dm^3 při teplotě 300 K a tlaku 6 MPa . Při výpočtu aplikujte van der Waalsovou rovnici. Data: $T_c = 282,34\text{ K}$, $p_c = 5,039\text{ MPa}$.
84. Na základě van der Waalsovy rovnice určete kolik gramů oxidu uhličitého se vejde do autoklávu o objemu 1 dm^3 při teplotě 40°C a tlaku 6 MPa .
Data: $T_c = 304,17\text{ K}$, $p_c=7,386\text{ MPa}$.

85. Určete pomocí van der Waalsovy rovnice látkové množství oxidu uhličitého, které zaplní autokláv o objemu 1 dm^3 při teplotě $165,15^\circ\text{C}$ a tlaku $14,76 \text{ MPa}$.
Data: $a = 3,6528 \cdot 10^5 \text{ cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{MPa}$, $b = 42,798 \text{ cm}^3 / \text{mol}$.
86. Plyn, který má kritickou teplotu 250 K , kritický tlak 5 MPa a molární hmotnost 50 g/mol , je uzavřen v tlakové nádobě o objemu 10 dm^3 při teplotě 7°C a tlaku 5 MPa . Tato tlaková nádoba je zahřata na teplotu 57°C . Určete pomocí van der Waalsovy rovnice výsledný tlak.
87. Určité látkové množství amoniaku zaujímá objem 800 cm^3 při teplotě 350°C a tlaku 6 MPa . Pod jakým tlakem bude toto množství amoniaku, zmenšíme-li objem na 120 cm^3 a snížíme teplotu na 250°C . Konstanty van der Waalsovy rovnice: $a = 0,94747 \cdot 10^6 \text{ cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{MPa}$, $b = 65,885 \text{ cm}^3 / \text{mol}$.
88. Určete látkové množství amoniaku, které zaujímá objem 800 cm^3 při teplotě 350°C a tlaku 6 MPa . Pod jakým tlakem bude toto množství amoniaku, zmenšíme-li objem na 150 cm^3 a snížíme teplotu na 300°C . Konstanty van der Waalsovy rovnice: $a = 0,94747 \cdot 10^6 \text{ cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{MPa}$, $b = 65,885 \text{ cm}^3 / \text{mol}$.
89. V autoklávu o objemu 1 dm^3 se nachází dusík při teplotě 300 K a tlaku 10 MPa . Jaký tlak bude v autoklávu (předpokládejte jeho konstantní objem) po zahřátí na teplotu 500 K . Aplikujte van der Waalovu stavovou rovnici s konstantami vypočtenými z kritických veličin.
90. Určete molární objem oxidu dusného ($T_c=309,57 \text{ K}$, $p_c=7,244 \text{ MPa}$) při teplotě $51,89^\circ\text{C}$ a tlaku $14,48 \text{ MPa}$. Při výpočtu aplikujte generalizovaný diagram kompresibilitních faktorů.
91. Podle generalizovaného diagramu kompresibilitního faktoru určete molární objem butanu při teplotě 250°C a tlaku $13,28 \text{ MPa}$. Experimentálně zjištěná hodnota činí $200 \text{ cm}^3 / \text{mol}$. Hodnoty kritických veličin vyhledejte v tabulkách.
92. Za účelem hydrogenace je zapotřebí určit, kolik ethyleny se vejde do autoklávu o objemu 1 dm^3 při teplotě 300 K a tlaku 6 MPa . Při výpočtu aplikujte teorém korespondujících stavů. Data: $T_c=282,34 \text{ K}$, $p_c=5,039 \text{ MPa}$.
93. Vypočtete tlak v sifonové bombičce ($V=10 \text{ cm}^3$), která obsahuje 7 g CO_2 při teplotě $319,4 \text{ K}$. Při výpočtu aplikujte teorém korespondujících stavů.
Data: $T_c = 304,17 \text{ K}$, $p_c=7,386 \text{ MPa}$.
94. Určete teplotu, při níž vykazuje oxid uhličitý za tlaku 15 MPa hustotu $0,5 \text{ g/cm}^3$. Při výpočtu aplikujte generalizovaný diagram kompresibilitního faktoru a výsledek porovnejte s hodnotou určenou v úloze 79.
95. Vypočtete tlak plynu v autoklávu, jehož teplota se zvýšila ze 40°C na 100°C . V autoklávu, který obsahoval čistý ethan, byl při teplotě 40°C tlak 5 MPa . Při výpočtu použijte generalizovaný diagram kompresibilitního faktoru.
Kritické veličiny: $T_c = 305,32 \text{ K}$, $p_c=4,872 \text{ MPa}$.
96. Určité látkové množství plynu, který má kritickou teplotu $T_c=250 \text{ K}$, kritický tlak $p_c=5 \text{ MPa}$, molární hmotnost 50 g mol^{-1} , zaujímá při teplotě 275 K a tlaku $2,5 \text{ MPa}$ objem 10 dm^3 . Toto množství plynu je zahřato na teplotu 300 K a tlak zvýšen na 10 MPa . Určete konečný objem plynu.

97. Při teplotě 298 K je hodnota druhého viriální koeficientu methanu $-44 \text{ cm}^3/\text{mol}$ a butanu $-727 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Vypočtete viriální koeficient směsi obsahující 20 mol.% methanu a 80 mol.% butanu. Za tlaku 1 MPa určete rovněž molární objem této směsi (uvažujte platnost objemového viriálního rozvoje). Předpokládejte, že směs methanu s butanem se za těchto podmínek chová ideálně.
98. Pomocí van der Waalovy rovnice vypočtete tlak směsi, která při teplotě 283 K obsahuje v 1163 cm^3 jeden mol směsi o složení 50 mol.% methanu a 50 mol.% ethanu. Použijte vztahů: $a = (\sum_{i=1}^k x_i \sqrt{a_i})^2$, $b = \sum_{i=1}^k x_i b_i$.
Data: $a_1 = 0,23026 \cdot 10^6 \text{ cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{MPa}$, $b_1 = 43,062 \text{ cm}^3/\text{mol}$;
 $a_2 = 0,55797 \cdot 10^6 \text{ cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{MPa}$, $b_2 = 65,128 \text{ cm}^3/\text{mol}$.
99. Vypočtete tlak směsi methanu ($x_1 = 0,608$) a butanu ($x_2 = 0,392$) při teplotě $104,5^\circ\text{C}$ a molárním objemu $V_m = 0,3226 \text{ dm}^3/\text{mol}$. Při výpočtu aplikujte: a) stavovou rovnici ideálního plynu, b) van der Waalovu stavovou rovnici, c) Redlichovu-Kwongovu rovnici. Výslednou hodnotu srovnajte s experimentálně zjištěným tlakem $p_{exp} = 6,89 \text{ MPa}$.
100. Vypočtete teplotu, při níž bude směs methanu(1) a ethanu(2) ($x_1 = 0,5$) vykazovat tlak $8,67 \text{ MPa}$ a objem $126,5 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Při výpočtu aplikujte van der Waalovu stavovou rovnici.
101. Vypočtete molární objem systému, který obsahuje 40 mol.% $\text{CH}_4(1)$ a 60 mol.% ethanu(2) při teplotě $T = 344,26 \text{ K}$ a tlaku $p = 13,78 \text{ MPa}$. Při výpočtu aplikujte van der Waalovu rovnici. Použijte vztahů:
 $a = (\sum_{i=1}^k x_i \sqrt{a_i})^2$, $b = \sum_{i=1}^k x_i b_i$.
 $a_1 = 0,23026 \cdot 10^6 \text{ cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{MPa}$, $b_1 = 43,062 \text{ cm}^3/\text{mol}$;
 $a_2 = 0,55797 \cdot 10^6 \text{ cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{MPa}$, $b_2 = 65,128 \text{ cm}^3/\text{mol}$.
102. Určete složení směsi $\text{CH}_4(1) + \text{CO}_2(2)$ při teplotě $T = 350 \text{ K}$, $p = 15 \text{ MPa}$, $V_m = 150 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Předpokládejte platnost van der Waalovy rovnice s parametry (zao-krouhleno): $a_1 = 0,23 \cdot 10^6 \text{ cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{MPa}$, $b_1 = 43 \text{ cm}^3/\text{mol}$,
 $a_2 = 0,36 \cdot 10^6 \text{ cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{MPa}$, $b_2 = 43 \text{ cm}^3/\text{mol}$.
103. Vypočtete molární objem směsi methanu a ethanu ($x_{\text{CH}_4} = 0,40$) při teplotě $12,28^\circ\text{C}$ a tlaku 15 MPa . Při výpočtu použijte generalizovaný diagram kompresibilitních faktorů a Kayovy pseudokritické veličiny.
104. Vypočtete tlak směsi methanu ($x_1 = 0,608$) a butanu ($x_2 = 0,392$) při teplotě $104,5^\circ\text{C}$ a molárním objemu $V_m = 0,3226 \text{ dm}^3$. Při výpočtu aplikujte generalizovaný diagram kompresibilitních faktorů a Kayovy pseudokritické veličiny. Výsledek srovnajte s hodnotami získanými v př. 99.
105. Určete teplotu, při níž směs 40 hm.% butanu a 60 hm.% isobutanu o celkové koncentraci $2,5 \text{ mol}/\text{dm}^3$ dosáhne tlaku 5 MPa . Použijte generalizovaný diagram kompresibilitních faktorů.
Data: butan: $T_c = 425,2 \text{ K}$, $p_c = 3,8 \text{ MPa}$; isobutan: $T_c = 408,1 \text{ K}$, $p_c = 3,65 \text{ MPa}$.
106. Směs methanu(1) a ethylenu(2), jejíž složení udává molární zlomek $x_1 = 0,7$, byla stlačena na 5 MPa při teplotě 38°C . Jaká je hustota této směsi?
Data: Methan $T_c = 190,5 \text{ K}$, $p_c = 4,58 \text{ MPa}$, ethylen $T_c = 282,7 \text{ K}$, $p_c = 5,09 \text{ MPa}$.

107. Za použití Amagatova zákona vypočtete molární objem směsi methanu ($x_1 = 0,4$) a ethanu ($x_2 = 0,6$) při teplotě $T=344,26$ K a tlaku $p=13,78$ MPa. Kompresibilitní faktory čistých látek při teplotě a tlaku systému jsou $z_1^\bullet = 0,9109$, $z_2^\bullet = 0,4753$.
108. Při určité teplotě vykazují látky A a B v plynném stavu následující závislost molárního objemu na tlaku:

p MPa	0,5	1,0	1,5	2	3,5	4	5
$V_{mA}/(\text{dm}^3/\text{mol})$	18	8	5	3	2,5	1,5	1
$V_{mB}/(\text{dm}^3/\text{mol})$	120	10	7	5	3,5	2,5	2

Na základě těchto dat určete:

- a) objem 1 mol směsi, která obsahuje 75 mol.% látky A za tlaku $p = 1$ MPa, podle Amagatova zákona, b) tlak směsi podle Daltonova zákona v případě, že v autoklávu o objemu $2,5 \text{ dm}^3$ je 1 mol směsi obsahující 50 mol.% látky A.
109. Vypočtete hustotu směsi ethylenu ($x_1 = 0,584$) a oxidu uhličitého ($x_2 = 0,416$) při teplotě 100°C a tlaku $27,6$ MPa. Při výpočtu použijte: a) Amagatův zákon, b) teorém korespondujících stavů, c) Redlichovu-Kwongovu rovnici.
Data: Při teplotě 100°C a tlaku $27,6$ MPa je kompresibilitní faktor ethylenu $z_1^\bullet = 0,780$ a oxidu uhličitého $z_2^\bullet = 0,623$. Zbývající data vyhledejte v tabulkách. Výslednou hodnotu porovnejte s experimentálně zjištěnou hustotou $\rho = 0,418 \text{ g/cm}^3$.
110. Při hydrogenaci ethylenu na ethan bylo postupováno následujícím způsobem. Do evakuovaného autoklávu o objemu 1 dm^3 byl připuštěn při teplotě 300 K ethylen až tlak dosáhl hodnoty 6 MPa. Poté byl autokláv připojen k bombě obsahující vodík. Při jakém tlaku v autoklávu má být zastaven přívod vodíku, aby byla v autoklávu výchozí reakční směs o stechiometrickém poměru $1:1$? Při výpočtech aplikujte:
a) stavovou rovnici ideálního plynu, b) van der Waalovu rovnici, c) teorém korespondujících stavů. Ve všech třech případech určete rovněž konečné látkové množství ethanu získaného za předpokladu úplné konverze a konečný tlak v autoklávu při $T=300$ K. Potřebná data vyhledejte v tabulkách.
111. Za předpokladu platnosti Redlichovy-Kwongovy rovnice a klasických kombinačních pravidel ($a = (\sum_{i=1}^k x_i \sqrt{a_i})^2$, $b = \sum_{i=1}^k x_i b_i$) vypočtete (za nízkých tlaků): a) Boyleovu teplotu u methanu a u butanu, b) Boyleovu teplotu ekvimolární směsi methanu a butanu. Je takto získaná teplota pod či nad hodnotou získanou ze vztahu $T_{B,lin} = \sum_{i=1}^k x_i T_{B,i}$, kde $T_{B,i}$ je Boyleova teplota čisté i -té složky.
112. Určete molární objem ethanolu za tlaku 15 MPa a teploty $293,15$ K.
Data: Hustota ethanolu při $293,15$ K a tlaku $0,1$ MPa je $\rho=0,789 \text{ g/cm}^3$. Koeficient stlačitelnosti ethanolu má za těchto podmínek hodnotu $\beta_T = 1,11 \cdot 10^{-9} \text{ Pa}^{-1}$, o níž předpokládejte, že nezávisí na tlaku.
113. Odhadněte molární objem vody při 40°C . Při teplotě 20°C vykazuje voda hustotu $\rho=0,9980 \text{ g cm}^{-3}$ a koeficient izobarické roztažnosti $\alpha_p = \left(\frac{\partial \ln V_m}{\partial T}\right)_p = 0,207 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. Při výpočtu předpokládejte, že tento koeficient nezávisí na teplotě. Ve skutečnosti se však tento koeficient s teplotou zvětšuje. Posuďte, zda objem vypočtený při zanedbání závislosti $\alpha_p = f(T)$ bude větší nebo menší než skutečný objem?

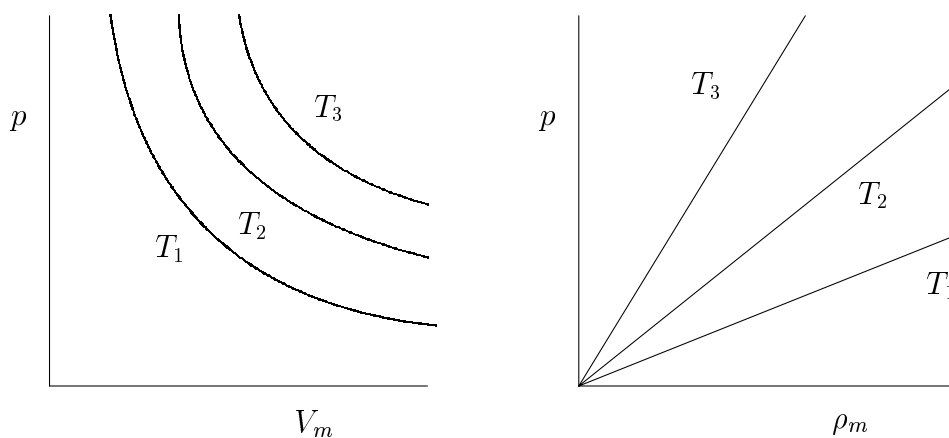
114. O kolik MPa se zvýší tlak v nádobě zcela zaplněné kapalným ethanolem při teplotě 25°C a tlaku $0,1\text{ MPa}$, zvýšíme-li teplotu o 1°C (objem nádoby zůstane konstantní). Data: koeficient izobarické roztažnosti $\alpha_p = 1,15 \cdot 10^{-3}\text{ K}^{-1}$, koeficient izotermické stlačitelnosti $\beta_T = 1,12 \cdot 10^{-3}\text{ MPa}^{-1}$.
115. Benzen má při teplotě 20°C a tlaku $0,1\text{ MPa}$ molární objem $88,86\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}$. Vypočítejte jak se změní objem při zvýšení teploty o 1 K a jaký bychom museli použít tlak při teplotě 21°C , pokud bychom chtěli získaný objem snížit na jeho původní hodnotu při 20°C . K výpočtu použijte hodnoty koeficientů roztažnosti $\alpha_p = 1,22 \cdot 10^{-3}\text{ K}^{-1}$ a stlačitelnosti $\beta_T = 0,95 \cdot 10^{-3}\text{ MPa}^{-1}$.
116. Odhadněte molární objem kapalného ethantiolu při 150°C . Experimentální hodnota je $V_m = 95\text{ cm}^3/\text{mol}$. Data: $T_c = 499\text{ K}$, $p_c = 5,49\text{ MPa}$, $V_{mc} = 207\text{ cm}^3/\text{mol}$.
117. Určete molární objem a hustotu nasyceného propanu při teplotě $341,71\text{ K}$ podle Rackettovy rovnice. Výsledek porovnejte s hodnotou převzatou z literatury $\rho = 0,409\text{ g/cm}^3$ ($V_m = 107,81\text{ cm}^3/\text{mol}$). Data: $T_c = 369,83\text{ K}$, $p_c = 4,248\text{ MPa}$, $V_c = 200\text{ cm}^3/\text{mol}$.
118. Vypočítejte hustotu ekvimolární směsi aceton(1)+benzen(2) při teplotě 25°C , je-li při této teplotě hustota čistého acetonu $\rho_1^{\bullet} = 0,7846\text{ g/cm}^3$ a benzenu $\rho_2^{\bullet} = 0,8736\text{ g/cm}^3$. Při výpočtu vycházejte z platnosti Amagatova zákona.
119. Vypočítejte hustotu roztoku, který obsahuje $25\text{ hm.}\%$ kyseliny sírové při 20°C . Při výpočtu aplikujte Amagatův zákon. Je-li skutečná hustota roztoku $\rho = 1,1783\text{ g/cm}^3$, vypočítejte relativní chybu v procentech. Data: $\rho_{H_2O}^{\bullet} = 0,9982\text{ g/cm}^3$, $\rho_{H_2SO_4}^{\bullet} = 1,8305\text{ g/cm}^3$.
120. Směs benzenu (B) a chlorbenzenu (C) se prakticky chová podle Amagatova zákona. Za tohoto předpokladu vypočítejte, kolik cm^3 chlorbenzenu musíme přidat ke 100 cm^3 benzenu, abychom při 20°C získali směs stejné hustoty jako má voda. Data: $\rho_{H_2O}^{\bullet} = 0,9982\text{ g/cm}^3$, $\rho_B^{\bullet} = 0,8736\text{ g/cm}^3$, $\rho_C^{\bullet} = 1,1058\text{ g/cm}^3$.
121. Při teplotě 150 K má methan tlak nasycených par $1,04\text{ MPa}$. Molární objem methanu za tlaku, který odpovídá tlaku nasycených par je v kapalném stavu $44,4\text{ cm}^3/\text{mol}$ a v plynném stavu $981,5\text{ cm}^3/\text{mol}$. Vypočítejte maximální látkové množství methanu, které může být obsaženo v autoklávu o objemu 5 dm^3 při uvedené teplotě: a) je-li methan pouze v plynném stavu, b) je-li methan v autoklávu v kapalně i v plynné fázi. Tlak v nádobě nesmí přesáhnout hodnotu $1,04\text{ MPa}$.
122. Vypočítejte látková množství kapalně a plynné fáze v nádobě o objemu 10 dm^3 , obsahující 10 mol butanu při teplotě 300 K . Data: Molární objem nasyceného kapalného butanu při 300 K je $100\text{ cm}^3/\text{mol}$, molární objem nasyceného plynného butanu při této teplotě je $8,83\text{ dm}^3/\text{mol}$, tlak nasycených par butanu při 300 K je 260 kPa .
123. Při teplotě 250 K má ethan tlak nasycených par $1,302\text{ MPa}$. Hustota nasyceného kapalného ethanu je $\rho^{(l)} = 0,4582\text{ g/cm}^3$ a nasyceného plynného ethanu $\rho^{(g)} = 0,02371\text{ g/cm}^3$. Jaký bude tlak v tlakové láhvi o objemu 5 dm^3 a kolik ethanu se bude nacházet v kapalně fázi, bude-li v tlakové láhvi obsaženo: a) 1 mol , b) 5 mol , c) 10 mol ethanu.

124. Ampule válcovitého tvaru o výšce 10 cm a poloměru 0,564 cm byla při 25°C naplněna z 1/2 kapalnou vodou a zatavena. Ve vzdušném termostatu byla ampule zahřata na 180°C. Na základě následujících dat vypočtete objem kapalné vody v ampuli při teplotě 180°C. Předpokládejte, že objem ampule se nezměnil. Určete tlak v ampuli (rozpuštnost vzduchu ve vodě zanedbejte a předpokládejte platnost stavové rovnice ideálního plynu).
Data: p^\ominus - tlak nasycených par vody; $V_m^{(g)}$ resp. $V_m^{(\ell)}$ molární objem vody v plynné resp. kapalně fázi při
25°C : $p^\ominus = 3,20$ kPa, $V_m^{(\ell)} = 18,0$ cm³/mol, $V_m^{(g)} = 781,2$ dm³/mol a
180°C : $p^\ominus = 1,02$ MPa, $V_m^{(\ell)} = 20,3$ cm³/mol, $V_m^{(g)} = 3,49$ dm³/mol.
125. Vypočtete objem kapalné fáze propanu v autoklávu při $T=300$ K na základě následujících dat: objem autoklávu $V=1$ dm³, tlak nasycených par propanu $p^\ominus=1014,7$ kPa, $B=-382$ cm³/mol, $\rho^{(\ell)}=0,4892$ g/cm, celkové látkové množství propanu v autoklávu 5,8 mol, (B je druhý viriální koeficient). Návod: Určete nejdříve $V_m^{(g)}$ a $V_m^{(\ell)}$.
126. Kritická teplota a kritický tlak tetrachlormethanu je 283,1°C a 4560 kPa. Hustoty rovnovážné kapaliny a páry CCl₄ při několika teplotách jsou uvedeny v následující tabulce. Pomocí Cailletet-Mathiasova pravidla určete kritický objem tetrachlormethanu. Na základě získané hodnoty určete rovněž kompresibilitní faktor v kritickém bodu. ($M_{CCl_4} = 154$ g mol⁻¹).

t°C	200	250	270	280
$\rho^{(\ell)}$ [g/cm ³]	1,1888	0,9980	0,8666	0,7634
$\rho^{(g)}$ [g/cm ³]	0,0742	0,1754	0,2710	0,3597

Výsledky:

- a) $p_2 = 200$ kPa, b) $T_2 = 219,86$ K.
- V prvním to budou rovnoosé hyperboly, v druhém svazek polopřímek. Viz obr. 2.6
- [$V_{A12} = 162$ m³], $m_{vzd.celk} = 191,3$ kg, $p_2 = 324$ MPa.
- Předpokládáme, že pevnost materiálu není teplotou ovlivněna. $T = 451,05$ K.
- $p = 38,757$ MPa. Skutečný tlak odpovídá tlaku nasycených par nad kapalným oxidem uhličitým při teplotě 20°C. V bombičce je přítomen převážně kapalný oxid uhličitý.
- $m = 17,30$ g.
- $m = 4,86 \cdot 10^{-2}$ g/m³.
- $m = 1,236$ g.
- $M = 44,91$ g/mol. Skutečná hodnota M bude o něco (obvykle) menší - vzhledem k neidealitě.



Obrázek 2.6: Izotermy v $p - V$ a $p - \rho$ diagramu pro ideální plyn

10. $M = 203,1 \text{ g/mol}$. Ve formě Hg.
11. $[V_m = 20,65 \text{ dm}^3]$, $d = 3,404 \text{ dm}$.
12. $[V_{due} = 30,27 \text{ dm}^3]$, $m = 101,2 \text{ g}$,
 $[p_{80} = 0,337 \text{ MPa }]$, přetlak $0,237 \text{ MPa}$,
 $[p_{-20} = 0,247 \text{ MPa }]$, přetlak $0,147 \text{ MPa}$.
13. $p_2 = 6,107 \text{ kPa}$.
14. $[n_{O_2} = 1,34 \cdot 10^8 \text{ mol}$, $m_{O_2} = 4,285 \cdot 10^6 \text{ kg }]$, $m_{vzduch} = 18,46 \cdot 10^6 \text{ kg}$,
 $m_{Ar} = 2,55 \cdot 10^5 \text{ kg}$.
15. $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2 \text{CO}_2$
 $V = 271,6 \text{ dm}^3$, $[V_{bublinka} = 1,796 \cdot 10^{-4} \text{ dm}^3]$, $N_{bublin} = 1,512 \cdot 10^6$, $\tau = 17,50 \text{ dnů}$.
- 16.
- | | | | | | | | | |
|----------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| bomba | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| p/MPa | 10 | 10 | 9,16 | 7,64 | 6,37 | 5,30 | 4,42 | 3,68 |
| bomba | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | |
| p/MPa | 3,07 | 2,56 | 2,13 | 1,78 | 1,48 | 1,23 | 1,03 | |
- 17.
- | | | | | |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|
| p/atm | 0,5 | 0,7 | 1,0 | 2,0 |
| $M/(\text{g mol}^{-1})$ | 26,13 | 26,16 | 26,21 | 26,42 |
- Extrapolace na $p = 0 \implies M = 26,05 \text{ g/mol}$.
18. $M = 56 \text{ g/mol}$, C:H=1:2, C_4H_8 .
19. [Hustota CO_2 v balonku musí dosáhnou hodnoty $1,04 \text{ g/cm}^3$, což by bylo při tlaku $p = 57,6 \text{ MPa}$.] $h = 5637 \text{ m}$.
20. $T = 592,35 \text{ K}$.
21. $[n_{max} = 30,68 \text{ mol }]$, $\tau_{max} = 195,8 \text{ min}$.

22. $m_{H_2} = 1,177 \text{ kg}$, chyba 11,8 g.
Vážením se dopustíme max. chyby $\Delta m = 200 \text{ g}$, která je 17 krát větší (tj. 17%).
23. [$V_{po} = 1000 \text{ dm}^3$, $V_{kon} = 51,79 \text{ dm}^3$, $n_{CCl_4,po} = 16,26 \text{ mol}$,
 $n_{CCl_4,kon} = 0,297 \text{ mol}$], získá se zpět 98,17%.
24. $M = 40,40 \text{ g/mol}$, (argon).
25. $V_m = 30,18 \text{ dm}^3/\text{mol}$, $z = 0,986$. Jako ideální plyn se nechová (chyba 1,4%).
26. a) $\rho = 0,608 \text{ g/cm}^3$, b) $z = 2,078$, c) $\rho_m = 21,71 \text{ mol/dm}^3$.
27. [$\rho_{mistnost} = 1,170 \text{ kg/m}^3$, $\rho_{okno} = 1,1138 \text{ kg/m}^3$,] a) hustota je menší o 4,79%.
b) $F = 0,5513 \cdot 10^{-6} \text{ N/cm}^3$.
28. [$M_s = 28,96 \text{ g/mol}$, $M_v = 28,617 \text{ g/mol}$.] Hustota bude nižší o 1,046%.

29.

Varianta	x_{H_2}	w_{H_2}	p_{celk}/kPa	p_{H_2}/kPa
I	0,2	0,01123	50	10
II	0,2	0,01123	41,66	8,33
III	0,5	0,04348	14,28	7,14
IV	0,2	0,01123	83,33	16,66
V	0,25	0,01492	80	20

30. $p_2 = 115,47 \text{ kPa}$.
31. [$n_{N_2} = 4,103 \text{ mol}$, $n_{H_2} = 28,72 \text{ mol}$], a) $x_{N_2} = 0,125$, b) $w_{N_2} = 0,6667$.
32. [$n_{naft} = 7,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$, $n_{vzd} = 11,97 \text{ mol}$], $V_{vzd} = 288,0 \text{ dm}^3$.
33. [$p_{vzd,1} = 57,34 \text{ kPa}$, $p_{vzd,2} = 97,67 \text{ kPa}$], $V_2 = 48,73 \text{ m}^3$,
[$n_{voda,zkond} = 1406,3 \text{ mol}$], 25,33 kg vody.
34. Pro $x_{CH_4} > 0,537$ bude směs lehčí než vzduch.
35. $c_{O_2} = 8,47 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$.
36. $\rho = 8,06 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3$.
37. $M = 28,92 \text{ g/mol}$, ($M_{skut.} = 27,0 \text{ g/mol}$.) $\alpha = 0,1327$.
38. $p_{CO_2} = p_{H_2} = 30 \text{ kPa}$, $p_{HCOOH} = 70 \text{ kPa}$.

39.

τ/min	0	4	8,6	19,7	42,8	53,4
p_{celk}/kPa	28,3	29,7	31,2	34,0	38,2	39,7
p_{CH_3CHO}/kPa	28,3	26,9	25,5	22,6	18,4	16,9
$p_{CO} = p_{CH_4}/\text{kPa}$	0	1,4	2,9	5,7	9,9	11,4

40. $V_{balon} = 976,5 \text{ m}^3$.
41. $m_2 = 126,1800 \text{ g}$.

42. a) $\alpha = 3,66 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, $\beta = 9,869 \cdot 10^{-6} \text{ Pa}^{-1}$,
 b) $\alpha = 3,354 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, $\beta = 1 \cdot 10^{-7} \text{ Pa}^{-1}$,
 $p = 10000 \text{ MPa}$.

43. $V \cdot p^{k_2} = C \cdot e^{k_1 T^k}$.

44. $p = 71,90 \text{ kPa}$.

45. $\ln(p_2/p_1) = -[Mg/(Rb)] \ln \frac{T_o + bh}{T_o}$, $p = 33,59 \text{ kPa}$, $T = 252 \text{ K}$.

46. $\bar{u} = 214 \text{ m/s}$, $u_{kv} = 234 \text{ m/s}$.

47.

molekula	H ₂	N ₂	O ₂	F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂
$\bar{u}/(\text{m/s})$	1979,6	531,2	496,9	456,0	333,8	222,3	176,4

48. $T = 4800 \text{ K}$.

49. $C_{vm}^o = (7/2)R = 29,10 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,
 $C_{vm}^o(\text{bez vibrace}) = (5/2)R = 20,78 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Z tab. VI (v $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

Látka	H ₂	N ₂	O ₂	F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂
$C_{vm}^o(300 \text{ K})$	20,61	20,76	23,31	24,88	25,87	27,78	29,54

Pozn. Molekuly vodíku a dusíku můžeme za normální teploty považovat za tuhé rotory. V případě halogenů (a částečně i kyslíku) se postupně uplatňuje i vibrační pohyb eventuálně i disociace molekul (u I₂), která zvyšuje tepelnou kapacitu látky.

50. $C_{pm} = 20,86 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $n_A = 1$. V plynné fázi jsou atomy Hg.

51.

Látka	Ar	H ₂ O	NH ₃	acetylen	butan
% vibr(300 K)	0	12,0	5,0	25,0	22,0
% vibr(1000 K)	0	32,0	46,0	64,0	65,0

52. U jednoatomových molekul plynů rychlost zvuku dosahuje z 80,8 % střední rychlosti molekul. Čím větší je hodnota C_{pm}^o , tj. čím více obsahuje molekula atomů, tím nižší je rychlost zvuku oproti střední rychlosti.

53. $T = 2405 \text{ K}$, $p = 3,33 \text{ MPa}$, $E_{kin} = 30000 \text{ J/mol} \equiv (3/2)RT$.

54. a), b) viz obr. 2.7,

c) $T = 50 \text{ K}$, $\left(\frac{\partial z}{\partial p}\right)_T = -7,938 \cdot 10^{-2} \text{ MPa}^{-1}$; $T = 300 \text{ K}$, $\left(\frac{\partial z}{\partial p}\right)_T = 6,014 \cdot 10^{-3} \text{ MPa}^{-1}$.

55. $V_m = 9,177 \text{ dm}^3/\text{mol}$, $V_m^* = 9,977 \text{ dm}^3/\text{mol}$, 8,7%.

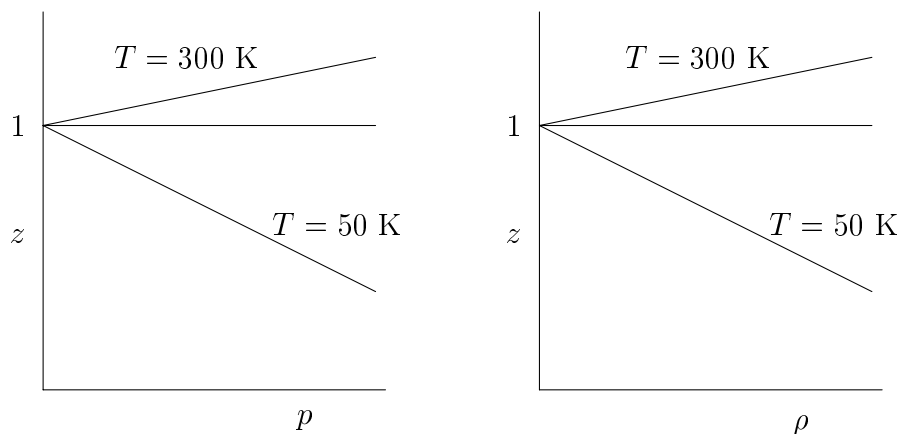
56. [$V_m = 756,84 \text{ cm}^3/\text{mol}$], $\rho = 58,15 \text{ g/dm}^3$.

57. $p = 0,2309 \text{ MPa}$.

58. $V_m^2 - 1662,8 V_m + 3,0981 \cdot 10^5 = 0$,

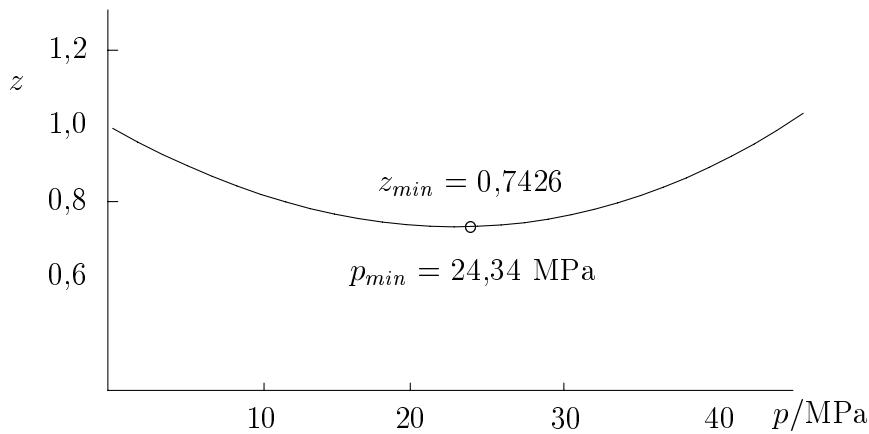
$V_{1m} = 1449,4 \text{ cm}^3/\text{mol}$, ($V_{2m} = 213,4 \text{ cm}^3/\text{mol}$ bez fyzikálního významu - viz následující příklad).

59. $\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T = -\frac{RT}{V_m^2} - \frac{2RTB}{V_m^3} = -\frac{RT}{V_m^2} \left[1 + \frac{2B}{V_m}\right] \implies V_m > -2B$.
 Druhé řešení tuto podmínku nesplňuje.



Obrázek 2.7: Závislost kompresibilitního faktoru na tlaku a na koncentraci

60. a) [$B = -1083 \text{ cm}^3$], $V_{m1} = 18,248 \text{ dm}^3/\text{mol}$, ($V_{m2} = 1,1513 \text{ dm}^3/\text{mol}$ je nefyzikální)
 b) [$pV_m/R = 360,837 = T + B(T) \cdot T/20000$]; $T = 378,1 \text{ K}$.
61. $B = -733,1 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $V_m = 11661 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $z = 0,9408$.
62. [$a = 0,23026 \cdot 10^6 \text{ MPa cm}^6 \text{ mol}^{-2}$, $b = 43,06 \text{ cm}^3/\text{mol}$], $B = -49,83 \text{ cm}^3/\text{mol}$
 tlakový viriální rozvoj: $p = 5,765 \text{ MPa}$
 objemový viriální rozvoj: $V_m = 430 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $p = 5,188 \text{ MPa}$.
63. $\beta_T = [RT/p^2]/[RT/p + B] = RT/[RTp + Bp^2]$.
64. id.plyn $\alpha_p = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$
 r.plyn [$B = -343,94 \text{ cm}^3/\text{mol}$], $\frac{dB}{dT} = 4,1164 \text{ cm}^3/(\text{mol} \cdot \text{K})$,
 $\alpha_p = 2,963 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, odch. 15,6%.
65. $T_B = 952,9 \text{ K}$.
66. [$0 = 545,4 - 360,7 \cdot \exp(527,6/T)$], $T_B = 1276 \text{ K}$.
67. a) Parabolický průběh, viz obr 2.8.
 Pro $p = 0$ platí $z = 1$, $(\frac{\partial z}{\partial p})_T < 0$, ($p \rightarrow \infty$, $z \rightarrow \infty$, $(\frac{\partial z}{\partial p})_T \rightarrow \infty$)
 b) Minimum je při tlaku 24,34 MPa, $z = 0,7426$.
68. [$(\frac{\partial p}{\partial V})_T = -\frac{RT}{V_m^2} - 2B/V_m^3 - 3C/V_m^4 = 0$, $(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2})_T = \frac{2RT}{V_m^3} + 6B/V_m^4 + 12C/V_m^5 = 0$,
 $B = -RT_c V_c$, $C = (1/3)V_c^2 RT_c$], $z_c = 1/3$,
 v.d.W. $z_c = 3/8 = 0,375$.
69. b), c).
70. Monotonně stoupající křivka. V kritickém bodu má však nulovou směrnici a inflexní bod.
71. Koeficient stlačitelnosti je nekonečně velký při nulovém a při kritickém tlaku.
72. $p^* = 196,69 \text{ kPa}$, $p = 0,1895 \text{ MPa} = 189,5 \text{ kPa}$, (odch. 2,17%).



Obrázek 2.8: Závislost kompresibilitního faktoru methanu na tlaku

73. a) $p = 21,75$ MPa (chyba 64%), b) $p = 17,31$ MPa (chyba 30,6%), c) $p = 13,86$ MPa (chyba 4,60%).
74. [$V_m = 500$ cm³/mol] . a) $p = 8,699$ MPa, b) $p = 5,785$ MPa, c) $p = 5,992$ MPa.
75. 1) [$V_m = 88,0196$ cm³/mol] , $p^* = 29,58$ MPa, (chyba 218%),
 $p_{vdW} = 10,41$ MPa, (chyba 11,9%), $p_{RKw} = 9,394$ MPa, (chyba 1,0%).
 2) [$V_m = 58,6707$ cm³/mol] , $p^* = 44,37$ MPa, (chyba 217%),
 $p_{vdW} = 57,74$ MPa, (chyba 312%), $p_{RKw} = 19,39$ MPa, (chyba 38,5%).
76. [$V_m = 100$ cm³/mol, $a = 0,46132 \cdot 10^6$ cm⁶·mol⁻²·MPa, $b = 58,23$ cm³/mol] ,
 $p = 15,20$ MPa.
77. [$V_{m1} = 200$ cm³/mol] , $p_1 = 9,853$ MPa,
 [$V_{m2} = 150$ cm³/mol] , $p_2 = 14,36$ MPa.
78. [$a = 3,6528 \cdot 10^5$ cm⁶·mol⁻²·MPa, $b = 42,798$ cm³/mol] , $T(v.d.W) = 309,62$ K.
79. [$V_m = 88,02$ cm³/mol, $15 = 0,14252 T - 623,54/\sqrt{T}$,] $T = 341,9$ K.
80. [$V_m^* = 341$ cm³/mol, $p = 8,314 \cdot 410 / (V_m - 37,14) - 0,42267 \cdot 10^6 / V_m^2$] ,
 $V_m = 216$ cm³/mol.
81. a) $V_m = RT/p = 520,7$ cm³/mol,
 b) vdW: [$a = 0,36528 \cdot 10^6$ cm⁶·mol⁻²·MPa, $b = 42,798$ cm³/mol] ,
 $V_m = 400,6$ cm³/mol, [$p = 5,0003$ MPa] ,
 c) RKw: [$a = 6,46015 \cdot 10^6$ cm⁶·mol⁻²·MPa·K^{1/2}, $b = 29,685$ cm³/mol] ,
 $V_m = 389,4$ cm³/mol, [$p = 5,0007$ MPa] .
82. [$V_{1,exp} = 323,59$ cm³/mol, $V_{2,exp} = 53,248$ cm³/mol] ,
 a) id.plyn 75 atm, chyba 0,8%, 800 atm, chyba 57,4%
 b) v.d.W.
 [$p_1 = 7,59937$ MPa, $V_{m1} = 311,1$ cm³/mol] , chyba = 3,8%,
 [$p_2 = 81,06$ MPa, $V_{m2} = 59,705$ cm³/mol] , chyba = 12%.
83. $a = 0,46132 \cdot 10^6$ cm⁶·mol⁻²·MPa, $b = 58,23$ cm³/mol, $V_m^* = 415,7$ cm³/mol,
 $V_m = 207$ cm³/mol, $n = 4,831$ mol \equiv 135,1 g.

84. [$a = 0,36528 \cdot 10^6 \text{ cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{MPa}$, $b = 42,798 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $V_m^* = 433,9 \text{ cm}^3/\text{mol}$,
 $V_m = 305,3 \text{ cm}^3/\text{mol}$], $n = 3,275 \text{ mol} \equiv 144,13 \text{ g}$.
85. [$V_m^* = 246,9 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $V_m = 188 \text{ cm}^3/\text{mol}$], $n = 5,319 \text{ mol}$.
86. [$a = 3,645 \cdot 10^5 \text{ cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{MPa}$, $b = 51,96 \text{ cm}^3/\text{mol}$,
 $V_{m1} = 333 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $V_{m1} = V_{m2}$], $p_2 = 6,4797 \text{ MPa}$.
87. [$V_{m1} = 733,5 \text{ cm}^3/\text{mol}$], $n = 1,0905 \text{ mol}$, [$V_{m2} = 110,02 \text{ cm}^3/\text{mol}$],
 $p = 20,27 \text{ MPa}$.
88. [$V_{m1} = 733,5 \text{ cm}^3/\text{mol}$], $n = 1,0905 \text{ mol}$, [$V_{m2} = 137,53 \text{ cm}^3/\text{mol}$],
 $p = 16,419 \text{ MPa}$.
89. [$a = 0,137 \cdot 10^6 \text{ cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{MPa}$, $b = 38,688 \text{ cm}^3/\text{mol}$,
 $V_m = 241 \text{ cm}^3/\text{mol}$], $p_2 = 18,29 \text{ MPa}$.
90. [$T_r = 1,05$, $p_r = 2,0$, $z = 0,35$], $V_m = 65,3 \text{ cm}^3/\text{mol}$.
91. [$T_c = 425,12 \text{ K}$, $p_c = 3,796 \text{ MPa}$, $T_r = 1,23$, $p_r = 3,5$,
 $z \doteq 0,60$], $V_m = 196 \text{ cm}^3/\text{mol}$, chyba 2%.
92. [$T_r = 1,063$, $p_r = 1,19$, $z = 0,53$], $n = 4,54 \text{ mol} \equiv 127,1 \text{ g}$.
93. [$T_r = 1,05$, $V_r^{NO} = 0,1836$, $z = 0,35$], $p = 14,78 \text{ MPa}$.
94. [$T_c = 304,17 \text{ K}$, $p_c = 7,386 \text{ MPa}$, $p_r = 2,03$, $V_r^{NO} = 0,2571$,
 $z = 0,46$], $T = 345 \text{ K}$.
95. [$T_{r1} = 1,025$, $p_{r1} = 1,024$, $z_1 = 0,50$, $n = 0,003841 \text{ mol}$,
 $T_{r2} = 1,221$, $V_{r2}^{NO} \doteq 0,5$, $z_2 = 0,69$], $p_2 = 8,22 \text{ MPa}$.
96. [$T_{r1} = 1,1$, $p_{r1} = 0,5$, $z_1 = 0,86$,
 $T_{r2} = 1,2$, $p_{r2} = 2,0$, $z_2 = 0,59$], $V_2 = 1,870 \text{ dm}^3$.
97. $B = \sum x_i B_i = -590,4 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $V_m = 1506,8 \text{ cm}^3/\text{mol}$.
98. [$a = 0,37628 \cdot 10^6 \text{ cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{MPa}$, $b = 54,095 \text{ cm}^3/\text{mol}$], $p = 1,8436 \text{ MPa}$.
99. a) $p = 9,732 \text{ MPa}$ (chyba 41%).
b) [$b = 71,806 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $a = 0,56797 \cdot 10^6 \text{ cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{MPa}$],
 $p = 7,061 \text{ MPa}$, (chyba 2,50%).
c) [$b = 49,818 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $a = 10,263 \cdot 10^6 \text{ cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{MPa}$],
 $p = 7,114 \text{ MPa}$, (chyba 3,25%).
100. [$b = 54,095 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $a = 0,37628 \cdot 10^6 \text{ cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{MPa}$], $T = 280,28 \text{ K}$.
101. [$a = 0,40976 \cdot 10^6 \text{ cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{MPa}$, $b = 56,302 \text{ cm}^3/\text{mol}$], $V_m = 135,7 \text{ cm}^3/\text{mol}$.
102. [Za předpokladu lineární závislosti $p = p(x_1)$ za konstantní teploty a molárního objemu bychom dostali: $x_1 = (p-p_2)/(p_1-p_2) = 0,6592$, ($p_1 = p_{CH_4} = 16,97 \text{ MPa}$, $p_2 = p_{CO_2} = 11,19 \text{ MPa}$);
řešením van der Waalsovy rovnice bychom obdrželi
 $x_1 = 0,6326$, ($a = 0,2785 \cdot 10^6 \text{ cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{MPa}$, $b = 43 \text{ cm}^3/\text{mol}$).

103. [$T'_c = 259,41 \text{ K}$, $p'_c = 4,763 \text{ MPa}$, $z = 0,482$], $V_m = 76,25 \text{ cm}^3/\text{mol}$.
104. [$T'_c = 282,5 \text{ K}$, $V_c^{NO} = 575,4 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $T_r = 1,337$, $(V'_r)^{NO} = 0,561$, $z = 0,77$],
 $p = 7,49 \text{ MPa}$, (chyba 8,7%).
105. [$p'_c = 3,71 \text{ MPa}$, $p'_r = 1,348$, $V'_c = 929,8 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $(V'_r)^{NO} = 0,43$,
 $z = 0,53$], $T = 453 \text{ K}$.
106. [$T'_c = 218,2 \text{ K}$, $p'_c = 4,73 \text{ MPa}$, $M = 19,6 \text{ g/mol}$, $T'_r = 1,42$, $p'_r = 1,057$,
 $z = 0,89$, $V_m = 460,5 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $\rho_m = 0,00217 \text{ mol/cm}^3$], $\rho = 0,0425 \text{ g/cm}^3$.
107. [$z = 0,6495$], $V_m(\text{Amagat}) = 134,9 \text{ cm}^3/\text{mol}$.
108. a) $V_m = 8,5 \text{ dm}^3$.
b) [$V_{mi} = 5 \text{ dm}^3/\text{mol}$], $p = 3,5 \text{ MPa}$.
109. a) [$V_m = 80,32 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $M = 34,691 \text{ g/mol}$], $\rho = 0,4319 \text{ g/cm}^3$, (3,32%).
b) Kay: [$T'_c = 291,42 \text{ K}$, $p'_c = 6,015 \text{ MPa}$, $T'_r = 1,280$, $p'_r = 4,588$,
 $z = 0,72$, $V_m = 80,92 \text{ cm}^3/\text{mol}$], $\rho = 0,4287 \text{ g/cm}^3$ (2,56%).
c) RKw: [$b = 36,00 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $a = 7,261 \cdot 10^6 \text{ cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{MPa} \cdot \text{K}^{1/2}$,
 $V_m = 83,57 \text{ cm}^3/\text{mol}$], $\rho = 0,4151 \text{ g/cm}^3$ (0,70 %).
110. a) $n_{\text{ethylen}} = n_{\text{ethan}} = 2,405 \text{ mol}$, $p_2 = 12 \text{ MPa}$, $p_{kon} = 6 \text{ MPa}$.
b) ethylen : [$T = 300 \text{ K}$, $V_m = 207 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $n_{\text{ethylen}} = n_{\text{ethan}} = 4,831 \text{ mol}$,
směs : $x_1 = x_2 = 0,5$ $b = 42,425 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $a = 0,1750 \cdot 10^6 \text{ cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{MPa}$,
 $V_{m2} = 103,5 \text{ cm}^3/\text{mol}$], $p_2 = 24,50 \text{ MPa}$,
ethan : [$V_m = 207 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $a = 0,55797 \cdot 10^6 \text{ cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{MPa}$,
 $b = 65,128 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $p_{kon} = 4,559 \text{ MPa}$],
c) [$n_{\text{ethylen}} = n_{\text{ethan}} = 4,54 \text{ mol}$, $V_m = 220,26 \text{ cm}^3/\text{mol}$,
směs : $T'_c = 157,77 \text{ K}$, $V'_c = 339,33 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $T'_r = 1,901$, $V'_r = 0,3246$,
 $z = 1,03$], $p = 23,32 \text{ MPa}$,
[ethan : $T_r = 0,9826$, $V_r = 0,4277$, $z = 0,42$], $p = 4,756 \text{ MPa}$ (část bude asi
v kapalném stavu).
111. a) $T_B = \left(\frac{a}{Rb}\right)^{2/3}$, $T_{B,1} = 552,4 \text{ K}$, $T_{B,2} = 1232,1 \text{ K}$, b) $T_{B,lin} = 892,3 \text{ K}$,
[směs : $b = 55,293 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $a = 12,899 \cdot 10^6 \text{ cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{MPa}$],
 $T_{B,komb} = 923,4 \text{ K}$.
112. $V_{m2} = 57,48 \text{ cm}^3/\text{mol}$, [$\rho_2 = 0,802 \text{ g/cm}^3$].
113. [$V_{m1} = 18,05 \text{ cm}^3/\text{mol}$], $V_{m2} = 18,125 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Získá se menší objem.
114. [$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha}{\beta} = 1,026 \text{ MPa/K}$], $\Delta p = 1,026 \text{ MPa}$.
115. $V_m(T_2) = 88,968 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $p_2 = 1,380 \text{ MPa}$.
116. [$z_c = 0,274$, $M = 62,13 \text{ g/mol}$], $V_m = 97,2 \text{ cm}^3/\text{mol}$.
117. [$z_c = 0,27631$, $T_r = 0,92396$, $V_m = 108,01 \text{ cm}^3/\text{mol}$], $\rho = 0,4082 \text{ g/cm}^3$.
Chyba v odhadu je 0,18%.
118. $\rho = 0,8333 \text{ g/cm}^3$.

119. [$V_{m1} = 18,048 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $V_{m2} = 53,58 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $x_2 = 0,057696$, $x_1 = 0,942304$,
 $\bar{M} = 22,635 \text{ g/mol}$, $V_m = 20,098 \text{ cm}^3/\text{mol}$], $\rho = 1,1262 \text{ g/cm}^3$, chyba 4,42%.
120. [$M_B = 78,108 \text{ g/mol}$, $M_C = 112,557 \text{ g/mol}$,
 $V_{mB} = 89,409 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $V_{mC} = 101,79 \text{ cm}^3/\text{mol}$,
 $n_B = 1,118 \text{ mol}$, $x_B = 0,4957$, $n_C = 1,137 \text{ mol}$], $V_C = 115,8 \text{ cm}^3$.
121. $n^{(g)} = 5,094 \text{ mol}$, $n^{(\ell)} = 112,61 \text{ mol}$.
122. $n^{(\ell)} = 8,969 \text{ mol}$, $n^{(g)} = 1,031 \text{ mol}$.
123. [$V_m^{(\ell)} = 65,62 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $V_m^{(g)} = 1268 \text{ cm}^3/\text{mol}$,
 $V_m^{(g)} = \mathbf{RT}/p + B \implies B = -328,4 \text{ cm}^3/\text{mol}$],
a) $p = 0,3901 \text{ MPa}$, $n^{(\ell)} = 0$,
b) $p = 1,302 \text{ MPa}$, $n^{(\ell)} = 1,114 \text{ mol}$,
c) $p = 1,302 \text{ MPa}$, $n^{(\ell)} = 6,387 \text{ mol}$.
124. [$n^{(\ell)} = 0,27777 \text{ mol}$;
 180°C : $n^{(g)} = 0,001257 \text{ mol}$, $n^{(\ell)} = 0,2765 \text{ mol}$],
 $V^{(\ell)} = 5,613 \text{ cm}^3$, délka sloupce $5,613 \text{ cm}$.
[vzduch: $p_2 = 0,173 \text{ MPa}$], $p_{celk} = 1,193 \text{ MPa}$.
125. [$V_m^{(g)} = 2076,1 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $V_m^{(\ell)} = 90,135 \text{ cm}^3/\text{mol}$,
 $n^{(g)} = 0,2403 \text{ mol}$, $n^{(\ell)} = 5,597 \text{ mol}$], $V^{(\ell)} = 501,1 \text{ cm}^3$.
126. [$\rho_c \doteq 0,5589 \text{ g/cm}^3$], $V_{mc} = 275,5 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $z_c = 0,2715$.

Kapitola 3

První věta termodynamiky

3.I Stanovení tepelné kapacity na základě kalorimetrických měření

Vypočítejte tepelnou kapacitu C_{pm} kapalného tetrachlormethanu na základě následujících dat: Kalorimetr byl naplněn 200 g CCl_4 . Po vytemperování na teplotu 10°C bylo zapnuto elektrické topení. Topným tělískem procházel proud $I = 1,2$ A po dobu $\tau = 30$ s. Odpor topného tělíska R byl 80Ω . Zvýšení teploty (po provedení nutných korekcí) bylo $2,21^\circ\text{C}$. "Vodní hodnota" kalorimetru (tepelná kapacita kalorimetru bez náplně) C_{kal} je 1394 J/K.

Řešení: Dodaná tepelná energie elektrického topení

$$Q = RI^2\tau = 80 \cdot 1,2^2 \cdot 30 = 3456 \text{ J}.$$

Teplo potřebné na ohřátí tetrachlormethanu

$$Q_{\text{CCl}_4} = Q - Q_{kal} = 3456 - 2,21 \cdot 1394 = 375 \text{ J}.$$

Měrná tepelná kapacita tetrachlormethanu za konstantního tlaku (přesněji střední měrná tepelná kapacita pro interval 10 až $12,21^\circ\text{C}$)

$$c_p = \frac{Q_{\text{CCl}_4}}{\Delta T m} = \frac{375}{2,21 \cdot 200} = 0,848 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}.$$

Molární tepelná kapacita za konstantního tlaku:

$$C_{pm} = M c_p = 153,82 \cdot 0,848 = 130,4 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}.$$

Poznámka:

Vzhledem k tomu, že došlo ke zvýšení teploty, muselo v uzavřené nádobce dojít i ke zvýšení tlaku par a získaná tepelná kapacita byla naměřena na křivce nasycení, t.zn. c_{sat} . Rozdíl mezi c_p a c_{sat} je však pod normální teplotou varu zcela zanedbatelný.

3.II Výpočet Q , ΔH , ΔU za konstantního tlaku ze závislosti tepelné kapacity na teplotě

Molární tepelnou kapacitu (v $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) vodní páry ve stavu ideálního plynu vystihuje v teplotním intervalu 300 až 1000 K vztah

$$C_{pm}^o = a + bT + cT^2 = 31,63 + 5,083\cdot 10^{-3}T + 4,597\cdot 10^{-6}T^2. \quad (3.1)$$

S pomocí tohoto vztahu vypočítejte:

a) teplo Q , objemovou práci W , změnu vnitřní energie ΔU a změnu entalpie ΔH doprovázející ohřátí 1 mol páry za tlaku 100 kPa z teploty 400 K na teplotu 600 K, b) střední molární tepelnou kapacitu vodní páry pro teplotu 300 až 400 K, 300 až 500 K, ..., 300 až 1000 K, c) na základě vypočítaných středních tepelných kapacit určete teplo potřebné na ohřátí 1 mol vodní páry z 400 K na 600 K.

Řešení: a) Protože jde o izobarický děj, platí

$$\begin{aligned} Q &= \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} nC_{pm}^o dT = \\ &= 31,63(600 - 400) + \frac{5,083\cdot 10^{-3}}{2}(600^2 - 400^2) + \\ &+ \frac{4,597\cdot 10^{-6}}{3}(600^3 - 400^3) = 6326 + 508,3 + 232,9 = 7067,2 \text{ J}. \end{aligned} \quad (3.2)$$

Změnu vnitřní energie vodní páry určíme podle rovnice

$$\begin{aligned} \Delta U &= \int_{T_1}^{T_2} n(C_{pm}^o - R)dT = \Delta H - nR(T_2 - T_1) = \\ &= 7067,2 - 8,314(600 - 400) = 7067,2 - 1662,8 = 5404,4 \text{ J}. \end{aligned} \quad (3.3)$$

Práce při izobarickém ději je dána vztahem

$$\begin{aligned} W &= -p(V_2 - V_1) = -nR(T_2 - T_1) = \\ &= -1662,8 \text{ J}. \end{aligned} \quad (3.4)$$

b) Střední tepelná kapacita je definována vztahem

$$\bar{C}_{pm}^o = \frac{\int_{T_1}^{T_2} C_{pm}^o dT}{T_2 - T_1}. \quad (3.5)$$

S použitím závislosti (3.1) získáme

$$\begin{aligned} \bar{C}_{pm}^o &= a + \frac{b}{2}(T_1 + T_2) + \frac{c}{3}(T_2^2 + T_1T_2 + T_1^2) = \\ &= 31,63 + \frac{5,083\cdot 10^{-3}}{2}(300 + 400) + \frac{4,597\cdot 10^{-6}}{3}(400^2 + 300 \cdot 400 + 300^2) = \\ &= 33,98 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}. \end{aligned} \quad (3.6)$$

Ostatní hodnoty \bar{C}_{pm}^o uvádíme v tabulce:

T/K	300	400	500	600	700	800	900	1000
$\bar{C}_{pm}^o/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	33,57	33,98	34,41	34,88	35,38	35,91	36,47	37,06

c) Podle definiční rovnice pro \bar{C}_{pm}^o (3.5) můžeme psát

$$\bar{C}_{pm}^o(T)(T - 300) = \int_{300}^T C_{pm}^o dT .$$

Požadované teplo určíme ze vztahu

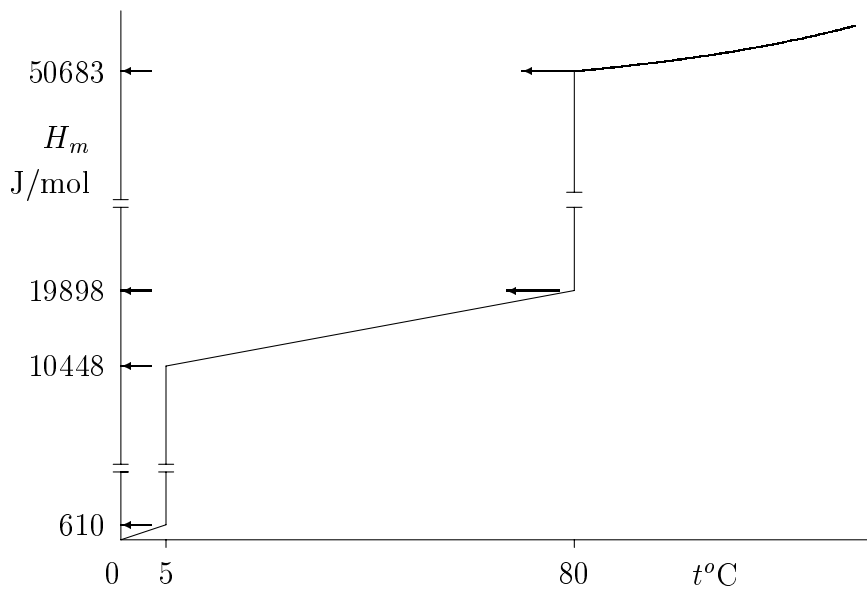
$$\begin{aligned} Q &= \int_{T_1}^{T_2} C_{pm}^o dT = (T_2 - 300)\bar{C}_{pm}^o(T_2) - (T_1 - 300)\bar{C}_{pm}^o(T_1) = \\ &= (600 - 300) \cdot 34,88 - (400 - 300) \cdot 33,98 = 7067 \text{ J} . \end{aligned} \quad (3.7)$$

(Malý rozdíl proti výsledku v bodu a) vznikl zaokrouhlením \bar{C}_{pm}^o na dvě desetinná místa.)

3.III Závislost entalpie benzenu na teplotě od 0°C do 200°C

Nakreslete schematicky a vyjádřete analyticky závislost entalpie pro 1 mol benzenu na teplotě za tlaku 101,3 kPa. Použijte následující data:

normální teplota tání $t_{nbt} = 5^\circ\text{C}$, entalpie tání $\Delta H_{tání} = 9838 \text{ J/mol}$, normální teplota varu $t_{nbv} = 80^\circ\text{C}$, výparná entalpie (teplo) při normální teplotě varu $\Delta H_{výp} = 30\,765 \text{ J/mol}$ a tepelné kapacity $C_{pm}^o(s) = 122 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $C_{pm}^o(\ell) = 126 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $C_{pm}^o(g) = 0,27T \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Entalpii tuhého benzenu při teplotě 0°C a tlaku 101,3 kPa přisudte nulovou hodnotu (referenční stav). Vypočítejte dále jaký bude objem kapalné a plynné fáze po ohřátí z 0°C na teplotu t za tlaku 101,32 kPa, bylo-li systému při tomto ději dodáno teplo 30000 J (hustota kapalného benzenu je $\rho = 0,8 \text{ g/cm}^3$).



Obrázek 3.1: Závislost entalpie benzenu na teplotě

Řešení: Závislost entalpie benzenu na teplotě je schematicky uvedena na obr.3.1. Pro teplotní interval do 5°C platí

$$\begin{aligned} H_m(s) &= H_m(T_o) + \int_{T_o}^T C_{pm}^o(s) dT = \\ &= 0 + 122(T - 273,15) = 122 t \text{ J/mol} , \end{aligned} \quad (3.8)$$

kde $T_o = 273,15$ K. Při teplotě 5°C je entalpie 1 mol tuhého benzenu $122 \cdot 5 = 610$ J/mol. Entalpie kapalného benzenu při 5°C bude

$$H_m(\ell, t_{nbt}) = H_m(s, T_{nbt}) + \Delta H_{tání} = 610 + 9838 = 10448 \text{ J/mol}.$$

Entalpie benzenu v průběhu tání při teplotě 5°C bude vyjádřena vztahem

$$H_m(t_{nbt}) = 610X + 10448(1 - X), \quad (3.9)$$

kde X je podíl tuhého benzenu.

Při teplotě 5 až 80°C je benzen za tlaku 101,3 kPa kapalný a pro závislost jeho entalpie na teplotě bude platit

$$\begin{aligned} H_m(\ell) &= H_m(\ell, t_{nbt}) + \int_{T_{nbt}}^T C_{pm}^o(\ell) dT = \\ &= 10448 + 126(T - 278,15) = [10448 + 126(t - 5)] \text{ J/mol}. \end{aligned} \quad (3.10)$$

kde $H_m(\ell, t_{nbt})$ je entalpie kapalného benzenu při teplotě $T_1 = T_{nbt} = 278,15$ K.

Entalpie kapalného benzenu při normální teplotě varu bude

$$H_m(\ell, t_{nbv}) = 10448 + 126(80 - 5) = 19898 \text{ J/mol}.$$

Entalpie plynného benzenu při normální teplotě varu bude

$$H_m(g, t_{nbv}) = 19898 + 30765 = 50663 \text{ J/mol}.$$

Celková entalpie benzenu, tj. systému obsahujícího benzen v kapalně i plynné fázi, se při normální teplotě varu řídí vztahem

$$H_m(t_{nbv}) = 19898X + 50663(1 - X), \quad (3.11)$$

kde X je podíl kapalného benzenu. Pro teplotu $t > 80^\circ\text{C}$ ($\doteq 353$ K) je entalpie plynného benzenu vyjádřena vztahem

$$H_m(g) = 50663 + \frac{0,27}{2}(T^2 - 353^2) = (33840 + 0,135T^2) \text{ J/mol}.$$

Dodáme-li jednomu molu benzenu za uvedených podmínek 30000 J, převedeme jej až na teplotu 80°C (viz obr.3.1). Podle vztahu (3.11) dostaneme

$$30000 = 19898X + 50663(1 - X)$$

a

$$X = \frac{50663 - 30000}{50663 - 19898} = 0,6716.$$

To znamená, že v kapalně fázi se nachází 0,6716 mol benzenu a v parní fázi to bude 0,3284 mol.

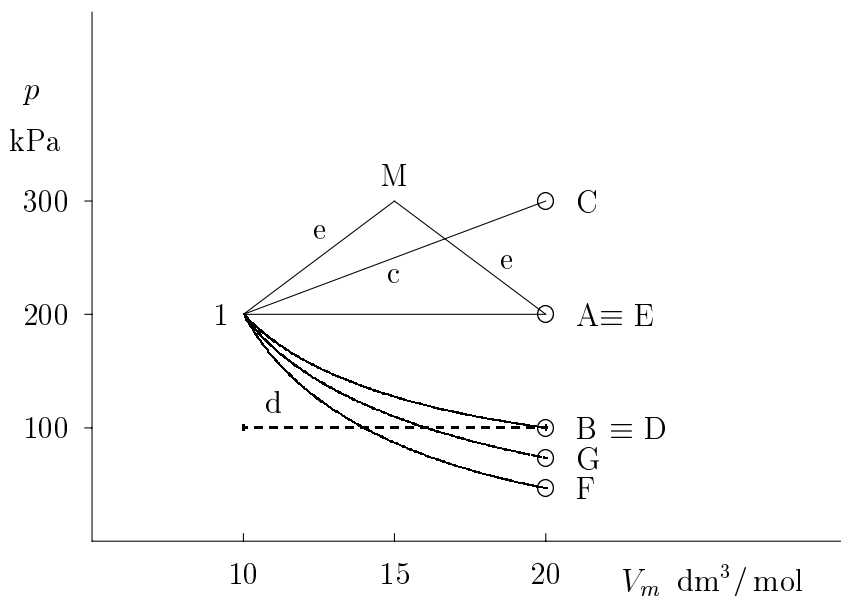
Kapalná fáze bude mít objem

$$V^{(\ell)} = \frac{n^{(\ell)} M}{\rho} = \frac{0,6716 \cdot 78,11}{0,8} = 65,6 \text{ cm}^3.$$

Parní fáze bude zaujímat objem

$$V^{(g)} = \frac{n^{(g)} RT}{p} = \frac{0,3284 \cdot 353,15}{101,32} = 9516 \text{ cm}^3.$$

Celkový objem bude $9516 + 65 = 9581 \text{ cm}^3$.



Obrázek 3.2: Výpočet objemové práce pro různé varianty

Poznámka:

I když neznáme absolutní hodnoty entalpie, je možno tímto způsobem sestavit tabulky hodnot entalpie v závislosti na teplotě a tlaku. Pomocí takových tabulek lze snadno provádět některé termodynamické výpočty.

3.IV Výpočet práce při různých dějích

Jeden mol ideálního plynu (s výjimkou úlohy ad g) je převeden z počátečního tlaku $p_1 = 200$ kPa a objemu $V_1 = 10$ dm³ na objem $V_2 = 20$ dm³ následujícími způsoby:

a) izobaricky proti tlaku $p = 200$ kPa, b) izotermicky a vratně, c) podél přímkou v diagramu $p - V$, která spojuje výchozí stav a konečný stav při $p_2 = 300$ kPa, d) nevratně proti stálému vnějšímu tlaku $p_o = 100$ kPa, e) překonávaný tlak se mění podle úseček e na obr.3.2, f) tlak se mění s objemem podle vztahu

$$pV^\kappa = p_1V_1^\kappa, \quad (3.12)$$

kde $\kappa = 1,4$. g) izotermicky a vratně, ale jeho stavové chování popisuje van der Waalova stavová rovnice

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}, \quad (3.13)$$

kde $a = 500$ dm⁶·mol⁻²·kPa, $b = 0,05$ dm³/mol.

Vypočítejte práci pro jednotlivé případy. Na obr.3.2 jsou jednotlivé alternativy schematicky znázorněny. Velká písmena A až G udávají konečný stav systému příslušející jednotlivým variantám.

Řešení: Objemová práce je dána vztahem

$$W_{obj} = - \int_{V_1}^{V_2} p(V)dV, \quad (3.14)$$

kde p je vnější tlak. Pro jednotlivé alternativy dostaneme:

a) V tomto případě platí $p = \text{konst}$ a ze vztahu (3.14) vyplývá

$$W_a = -p(V_2 - V_1) = -200(20 - 10) = -2000 \text{ J.}$$

b) Zde $p = n\mathbf{R}T/V$ a $T = \text{konst.}$ a potom platí

$$W_b = \int_{V_1}^{V_2} n \frac{\mathbf{R}T}{V} dV = -n\mathbf{R}T \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (3.15)$$

Pro výpočet potřebujeme znát teplotu systému, kterou určíme ze stavové rovnice ($n = 1$):

$$T = T_1 = \frac{p_1 V_1}{n\mathbf{R}} = \frac{200 \cdot 10}{8,314} = 240,5 \text{ K.}$$

Po dosazení do rovnice (3.15) je

$$W_b = -8,314 \cdot 240,5 \ln \frac{20}{10} = -1386 \text{ J.}$$

c) Při této alternativě se tlak mění lineárně s objemem. Výpočet je možno provést tak, že určíme rovnici přímky

$$p = p_1 + \frac{p_2 - p_1}{V_2 - V_1}(V - V_1)$$

a provedeme integraci. Jednodušší je postup, při němž vypočítáme přímo plochu kosodélníku pod úsečkou c na obr.3.2, která je rovna práci (záporně vzaté, je-li $V_2 > V_1$)

$$\begin{aligned} W_c &= -\frac{(V_2 - V_1)(p_2 + p_1)}{2} = \\ &= -\frac{10(200 + 300)}{2} = -2500 \text{ J.} \end{aligned} \quad (3.16)$$

d) Tento výpočet je analogický bodu a) s tím rozdílem, že za p dosazujeme skutečný překonávaný tlak p_o (který je v tomto případě mnohem nižší než tlak v systému)

$$W_d = -p_o(V_2 - V_1) = -1000 \text{ J.}$$

e) Rozdělíme-li celý proces na dva děje (první od bodu 1 do bodu M, druhý od bodu M do bodu E), můžeme aplikovat vztah (3.16). Potom platí

$$W_e = -\frac{(15 - 10)(300 + 200)}{2} - \frac{(20 - 15)(200 + 300)}{2} = -2500 \text{ J.}$$

f) Dosazením tlaku z rovnice (3.12) do (3.14) dostaneme

$$\begin{aligned} W_f &= -\int_{V_1}^{V_2} p dV = -p_1 V_1^\kappa \int_{V_1}^{V_2} V^{-\kappa} dV = \frac{p_1 V_1}{\kappa - 1} \left[\left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\kappa-1} - 1 \right] = \\ &= \frac{200 \cdot 10}{0,4} \left[\left(\frac{10}{20} \right)^{0,4} - 1 \right] = -1210,7 \text{ J.} \end{aligned} \quad (3.17)$$

g) Dosazením tlaku z rovnice (3.13) do rovnice (3.14) získáme

$$W_g = -\int_{V_1}^{V_2} p dV = -\mathbf{R}T \ln \frac{V_{m2} - b}{V_{m1} - b} - a \left(\frac{1}{V_{m2}} - \frac{1}{V_{m1}} \right). \quad (3.18)$$

Pro výpočet potřebujeme znát teplotu, kterou určíme z rovnice (3.13):

$$T = \frac{(p + a/V_m^2)(V_m - b)}{R} = \frac{(200 + 500/100)(10 - 0,05)}{8,314} = 245,3 \text{ K}.$$

Z rovnice (3.18) vyplývá

$$W_g = -8,314 \cdot 245,3 \ln \frac{20 - 0,05}{10 - 0,05} + 500 \left(\frac{1}{20} - \frac{1}{10} \right) = -1443,7 \text{ J}.$$

3.V Výpočet ΔU , ΔH , Q , W při vypařování

Vypočítejte hodnoty ΔU , ΔH , Q , W , které odpovídají vratnému vypaření 1 mol vody při 100°C a tlaku 101,3 kPa. Molární objem kapalné vody je 18,8 cm³/mol, páry 30,18 dm³/mol. Experimentálně zjištěná molární výparná entalpie vody činí $\Delta H_{vyp} = 40656 \text{ J/mol}$.

Řešení: Objemová práce je dána vztahem (3.14). U izobarického děje platí

$$W = -p(V_2 - V_1) = -101,32(30,18 - 0,0188) = -3056 \text{ J}.$$

Teplo při tomto izobarickém a izotermickém vratném ději je rovno změně entalpie

$$Q = \Delta H = H(\text{pára}) - H(\text{kapalina}) = 40656 \text{ J}.$$

Změnu vnitřní energie určíme z definiční rovnice entalpie

$$\begin{aligned} \Delta U &= U(\text{pára}) - U(\text{kapalina}) = \Delta H_{vyp} - p(V_2 - V_1) = Q + W = \\ &= 40656 - 3056 = 37600 \text{ J}. \end{aligned}$$

3.VI Adiabatická vratná a nevratná expanze

Jeden mol ideálního plynu expandoval adiabaticky z počátečního stavu $p_1 = 200 \text{ kPa}$, $V_1 = 20 \text{ dm}^3$ na konečný tlak $p_2 = 100 \text{ kPa}$ těmito způsoby:

a) vratně, b) nevratně proti stálému tlaku p_2 .

Vypočítejte v obou případech konečný stav systému a vykonanou práci. Molární tepelná kapacita uvažovaného plynu je $C_{pm}^o = 29 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Řešení: Nejdříve vypočítáme ze stavové rovnice počáteční teplotu

$$T_1 = \frac{p_1 V_{m1}}{R} = 481,1 \text{ K}$$

a ze zadané hodnoty C_{pm}^o poměr tepelných kapacit

$$\kappa = \frac{C_{pm}^o}{C_{vm}^o} = \frac{29}{29 - 8,314} = 1,402.$$

a) V případě vratné adiabatické expanze dosazením do Poissonovy rovnice získáme

$$V_{m2} = V_{m1} \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{1/\kappa} = 20 \left(\frac{200}{100} \right)^{1/1,402} = 32,79 \text{ dm}^3,$$

$$T_2 = \frac{p_2 V_{m2}}{R} = 394,4 \text{ K}.$$

Podle I. věty termodynamické (event. dosazením do rovnice (3.17)) získáme

$$\begin{aligned} W &= \Delta U = C_{vm}^o(T_2 - T_1) = \\ &= (29 - 8,314)(394,4 - 481,1) = -1793,5 \text{ J/mol.} \end{aligned} \quad (3.19)$$

b) Pro případ, že $p = p_2 = konst.$ dostaneme z I. věty termodynamické

$$\begin{aligned} V_{m2} &= \frac{V_{m1} + C_{vm}^o T_1 / p_2}{1 + C_{vm}^o / R} = \\ &= \frac{20 + 20,686 \cdot 481,1 / 100}{1 + 20,686 / 8,314} = 34,26 \text{ dm}^3. \end{aligned} \quad (3.20)$$

Ze stavové rovnice ideálního plynu získáme

$$T_2 = \frac{p_2 V_{m2}}{R} = \frac{100 \cdot 34,26}{8,314} = 412,1 \text{ K}$$

a pak

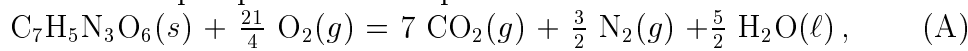
$$\begin{aligned} W &= -p_2(V_{m2} - V_{m1}) = C_{vm}^o(T_2 - T_1) = -100(34,26 - 20) = \\ &= -1426 \text{ J/mol.} \end{aligned}$$

3.VII Stanovení slučovací entalpie z kalorimetricky zjištěných dat

Při experimentu, jehož cílem bylo určení slučovací entalpie trinitrotoluenu (TNT), bylo zjištěno, že během totálního spálení 0,1 g TNT (m_{TNT}) v kalorimetrické bombě přešlo při 25 °C do okolí teplo $Q = 1500$ J. Pomocí slučovacích tepel $\text{CO}_2(\text{g})$ a $\text{H}_2\text{O}(\ell)$ určete slučovací teplo TNT. Molární hmotnost TNT je 227 g/mol; slučovací tepla při 25 °C:

$$(\Delta H_{sl}^o)_{\text{H}_2\text{O}(\ell)} = -285,838 \text{ kJ/mol}, \quad (\Delta H_{sl}^o)_{\text{CO}_2(\text{g})} = -393,514 \text{ kJ/mol}.$$

Řešení: V kalorimetru při spalování TNT probíhá reakce



pro níž (děj při konstantním objemu) platí

$$\Delta U_{sp}^o = \frac{Q M_{TNT}}{m_{TNT}} = -\frac{1500 \cdot 227}{0,1} = -3,405 \cdot 10^6 \text{ J/mol.}$$

Změna entalpie pro tuto reakci bude podle definiční rovnice entalpie dána (uvažujeme-li, že látky v plynném stavu se chovají podle stavové rovnice ideálního plynu a objemy látek v kapalném a tuhém stavu zanedbáváme) vztahem

$$\begin{aligned} \Delta H_{sp}^o &= \Delta U_{sp}^o + (n_{kon}^{(g)} - n_{veh}^{(g)})RT = \\ &= -3,405 \cdot 10^6 + \left(7 + \frac{3}{2} - \frac{21}{4}\right) 8,314 \cdot 298,15 = \\ &= -3,397 \cdot 10^6 \text{ J/mol} = -3,397 \cdot 10^3 \text{ kJ/mol.} \end{aligned}$$

Podle Hessova zákona platí

$$\Delta H_{sp}^o = \frac{5}{2}(\Delta H_{sl}^o)_{\text{H}_2\text{O}} + 7(\Delta H_{sl}^o)_{\text{CO}_2} - (\Delta H_{sl}^o)_{\text{TNT}},$$

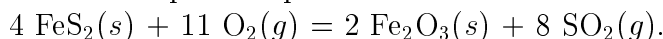
a odtud vyplývá

$$\begin{aligned}(\Delta H_{sl}^o)_{TNT} &= \frac{5}{2}(\Delta H_{sl}^o)_{H_2O} + 7(\Delta H_{sl}^o)_{CO_2} - \Delta H_{sp}^o = \\ &= 2,5(-285,838) + 7(-393,514) - (-3,397 \cdot 10^3) = \\ &= -72,19 \text{ kJ/mol}.\end{aligned}$$

3.VIII Výpočet reakční entalpie na základě slučovacích entalpií látek

Vypočítejte teplo, které se za teploty 25°C uvolní při izobarické přeměně 1 kg pyritové rudy na Fe₂O₃ a SO₂ za konstantního tlaku. Výchozí surovina obsahuje 70 % pyritu (FeS₂).

Řešení: Přeměna probíhá podle reakce



Reakční teplo určíme podle vztahu

$$\Delta H^o = \sum_{kon} \nu_i(\Delta H_{sl}^o)_i - \sum_{vch} \nu_i(\Delta H_{sl}^o)_i \quad (3.21)$$

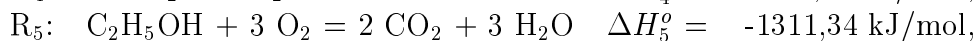
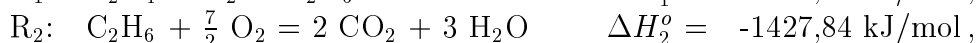
na základě slučovacích tepel, která nalezneme v tab. VI (příloha).

$$\begin{aligned}\Delta H^o &= 2(\Delta H_{sl}^o)_{Fe_2O_3} + 8(\Delta H_{sl}^o)_{SO_2} - 4(\Delta H_{sl}^o)_{FeS_2} = \\ &= 2(-822,16) + 8(-296,90) - 4(-177,90) = -3307,92 \text{ kJ/mol}.\end{aligned}$$

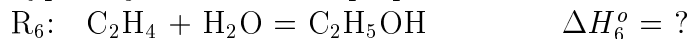
Při přeměně 4 mol FeS₂, tj. 4·119,97 = 479,90 g FeS₂, přejde do okolí 3307,92 kJ. Z 1000 g 70 %-ní rudy, tj. ze 700 g FeS₂, získáme 3307,92·700/479,90 = 4825 kJ.

3.IX Výpočet reakční entalpie podle Hessova zákona

Na základě reakčních entalpií následujících reakcí (všechny látky, s výjimkou uhlíku, jsou uvažovány v plynném stavu při 25°C)



vypočítejte reakční entalpii pro reakci



a slučovací teplo plynného ethanolu.

Řešení: Postupovat můžeme dvojím způsobem. V prvním vypočítáme slučovací entalpie všech látek a z nich hledané reakční teplo podle rovn. (3.21). V druhém případě kombinujeme reakce tak, abychom získali požadovanou reakci.

Použijeme nejdříve prvního postupu. Podle definice slučovací entalpie je zřejmé, že platí

$$\Delta H_4^o = (\Delta H_{sl}^o)_{CO_2} = -393,51 \text{ kJ/mol},$$

a

$$-\Delta H_3^o = (\Delta H_{sl}^o)_{H_2O} = -241,83 \text{ kJ/mol}.$$

Známe-li slučovací entalpie CO_2 a H_2O , můžeme vypočítat slučovací entalpii ethanolu na základě ΔH_5° . Podle rovnice (3.21) platí

$$\Delta H_5^\circ = -2(\Delta H_{sl}^\circ)_{\text{CO}_2} + 3(\Delta H_{sl}^\circ)_{\text{H}_2\text{O}} - (\Delta H_{sl}^\circ)_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}},$$

a tedy

$$(\Delta H_{sl}^\circ)_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 2(-393,51) + 3(-241,83) + 1311,34 = -201,17 \text{ kJ/mol}.$$

Abychom vypočítali ΔH_6° , potřebujeme znát slučovací entalpii C_2H_4 , kterou určíme z první rovnice. Dříve však musíme vypočítat na základě druhé rovnice slučovací entalpii C_2H_6 . Podle rovnice (3.21) platí vztahy

$$\begin{aligned} (\Delta H_{sl}^\circ)_{\text{C}_2\text{H}_6} &= 2(\Delta H_{sl}^\circ)_{\text{CO}_2} + 3(\Delta H_{sl}^\circ)_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta H_2^\circ = \\ &= 2(-393,51) + 3(-241,83) + 1427,84 = -84,67 \text{ kJ/mol}. \end{aligned}$$

Na základě tohoto výsledku stanovíme

$$(\Delta H_{sl}^\circ)_{\text{C}_2\text{H}_4} = (\Delta H_{sl}^\circ)_{\text{C}_2\text{H}_6} - \Delta H_1^\circ = -84,67 + 136,95 = 52,28 \text{ kJ/mol}.$$

Nyní můžeme podle rovn. (3.21) snadno vypočítat reakční entalpii u šesté reakce:

$$\begin{aligned} \Delta H_6^\circ &= (\Delta H_{sl}^\circ)_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} - (\Delta H_{sl}^\circ)_{\text{H}_2\text{O}} - (\Delta H_{sl}^\circ)_{\text{C}_2\text{H}_4} = \\ &= -201,17 + 241,83 - 52,28 = -11,62 \text{ kJ/mol}. \end{aligned}$$

Při druhém způsobu řešení vyjdeme z toho, že platí

$$R_6 = 1 R_1 + 1 R_2 + 1 R_3 - 1 R_5$$

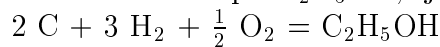
tj.

$$\begin{aligned} &1(\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2) + 1(\text{C}_2\text{H}_6 + \frac{7}{2} \text{O}_2) + 1(\text{H}_2\text{O}) - 1(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3 \text{O}_2) = \\ &= 1(\text{C}_2\text{H}_6) + 1(2 \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}) + 1(\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2) - 1(2 \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}). \end{aligned}$$

Podle Hessova zákona je tedy

$$\begin{aligned} \Delta H_6^\circ &= 1(\Delta H_1^\circ) + 1(\Delta H_2^\circ) + 1(\Delta H_3^\circ) - 1(\Delta H_5^\circ) = \\ &= -136,95 - 1427,84 + 241,83 + 1311,34 = -11,62 \text{ kJ/mol}. \end{aligned}$$

Podobně pro slučovací entalpii $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, tj. pro reakci



platí

$$\begin{aligned} (\Delta H_{sl}^\circ)_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} &= 2(\Delta H_4^\circ) - 3(\Delta H_3^\circ) - \Delta H_5^\circ = \\ &= 2(-393,51) - 3(241,83) + 1311,34 = -201,17 \text{ kJ/mol}. \end{aligned}$$

3.X Závislost reakční entalpie na teplotě

Určete závislost reakční entalpie na teplotě pro reakci



a vypočítejte teplo potřebné na rozložení 1 kg CaCO_3 při 1000 K za konstantního tlaku.

Data (údaje jsou zaokrouhleny na dvě platné číslice):

$$\begin{array}{ll} \text{CaCO}_3(s) & C_{pm}^\circ = 82 + 0,05 T - 12 \cdot 10^5 T^{-2} \quad \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, \\ \text{CaO}(s) & C_{pm}^\circ = 50 + 0,032 T - 6 \cdot 10^5 T^{-2} \quad \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, \\ \text{CO}_2(g) & C_{pm}^\circ = 26 + 0,046 T - 15 \cdot 10^{-6} T^2 \quad \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}. \end{array}$$

Řešení: Pro závislost reakční entalpie na teplotě platí vztah

$$\Delta H^o(T) = \Delta H^o(T_1) + \int_{T_1}^T \Delta C_{pm}^o dT, \quad (3.22)$$

kde

$$\Delta C_{pm}^o = \sum_{kon} \nu_i (C_{pm}^o)_i - \sum_{vch} \nu_i (C_{pm}^o)_i. \quad (3.23)$$

Pro reakci (A) dostaneme

$$\begin{aligned} \Delta C_{pm}^o &= (C_{pm}^o)_{kon} - (C_{pm}^o)_{vch} = (C_{pm}^o)_{CO_2} + (C_{pm}^o)_{CaO} - (C_{pm}^o)_{CaCO_3} = \\ &= 26 + 0,046 T - 15 \cdot 10^{-6} T^2 + 50 + 0,032 T - 6 \cdot 10^5 T^{-2} - \\ &- (82 + 0,050 T - 12 \cdot 10^5 T^{-2}) = \\ &= -6 + 0,028 T - 15 \cdot 10^{-6} T^2 + 6 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}. \end{aligned}$$

Dosazením do (3.22) a integrací v mezích od $T_1 = 300$ do T získáme

$$\begin{aligned} \Delta H^o(T) &= \Delta H^o(T_1) + \int_{T_1}^T \Delta C_{pm}^o dT = \\ &= 180000 - 6(T - 300) + \frac{0,028}{2}(T^2 - 300^2) - \\ &- \frac{15}{3} 10^{-6}(T^3 - 300^3) - 6 \cdot 10^5 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{300} \right) = \\ &= 182675 - 6T + 0,014 T^2 - 5 \cdot 10^{-6} T^3 - \frac{6 \cdot 10^5}{T} \text{ J/mol}. \end{aligned}$$

Pro teplotu 1000 K vypočítáme

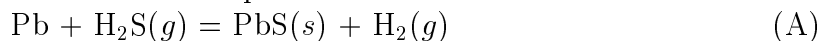
$$\Delta H^o(1000) = 182675 - 6000 + 14000 - 5000 - 600 = 185075 \text{ J/mol}.$$

V 1 kg CaCO_3 je $1000/100,09 \doteq 10$ mol CaCO_3 a teplo potřebné na rozložení 1 kg CaCO_3 proto bude

$$Q = 185,075 \cdot 10 \doteq 1850 \text{ kJ} = 1,85 \text{ MJ}.$$

3.XI Závislost reakční entalpie na teplotě u reakce s fázovou přeměnou

Sestavte závislost ΔH^o na teplotě u reakce



pro případ, kdy olovo Pb je ve stavu kapalném resp. tuhém. Určete rovněž ΔH při teplotě 1000 K.

Data (zaokrouhleno): normální teplota tání Pb $T_{nbt} = 600$ K, teplo tání Pb $\Delta H_{tání} = 5120$ J/mol, $(\Delta H_{sl}^o)_{\text{H}_2\text{S}(g)} = -20$ kJ/mol při 300 K, $(\Delta H_{sl}^o)_{\text{PbS}(s)} = -94$ kJ/mol při 300 K [pro vznik z Pb(s)!].

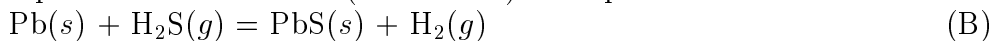
Molární tepelné kapacity v $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$:

$$\begin{array}{ll} \text{Pb}(s): & C_{pm}^o = 23,9 + 0,007 T \quad \text{Pb}(\ell): \quad C_{pm}^o = 28,4 \\ \text{H}_2\text{S}(g): & C_{pm}^o = 29 + 0,116 T \quad \text{PbS}(s): \quad C_{pm}^o = 44,4 + 0,019 T \\ \text{H}_2(g): & C_{pm}^o = 28 + 0,003 T \end{array}$$

Řešení: Reakční entalpii uvedené reakce při $T = 300$ K určíme ze slučovacíh entalpií reakčních složek v reakci (A) [tato hodnota bude platit pro $\text{Pb}(s)$ v rovn. (A)]

$$\Delta H^{\circ}(300)_A = -94 - (-20) = -74 \text{ kJ/mol.}$$

Při teplotách pod bodem tání olova ($T < 600$ K) bude probíhat reakce



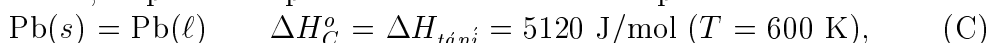
a závislost reakční entalpie na teplotě určíme podle vztahu (3.22)

$$\begin{aligned} \Delta C_{pm}^{\circ} &= (44,4 + 28 - 23,9 - 29) + (19 + 3 - 7 - 16) \cdot 10^{-3} T = 19,5 - 1 \cdot 10^{-3} T, \\ \Delta H^{\circ}(T) &= -74000 + \int_{300}^T [19,5 - 0,001 T] dT = \\ &= -79805 + 19,5 T - \frac{1}{2} 10^{-3} T^2 \text{ J/mol.} \end{aligned}$$

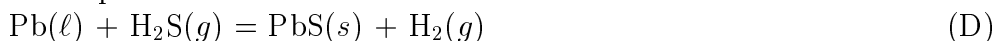
Při teplotě 600 K bude mít reakční entalpie reakce (B) hodnotu

$$\Delta H^{\circ}(600)_B = -68285 \text{ J/mol.}$$

Vzhledem k tomu, že při této teplotě dochází ke změně skupenství u Pb



bude reakční entalpie reakce



při teplotě $T = 600$ K rovna

$$\begin{aligned} \Delta H^{\circ}(600)_D &= \Delta H^{\circ}(600)_B - \Delta H^{\circ}(600)_C = \\ &= -68285 - 5120 = -73405 \text{ J/mol.} \end{aligned}$$

Závislost reakční entalpie reakce (D) na teplotě určíme opět podle rovn. (3.22), avšak

$$\begin{aligned} \Delta C_{pm}^{\circ} &= (44,4 + 28 - 28,4 - 29) + (19 + 3 - 16) \cdot 10^{-3} T = 15 + 0,006 T, \\ \Delta H^{\circ}(T) &= -73405 + \int_{600}^T [15 + 0,006 T] dT = \\ &= -83485 + 15 T + 3 \cdot 10^{-3} T^2 \text{ J/mol.} \end{aligned}$$

Při teplotě $T = 1000$ K je reakční entalpie reakce (D) rovna -65485 J/mol.

3.XII Výpočet adiabatické teploty při spalování vodíku

Spalná entalpie vodíku [na $\text{H}_2\text{O}(g)$] při 300 K má hodnotu $(\Delta H_{sp}^{\circ})_{\text{H}_2} = -240$ kJ/mol. Určete, jaké teploty bude dosaženo při spalování H_2 za adiabatických podmínek teoretickým množstvím vzduchu (pro jednoduchost předpokládejte, že vzduch obsahuje 20 mol. % kyslíku a zbytek je dusík). Vodík i vzduch přicházejí do reaktoru s teplotou 300 K. Předpokládejte, že spálení proběhne ze 100 % a při výpočtu použijte tato data: $C_{pm}^{\circ}(\text{O}_2) = C_{pm}^{\circ}(\text{N}_2) = 34 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $C_{pm}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) = (28 + 0,012 T) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Řešení: Při proběhnutí reakce za adiabatických podmínek se teplo, které by při izotermickém provedení přešlo do okolí, využije na ohřátí produktů (popř. i inertů). Dosažená teplota se označuje jako teplota adiabatická T_{ad} . Je-li teplota výchozích látek rovna teplotě, při které známe reakční entalpii (tj. $(T_{vch} = T_1)$), platí

$$Q = 0 = \Delta H^{\circ}(T_1) + \int_{T_1}^{T_{ad}} \sum_{kon} n_i (C_{pm}^{\circ})_i dT. \quad (3.24)$$

V našem případě (při spálení 1 mol H_2 teoretickým množstvím vzduchu výše uvedeného složení) bude systém obsahovat:

Látka	$(n_i)_{vch}/\text{mol}$	$(n_i)_{kon}/\text{mol}$
H_2	1	0
O_2	0,5	0
H_2O	0	1
N_2	2	2

Bude tedy platit

$$\begin{aligned} \sum_{kon} n_i (C_{pm}^o)_i &= 1(C_{pm}^o)_{H_2O} + 2(C_{pm}^o)_{N_2} = 28 + 0,012T + 2 \cdot 34 = \\ &= (96 + 0,012T) \text{ J/K} . \end{aligned}$$

Dosazením do rovn.(3.24) a integrací dostaneme

$$Q = -240000 + 96(T_{ad} - 300) + 0,006(T_{ad}^2 - 300^2) = 0 .$$

Malou úpravou získáme kvadratickou rovnici

$$0,006 T_{ad}^2 + 96 T_{ad} - 269340 = 0 .$$

Z jejího řešení vyplývá $T_{ad} = 2435 \text{ K}$ (druhý kořen je záporný a nemá fyzikální význam).

3.XIII Entalpická bilance při konverzi SO_2 na SO_3

Plyny (ze sírové pece) o složení 8 mol. % SO_2 , 13 mol. % O_2 a 79 mol. % N_2 slouží k výrobě SO_3 . V reaktoru probíhá reakce (za konstantního tlaku)

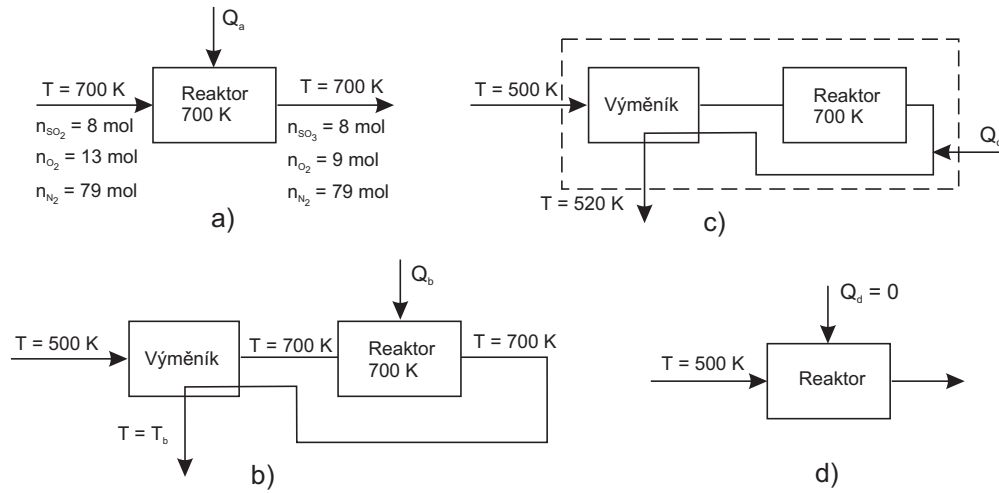


Vypočítejte tyto údaje (vypočítané hodnoty vztáhněte na 100 mol výchozí směsi plynu a předpokládejte úplnou konverzi SO_2 na SO_3):

- Teplo Q_a potřebné k udržení ustáleného chodu reaktoru, do nějž přicházejí plyny s teplotou $T_{vch} = 700 \text{ K}$; reakce má probíhat při teplotě 700 K a reakční zplodiny mají odcházet rovněž s teplotou 700 K (obr.3.3a).
- Teplo Q_b potřebné k udržení reakční teploty $T = 700 \text{ K}$, přičemž reakční produkty odcházejí z reaktoru s teplotou $T = 700 \text{ K}$ a vedou se do výměníku, v němž mají předehřívát vstupní plyny z teploty 500 K na reakční teplotu 700 K . Vypočítejte také teplotu T_b , kterou mají reakční produkty po průchodu výměníkem tepla (obr.3.3b).
- Teplo Q_c , potřebné k udržení ustáleného chodu podle obr. 3.3c. V tomto případě tvoří výměník s reaktorem jedno těleso. Vstupní plyny přicházejí s teplotou 500 K a jsou předehřívány plyny odcházejícími z reaktoru. Teplota odcházejících plynů za výměníkem je 520 K .
- Konečnou teplotu T_{ad} při adiabatickém proběhnutí reakce. Plyny vstupující do reaktoru mají teplotu 500 K .

Při výpočtu použijte tato data:

$$\begin{aligned} (\Delta H_{sl}^o)_{SO_2} &= -300 \text{ kJ/mol} \quad (T = 300 \text{ K}), \\ (\Delta H_{sl}^o)_{SO_3} &= -400 \text{ kJ/mol} \quad (T = 300 \text{ K}), \\ (C_{pm}^o)_{O_2} &= (C_{pm}^o)_{N_2} = 29 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} , \quad (C_{pm}^o)_{SO_2} = 44 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} , \\ (C_{pm}^o)_{SO_3} &= (55 + 0,024 T) \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} . \end{aligned}$$



Obrázek 3.3: Výpočet tepla při oxidaci SO_2 na SO_3

Řešení: a) Podle definice reakčního tepla při teplotě T je za daných podmínek teplo Q_a rovno osminásobku reakčního tepla reakce (A) (zreaguje 8 mol SO_2) při teplotě 700 K, které můžeme určit podle vztahu (3.22).

Při řešení této i následujících variant však použijeme vztah

$$\Delta H^o = Q = \Delta H^o(T_1) + \sum_{kon} \left[\int_{T_1}^{T_{kon}} n_i (C_{pm}^o)_i dT \right] - \sum_{vch} \left[\int_{T_1}^{T_{vch}} n_i (C_{pm}^o)_i dT \right]. \quad (3.25)$$

V případě alternativy a) jsou hodnoty vstupní a konečné teploty, včetně látkového množství jednotlivých látek, uvedeny na obr.3.3a. Reakční teplo při $T_1 = 300$ K je rovno

$$\Delta H(300) = -400 - (-300) = -100 \text{ kJ/mol}.$$

Po dosazení do rovn. (3.25) a integraci dostaneme

$$\begin{aligned} \Delta C_p^o &= [8 \cdot 55 + (9 + 79)29 - 8 \cdot 44 - (13 + 79)29] + 8 \cdot 0,024 T = \\ &= (-28 + 0,192 T) \text{ J/K} \\ \Delta H^o &= Q_a = 8(-100000) + (-28)(700 - 300) + \frac{0,192}{2}(700^2 - 300^2) = \\ &= -772800 \text{ J} = -772,8 \text{ kJ}. \end{aligned}$$

Z reaktoru musíme odebrat 772,8 kJ.

b) Teplo Q_b je totožné s teplem Q_a . Teplotu T_b vypočítáme ze zákona o zachování energie (v tomto případě je entalpie potřebná na ohřátí vstupních plynů rovna záporné hodnotě entalpie získané ochlazením produktů)

$$\sum_{vch} \left[\int_{500}^{700} n_i (C_{pm}^o)_i dT \right] = - \sum_{kon} \left[\int_{700}^{T_b} n_i (C_{pm}^o)_i dT \right] \quad (3.26)$$

Do této rovnice dosadíme hodnoty uvedené na obr.3.3b a získáme

$$\begin{aligned} \int_{500}^{700} [8(C_{pm}^o)_{\text{SO}_2} + 13(C_{pm}^o)_{\text{O}_2} + 79(C_{pm}^o)_{\text{N}_2}] dT = \\ = \int_{T_b}^{700} [8(C_{pm}^o)_{\text{SO}_3} + 9(C_{pm}^o)_{\text{O}_2} + 79(C_{pm}^o)_{\text{N}_2}] dT \end{aligned}$$

Po dosazení konkrétních hodnot tepelných kapacit a po integraci obdržíme vztah

$$\begin{aligned} [8 \cdot 44 + (13 + 79)29](700 - 500) = \\ = [8 \cdot 55 + (9 + 79)29](700 - T_b) + 0,096(700^2 - T_b^2), \end{aligned}$$

z nějž po malé úpravě dostaneme

$$-0,0096 T_b^2 - 2992 T_b + 1537440 = 0$$

a konečně

$$T_b = 505,6 \text{ K}$$

(druhý kořen je záporný a nemá fyzikální význam).

c) Před výpočtem podle (3.25) je vhodné si nejdříve určit tepelné kapacity ve výchozím a konečném stavu

$$\begin{aligned} C_{p,kon}^o &= 8 \cdot 55 + 29(9 + 79) + 8 \cdot 0,024 T = 2992 + 0,192 T \text{ J/K}, \\ C_{p,vch}^o &= 8 \cdot 44 + 29(19 + 13) = 3020 \text{ J/K}. \end{aligned}$$

Dosazením do (ref13-2) hodnot $T_{vch} = 500$, $T_{kon} = 520$ K, $\Delta H^o(T_1) = -800000$ J (zreagovalo 8 mol SO_2) dostaneme nejdříve

$$\begin{aligned} Q_c = \Delta H_c^o &= -800000 + \int_{300}^{520} [2992 + 0,192 T] dT - \int_{300}^{500} [3020] dT = \\ &= -728442 \text{ J} = -728,442 \text{ kJ}. \end{aligned}$$

d) V tomto případě přejde rovn. (3.25) do tvaru

$$0 = \Delta H^o(T_1) + \sum_{kon} \left[\int_{T_1}^{T_{ad}} n_i (C_{pm_i}^o) dT \right] - \sum_{vch} \left[\int_{T_1}^{T_{vch}} n_i (C_{pm_i}^o) dT \right],$$

z nějž pro $T_1 = 300$ K, $T_{vch} = 500$ K, $\Delta H^o(T_1) = -800000$ J po integraci získáme jako mezivýsledek vztah

$$0 = -800000 + 2992(T_{ad} - 300) + \frac{0,192}{2}(T_{ad}^2 - 300^2) - 3020(500 - 300).$$

Po malé úpravě dostaneme kvadratickou rovnici

$$0,096 T_{ad}^2 + 2992 T_{ad} - 2310240 = 0.$$

Jeden z jejích kořenů má fyzikální význam

$$T_{ad} = 753,9 \text{ K}.$$

Úlohy:

1. V izolované soustavě ztuhne 1 mol vody. Vnitřní energie soustavy: a) zůstane nezměněna, b) klesne o molární teplo tání, c) zvýší se o teplo tání. d) Děj nelze uskutečnit, protože z izolované soustavy nemůžeme odebrat žádné teplo. Voda tedy nemůže ztuhnout. Vyberte správnou variantu.
2. Posudte, která z následujících variant je pravdivá. Vnitřní energie uzavřeného systému při izochorickém a adiabatickém ději: a) se nemění, b) roste, c) klesá. Jak lze takový systém realizovat?
3. V trubici tvaru písmene U je v jednom rameni vodný roztok NaOH a v druhém rameni vodný roztok HCl. Látkové množství louhu i kyseliny je 1 mol. Oba roztoky jsou odděleny rtuťí. Celá U trubice je umístěna v uzavřené dokonale těsné termosce. Po naklonění termosky dojde k promísení roztoků a k chemické reakci. Jak se změní vnitřní energie a entalpie soustavy?
4. V uzavřené a tepelně izolované nádobě je uhlík a kyslík. Elektrickou jiskrou (její energii lze zanedbat) je iniciována reakce
$$C(s) + O_2(g) = CO_2(g).$$
Rozhodněte, zda během tohoto děje: a) se zvýší vnitřní energie systému, b) se zvýší teplota systému a tím i vnitřní energie systému, c) vnitřní energie zůstane konstantní, d) se zvýší entalpie systému.
5. V nádrži auta je 10 kg benzínu. Jak se změní kinetická energie a vnitřní energie ještě nespotřebovaného benzínu po zvýšení rychlosti auta z 0 na 108 km/hod.
6. Spálením 1 mol methanu v automobilovém motoru se uvolní teplo 800 kJ. Za předpokladu, že 20% této tepelné energie dokážeme přeměnit na práci, vypočtete: a) jaký rozdíl v nadmořské výšce je možné teoreticky překonat s automobilem o hmotnosti 500 kg, který je vybaven bombou na methan o objemu 10 dm³, jestliže počáteční tlak methanu je 5 MPa a teplota 290 K (předpokládejte platnost stavové rovnice ideálního plynu). b) Jaké látkové množství methanu teoreticky potřebujeme na zvýšení rychlosti z 0 km/hod na 100 km/hod?
7. Vnitřní energii argonu ve stavu ideálního plynu při 25°C za tlaku 101,325 kPa byla přisouzena hodnota 3718 J/mol. Jaká je odpovídající hodnota molární entalpie argonu? Předpokládejte platnost stavové rovnice ideálního plynu.
8. Pro molární entalpii kapalného methanolu při 25°C a tlaku 101,32 kPa je možno v literatuře nalézt hodnotu -234,28 kJ/mol. Vypočtete vnitřní energii kapalného methanolu (za uvedených podmínek), má-li methanol hustotu 0,791 g/cm³ a molární hmotnost 32,03 g/mol.
9. Do autoklávu o objemu 1 dm³ bylo dodáno teplo $Q=5000$ J. Přitom se zvýšila teplota z 300 K na 400 K a tlak z 200 kPa na 250 kPa. Určete Q , W , ΔU , ΔH .
10. Ve válci s pístem se nachází 1 mol ideálního plynu při teplotě 25°C a tlaku 101,32 kPa. Molární entalpii systému v tomto počátečním stavu byla přisouzena nulová hodnota, tj. $H_m = 0$. Při konstantní teplotě bylo systému dodáno teplo 5000 J. Určete jeho molární vnitřní energii v počátečním a konečném stavu a práci vyměněnou s okolím. Píst ve válci se posouval bez tření a vnější tlak byl 100 kPa.

11. Při jakých dějích je objemová práce nulová?
12. Z počátečního stavu T_1 , p_1 , V_1 přešel systém do konečného stavu, pro který platí $V_2 = V_1$. Můžeme u tohoto děje určit objemovou práci?
13. Při určitém ději přijme systém teplo 300 J a přitom se jeho objem zvětší o 2 dm³. Vnější tlak je konstantní a roven 100 kPa. Určete změnu vnitřní energie.
14. 6 g vodíku je pod tlakem 507 kPa při 0°C. Za nezměněného tlaku vzroste objem na 15 dm³. Za předpokladu ideálního chování vodíku vypočtete pro tento děj práci vyměněnou s okolím.
15. Ve válci pod pístem o průřezu 0,01 m² je uzavřen 1 mol plynu. Na pístu je závaží 10 kg, které vytváří tlak v systému. Dodáním tepla se zvětší objem systému tak, že dojde k posunu pístu směrem vzhůru (proti gravitačnímu poli) o 1 cm. Vypočtete objemovou práci, rozdíl teplot a dodané teplo. Kolik procent z dodaného tepla se přeměnilo na práci? Gravitační zrychlení je 9,81 m/s² a plyn má tepelnou kapacitu $C_{pm}^o = 29 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
16. Během nabíjení autobaterie se uvolnilo 10 dm³ vodíku (teplota 300 K, vnější tlak 100 kPa) a do okolí přešlo teplo 1000 J. Nabíjením byla dodána elektrická energie (práce) 20000 Ws. Určete změnu vnitřní energie baterie.
17. Určete práci potřebnou na izotermní ($T=400 \text{ K}$) vratnou kompresi 1 mol ideálního plynu: a) z tlaku 10 kPa na 100 kPa, b) z tlaku 1 MPa na 10 MPa.
18. Čtyři moly ideálního plynu expandovaly izotermně a vratně z objemu 10 dm³ na objem 100 dm³ při teplotě 300 K. Vypočtete pro tento děj teplo a práci.
19. Dva moly ideálního plynu expandují proti tlaku, který je neustále "nepatrně" menší než je tlak systému. Počáteční tlak systému je 1 MPa a konečný 200 kPa. Teplota systému je udržována na hodnotě $T=300 \text{ K}$. Určete: a) práci během expanze, b) změnu vnitřní energie a entalpie systému, c) teplo, které přešlo z okolí do systému.
20. Dva moly vzduchu (21 mol.% O₂, 79 mol.% N₂) o počáteční teplotě 300 K a tlaku 90 kPa byly izotermně vratně stlačeny tak, že objem po kompresi byl 1/2 původního objemu. Za předpokladu ideálního chování plynu vypočítejte: a) tlak vzduchu po kompresi, b) dodanou práci, c) změnu vnitřní energie a entalpie vzduchu při tomto ději.
21. Určete práci vyměněnou s okolím při ději, kdy 1 mol argonu z počátečního stavu $T_1=500 \text{ K}$, $p_1=100 \text{ kPa}$ přejde do takového stavu, ve kterém bude mít dvakrát větší hustotu než na počátku. Výpočet proveďte pro: a) izotermní, b) izobarický děj. Předpokládejte, že argon se chová podle stavové rovnice ideálního plynu.
22. Vypočtete práci vykonanou při vratné expanzi 0,2 mol ideálního plynu z 2,45 dm³ na 3,26 dm³: a) izotermně při 300 K, b) izobaricky. Výchozí teplota je 300 K. Vypočtete rovněž tlak na počátku a na konci izotermní expanze a konečnou teplotu při izobarické expanzi.
23. Jeden mol ideálního plynu expanduje izotermně ($T=300 \text{ K}$) z počátečního tlaku 1 MPa na tlak $p=200 \text{ kPa}$. Určete práci, teplo, změnu vnitřní energie a entalpie za předpokladu, že expanze je provedena: a) vratně, b) nevratně proti stálému tlaku 200 kPa.

24. 1,5 mol ideálního plynu zaujímá za tlaku 800 kPa objem 4,5 dm³. Po izotermní expanzi je konečný tlak plynu 100 kPa. Vypočítejte, o kolik je vykonaná práce při vratné expanzi větší ve srovnání s expanzí proti stálému vnějšímu tlaku 100 kPa.
25. Jeden mol ideálního plynu expandoval izotermně a nevratně ze stavu $p_1=1$ MPa, $T=300$ K proti vnějšímu tlaku 0,1 MPa, až se tlaky vyrovnaly. Vypočtěte pro tento děj teplo a práci.
26. Uzavřený termodynamický systém vykonal při konstantní teplotě práci 1000 J a přijal teplo 1200 J. Určete změnu vnitřní energie systému a typ systému, u kterého by takový děj mohl nastat.
27. Pro ethan platí do tlaku 1,5 MPa stavová rovnice $p = \mathbf{RT}/V_m + \mathbf{RTB}/V_m^2$, kde při teplotě 300 K je druhý viriální koeficient $B = -180$ cm³/mol. Vypočtěte minimální práci potřebnou na stlačení 1 mol ethanu při 300 K z objemu 20 dm³ na 2 dm³. Určete tutéž práci za předpokladu platnosti stavové rovnice ideálního plynu. V kterém případě bude objemová práce větší?
28. Určete práci při izotermní vratné kompresi 10 mol plynu z $V_1=1000$ dm³ na $V_2=100$ dm³ při $T=400$ K u látky, která se řídí stavovou rovnicí $p = \mathbf{RT}/V_m + \mathbf{RTB}/V_m^2$, kde při 400 K je $B=-1$ dm³/mol. Jakou hodnotu získáme za předpokladu platnosti stavové rovnice ideálního plynu?
29. Vypočtěte práci potřebnou k izotermnímu vratnému stlačení pěti molů oxidu uhličitého při 40°C z tlaku 0,1 MPa na tlak 3 MPa. Použijte viriální stavovou rovnici ve tvaru $pV_m = \mathbf{RT} + Bp$ (V_m je molární objem) s druhým viriálním koeficientem $B=-98$ cm³/mol.
30. Určete práci potřebnou na vratné stlačení 1 mol oxidu uhličitého při teplotě 320 K z objemu 25 dm³ na objem 0,1 dm³. Určete rovněž konečný tlak. Při výpočtu předpokládejte platnost: a) stavové rovnice ideálního plynu, b) van der Waalovy stavové rovnice.
31. Pro výpočet vratné objemové práce při izotermním ději za předpokladu platnosti van der Waalovy rovnice platí vztah $W = -\mathbf{RT} \ln[(V_{m2}-b)/(V_{m1}-b)] - a [1/V_{m2} - 1/V_{m1}]$, který se pro nízké tlaky někdy zjednodušuje na:
 a) $W_a = -\mathbf{RT} \ln[(V_{m2} - b)/(V_{m1} - b)]$,
 nebo na
 b) $W_b = -\mathbf{RT} \ln[V_{m2}/V_{m1}] - a [1/V_{m2} - 1/V_{m1}]$.
 Určete, která aproximace je za nepříliš vysokých tlaků oprávněnější. Výpočet proveďte pro oxid uhličitý ($a = 363,3 \cdot 10^3$ cm⁶·mol⁻²·MPa, $b = 42,8$ cm³/mol), $T=348,8$ K, $V_{m1} = 100$ dm³, $V_{m2} = 50$ dm³ a $V_{m2} = 25$ dm³.
32. Vypočtěte práci potřebnou k izotermnímu vratnému stlačení pěti molů CO₂ při 40°C z tlaku 0,1 MPa na tlak 3 MPa. Použijte viriální stavovou rovnici ve tvaru $z = 1 + B/V_m$ s druhým viriálním koeficientem $B=-98$ cm³/mol.
33. Vypočtěte objemovou práci potřebnou ke stlačení jednoho molu oxidu uhličitého z 0,1 MPa na 10,41 MPa při teplotě 40°C. Předpokládejte, že stavové chování CO₂ vystihuje van der Waalova stavová rovnice ($a = 0,36528 \cdot 10^6$ cm⁶·mol⁻²·MPa, $b = 42,788$ cm³/mol).

34. S použitím van der Waalsovy rovnice vypočtete práci na stlačení 5 mol směsi, která obsahuje 50 mol.% methanu a 50 mol.% ethanu. Komprese probíhá při teplotě 283 K z objemu $V_{m1}=1163 \text{ cm}^3/\text{mol}$ na $V_{m2}=100 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Určete rovněž počáteční a konečný tlak systému. Získané hodnoty porovnejte s výsledky, které lze získat se stavovou rovnicí ideálního plynu.
35. Vypočtete objemovou práci ke stlačení 1 mol kapalného benzenu z tlaku 0,1 MPa na tlak 100 MPa při teplotě 25°C . Výslednou hodnotu porovnejte s údajem, který bychom získali s použitím stavové rovnice ideálního plynu.
Data: $\rho = 0,8734 \text{ g/cm}^3$, $\beta_T = -(\partial \ln V / \partial p)_T = 0,98 \cdot 10^{-3} \text{ MPa}^{-1}$. Při výpočtu předpokládejte, že koeficient stlačitelnosti β_T je na tlaku nezávislý.
Pozn. Při výpočtu je vhodné aplikovat metodu integrace per partes
$$- \int p dV = - \int d(pV) + \int V dp.$$
36. Tepelná kapacita určité látky ve stavu ideálního plynu je $C_{pm}^o = 100 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ a nezávisí na teplotě. Při zvýšení teploty o 100 K se zvýší entalpie 1 mol plynu o:
a) 10000 J, b) $(100 - R) \cdot 100 = 9169 \text{ J}$, c) hodnotu, kterou nelze určit, protože není specifikován tlak, d) hodnotu, kterou nelze určit, protože není řečeno, zda je děj izobarický. Označte správnou variantu.
37. Dva moly ideálního plynu přijaly od okolí teplo 10000 J za konstantního tlaku a teplota systému se zvýšila o 100 K. Z těchto údajů plyne, že: a) tepelná kapacita systému je $10000 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, b) $C_p = 10000/100 = 100 \text{ J/K}$, c) $C_{pm} = 10000/(100 \cdot 2) = 50 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, d) $C_{vm} = C_{pm} - R = 50 - 8,314 = 41,686 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, e) tepelnou kapacitu C_{vm} nemůžeme určit - viz předcházející krok - protože se jedná o izobarický děj, f) z tohoto údaje můžeme tepelné kapacity určit jen přibližně, protože se jedná o konečné změny teploty a tepelná kapacita je exaktně definována jako limita. Které z navrhovaných řešení je pravdivé?
38. Posuďte, která z následujících alternativ je správná. Střední molární tepelná kapacita při stálém tlaku pro teplotní interval $< T_1, T_2 >$ je definována vztahem:
a) $\overline{C}_{pm} = [C_{pm}(T_2) - C_{pm}(T_1)]/2$, b) $\overline{C}_{pm} = [C_{pm}(T_2) + C_{pm}(T_1)]/2$,
c) $\overline{C}_{pm} = [\int_{T_1}^{T_2} C_{pm} dT]/(T_2 - T_1)$.
39. Jako dokonalý nebo také perfektní se někdy označuje takový ideální plyn, jehož tepelná kapacita nezávisí na teplotě. Posuďte pravdivost následujících tvrzení: a) žádný skutečný plyn se nechová jako dokonalý, b) jednoatomové plyny se za nízkého tlaku chovají jako dokonalé plyny, c) u dokonalých plynů je entalpie lineární funkcí teploty, d) u dokonalých plynů je vnitřní energie kvadratickou funkcí teploty.
40. Ideální plyn o tepelné kapacitě $C_{pm}^o = a + bT + cT^2$ byl ohřát za konstantního tlaku z teploty 100°C na 1000°C . Minimální teplo potřebné k ohřátí 1 mol uvedeného plynu určíme ze vztahu:
a) $Q = a(1000 - 100) + (b/2)(1000^2 - 100^2) + (c/3)(1000^3 - 100^3)$,
b) $Q = a(1273,15 - 373,15) + (b/2)(1273,15 - 373,15)^2 + (c/3)(1273,15 - 373,15)^3$,
c) $Q = a(900) + (b/2)(1273,15^2 - 373,15^2) + (c/3)(1273,15^3 - 373,15^3)$,
d) ani jeden z uvedených vztahů není správný.
41. Které (která) z následujících tvrzení platí pro ideální plyn: a) vnitřní energie plynu se mění lineárně s teplotou, b) entalpie plynu se za konstantního tlaku zvyšuje s teplotou, c) vnitřní energie plynu za konstantní teploty nezávisí na tlaku ani objemu, d) molární

entalpie plynu je za konstantní teploty lineární funkcí tlaku, přičemž směrnice této přímky je V_m .

42. Tepelná kapacita určité látky ve stavu ideálního plynu je $C_{pm}^o = 100 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ a nezávisí na teplotě. Předpokládejme, že této látce bylo dodáno teplo $Q = 1000 \text{ J}$, teplota systému se však nezvýšila. Pro takový děj platí, že: a) je neuskutečnitelný, b) je možný jen u systému, který má $C_{pm} = \infty$, c) systém musí obsahovat nekonečně velké látkové množství plynu, neboť vnitřní energie ideálního plynu závisí jen na teplotě, d) probíhá při kritické teplotě, e) je izotermní a práce $W = -Q$.
43. Závislost molární entalpie (v J/mol) určité látky na teplotě za tlaku 100 kPa je vyjádřena vztahem: $H_m = -15200 + 25T + 10,0 \cdot 10^{-3}T^2 - 1,5 \cdot 10^{-6}T^3$. Určete, zda tepelná kapacita C_{pm} této látky při 1000 K je rovna: a) $C_{pm} = 25 + 10 - 1,5 = 23,6 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ b) $C_{pm} = 25 + 20 - 4,5 = 40,5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ nebo c) žádná z předchozích možností není pravdivá.
44. Posuďte, zda je změna entalpie ΔH rovna teplu, které systém vymění s okolím: a) při libovolném ději, b) jen při vratném ději, c) při izotermním ději, d) jen při izobarickém ději, e) jen při izobarickém ději, pokud systém nekoná jinou práci než objemovou.
45. Při spálení 1 mol určité látky v kalorimetrické bombě přešlo do okolí 20000 J ve formě tepla. Během spálení (při $T=300 \text{ K}$) se snížilo látkové množství látek v plynném stavu o 2 mol . Určete změnu vnitřní energie a entalpie systému při uvedeném ději. Předpokládejte platnost stavové rovnice ideálního plynu.
46. Při určitém ději přijme systém teplo 300 J a přitom se jeho objem zvětší o 2 dm^3 . Vnější tlak je konstantní a roven 100 kPa . Určete změnu vnitřní energie systému.
47. Jeden mol ideálního plynu byl zahříván v autoklávu z teploty 300 K na teplotu 310 K elektrickým proudem, který procházel odporem 10Ω při potenciálovém spádu 5 V po dobu 5 minut . Během pokusu byl autokláv automaticky ohříván na stejnou teplotu, čímž se zamezil veškerý přestup tepla do okolí. Určete změnu enthalpie spojenou s izobarickým ohřátím uvedeného látkového množství plynu z teploty 300 na 500 K za předpokladu, že tepelná kapacita plynu se nemění s teplotou.
48. V uzavřené nádobě o objemu 50 dm^3 jsou obsaženy dva moly ideálního jednoatomového plynu ($C_{vm}^o = (3/2)\mathbf{R}$) o teplotě 25°C . Nádoba je ohřáta na teplotu 125°C . Určete hodnoty Q , W , ΔU , ΔH a počáteční a konečný tlak v systému.
49. Vypočtete teplo a práci, které systém vymění s okolím při izobarickém vratném ději, při němž vnější tlak zůstává konstantní a je roven 100 kPa . Počáteční teplota je 300 K a konečná 500 K . Systém obsahuje 2 mol plynu, který se chová podle stavové rovnice ideálního plynu. Jeho tepelná kapacita je $C_{pm}^o = 35 + 0,02T \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
50. Vypočtete teplo, které je třeba dodat 1 mol HBr , aby se zvýšila jeho teplota z 0°C na 500°C za konstantního tlaku.
Platí: $C_{pm}^o(\text{HBr}) = 27,51 + 4,0 \cdot 10^{-3}T + 6,6 \cdot 10^{-7}T^2 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
51. Vypočtete teplo potřebné na ohřátí 5 mol ethylenu z teploty 400 K na teplotu 800 K . Ohřívání probíhá: a) v reaktoru s pohyblivým pístem, který zaručuje konstantní tlak 1 MPa , b) v autoklávu o objemu 1 dm^3 . Při výpočtu použijte tepelnou kapacitu: $C_{pm}/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) = 16 + 0,1T - 27 \cdot 10^{-6}T^2$.
Předpokládejte platnost stavové rovnice ideálního plynu.

52. Vypočítejte teplo potřebné na ohřátí propanu, který je obsažen v 1 m³ při teplotě 20°C a tlaku 100 kPa. Počáteční teplota propanu je 30°C, tlak je konstantní a plyn se ohřeje o 1°C. Tepelná kapacita propanu je dána vztahem:
 $C_{pm}^o = 10,08 + 0,2393T - 73,36 \cdot 10^{-6} T^2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Předpokládejte platnost stavové rovnice ideálního plynu.
53. Je k dispozici zdroj tepla o výkonu 1000 kJ/hod. Jaké maximální látkové množství oxidu hlinitého dovoluje tento zdroj ohřát z teploty 300 na 1200 K za 24 hodin?
 $C_{pm}(\text{Al}_2\text{O}_3) = 114,77 + 12,8 \cdot 10^{-3} T - 35,44 \cdot 10^5 / T^2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.
54. Závislost tepelných kapacit dusíku, kyslíku a argonu je možno v teplotním intervalu 300 až 1000 K vystihnout vztahem $C_{pm}^o / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) = a + bT + cT^2$. Parametry tohoto vztahu jsou uvedeny v následující tabulce.

Látka	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^7$
N ₂	27,00	5,91	-3,38
O ₂	25,51	13,62	-42,58
Ar	20,78		

Odvoďte teplotní závislost pro molární tepelnou kapacitu vzduchu (78,04 mol.% N₂, 20,99 mol.% O₂, 0,97 mol.% Ar). Na základě získané závislosti vypočítejte teplo potřebné na ohřátí vzduchu obsaženém v 1 m³ (měřeno při 0°C a normálním tlaku 101,325 kPa) z teploty 300 na 1000 K za konstantního tlaku. Předpokládejte platnost stavové rovnice ideálního plynu.

55. Vzduch v místnosti o rozměrech 4 × 8 × 2,5 m³ má být ohřát o 5°C. Jaké minimální množství tepla bude nutné vzduchu dodat? Za jak dlouho by to dokázala žárovka o příkonu 100 W? Při výpočtu předpokládejte, že látkové množství vzduchu se nezmění a neuvažujte žádné tepelné ztráty.
 Data: $C_{pm}(\text{vzduch}) = 29 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $p = 100 \text{ kPa}$, $T_1 = 288 \text{ K}$. Vzduch se za těchto podmínek chová podle stavové rovnice ideálního plynu.
56. Šest gramů vodíku je pod tlakem 507 kPa při 0°C. Během izobarického ohřevu vzrostl objem tohoto systému na 15 dm³. Za předpokladu ideálního chování vodíku vypočítejte pro tento děj: a) práci vyměněnou s okolím, b) teplo přijaté systémem.
 Molární tepelná kapacita vodíku je $C_{pm}^o = 29 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.
57. Tepelná kapacita dusíku má hodnotu $C_{pm}^o = 29 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, v relativně širokém teplotním intervalu nezávislou na teplotě. Vypočítejte teplotu systému obsahujícího 10 mol dusíku, jemuž bylo dodáno teplo 100 kJ za konstantního tlaku. Počáteční teplota dusíku byla 300 K.
58. Systému, který obsahoval 1 kg Fe₃O₄ ($M = 231,55 \text{ g/mol}$), bylo dodáno teplo 400 kJ. Počáteční teplota Fe₃O₄ je 300 K a jeho tepelná kapacita je dána vztahem
 $C_{pm} / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) = 86,26 + 0,20892 T$. Vypočítejte maximální dosažitelnou teplotu při ohřevu probíhajícím za konstantního tlaku.
59. Směs o počáteční teplotě 350 K, která obsahuje 60 mol.% CH₄ a 40 mol.% CO₂, byla přivedena do tepelného výměníku. Zde jí bylo za konstantního tlaku dodáno teplo 10 000 J (na 1 mol směsi). Vypočítejte konečnou teplotu směsi. Použijte následujících tepelných kapacit látek:
 $C_{pm}^o(\text{CO}_2) = 42,42 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $C_{pm}^o(\text{CH}_4) = 33,93 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

60. Tepelnou kapacitu butanu v závislosti na teplotě vyjadřuje přibližně vztah $C_{pm}^o = 5 + 0,35 T - 125 \cdot 10^{-6} T^2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Butan je zahříván za konstantního tlaku z teploty 25°C na dvojnásobek objemu (předpokládejte ideální chování plynu). Vypočítejte teplo příslušné látkovému množství 1 mol a zjistěte jak se podílejí jednotlivé členy závislosti $C_p = f(T)$ na výsledné hodnotě tepla (uvažujte jejich příspěvky v absolutní hodnotě).
61. V následující tabulce jsou uvedeny (zaokrouhlené) hodnoty střední molární tepelné kapacity amoniaku v $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, které platí pro teplotní interval 0°C až $t^\circ\text{C}$. Pomocí těchto hodnot vypočítejte teplo potřebné na ohřátí 1 mol amoniaku: a) z 0°C na 1000°C , b) z 500 na 1500°C , c) z 0 na 750°C .

$t^\circ\text{C}$	0	500	1000	1500	2000	2500
\overline{C}_{pm}	35	44	53	59	63	66,5

Uvedená střední molární tepelná kapacita je definována vztahem:

$$\overline{C}_{pm}(t) = \frac{1}{t} \int_0^t C_{pm} dt$$

62. Zakreslete v $p - V_m$ diagramu dvě izotermy T_1 a T_2 ($> T_1$) příslušející ideálnímu plynu a dvě adiabaty, které protínají tyto izotermy při normálním tlaku.
63. V systému proběhl určitý děj, o kterém nevíme zda byl vratný nebo nevratný. Jestliže objemovou práci při tomto ději lze určit ze vztahu $\Delta U = W$, musí se jednat o děj: a) izobarický, b) izochorický, c) izotermický, d) adiabatický a vratný, e) adiabatický a nevratný, f) nedefinovatelný. Označte správnou odpověď.
64. Použijte ekvipartiční princip a určete $\kappa = C_{pm}^o / C_{vm}^o$: a) u jednoatomových plynů, kterým přísluší pouze 3 translační stupně volnosti, b) u dvouatomových plynů za normálních teplot, kterým přísluší 3 translační stupně volnosti a 2 rotační stupně volnosti, c) u dvouatomových molekul za vysoké teploty, kdy jim přísluší ještě jeden vibrační stupeň volnosti.
65. U kterého z n -uhlovodíků od methanu po dekan se bude vratná adiabata nejvíce přibližovat k izotermě?
66. W. Ramsay r. 1895 izoloval ze vzduchu neznámý plyn, těžší než dusík nebo kyslík. Potřeboval dokázat, že se jedná o jednoatomový plyn. Svůj důkaz založil na ekvipartičním principu, podle kterého pro molární tepelnou kapacitu jednoatomových plynů platí $C_{vm} = (3/2)\mathbf{R}$. Jaké měření mohl provést?
67. Z adiabatického modelu atmosféry (vzduch ohřátý zemským povrchem stoupá vzhůru a adiabaticky expanduje, přičemž klesá jeho teplota) vyplývá pro změnu teploty vzduchu s výškou h následující vztah

$$\frac{dT}{dh} = \frac{\kappa - 1}{\kappa} \frac{Mg}{\mathbf{R}},$$

kde g je gravitační zrychlení. Vypočítejte o kolik stupňů poklesne teplota atmosféry při zvýšení nadmořské výšky o 1000 m. U vzduchu uvažujte $\kappa = 1,4$.

68. Při vratném adiabatickém ději se zvýší teplota ideálního plynu, jehož tepelná kapacita je $C_{pm}^o = 83,14 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, na dvojnásobek. Kolikrát větší bude konečný tlak než výchozí?

69. Tlak ve vzdušnici (duši) osobního automobilu je 0,3 MPa (přetlak 0,2 MPa). Při použití hustilky se tohoto tlaku dosahuje v podstatě adiabatickou kompresí. Na jakou maximální teplotu se při této kompresi vzduch ohřeje? Počáteční teplota a tlak vzduchu je 25°C a 0,1 MPa. Předpokládejte $\kappa = 1,4$.
70. Ideální plyn ($C_{vm}^o = (3/2)R$) umístěný v tepelně izolovaném válci s pístem expanduje adiabaticky proti stálému vnějšímu tlaku 0,1 MPa. Počáteční teplota plynu je 400 K a počáteční tlak 0,2 MPa. Určete konečnou teplotu.
71. Jeden mol ideálního plynu je adiabaticky vratně stlačen ze stavu $p_1=0,1$ MPa, $T_1=320$ K na trojnásobek původního tlaku. Vypočítejte kompresní práci a změnu entalpie při kompresi! Počítejte s hodnotou $C_{pm}^o = 34,7 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
72. Určete práci potřebnou na vratné adiabatické stlačení vzduchu obsaženého v 1 m³ (měřeno při 0°C a tlaku 100 kPa) z tlaku 0,1 MPa na 0,2 MPa. Počáteční teplota je 300 K. Předpokládejte, že vzduch se chová jako ideální plyn s konstantní tepelnou kapacitou $C_{pm}^o = 29 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
73. Na jakou teplotu se ohřeje vzduch v Dieselově motoru za předpokladu, že komprese probíhá vratně adiabaticky. Předpokládejte, že kompresní poměr (poměr maximálního a minimálního objemu) je 8. Počáteční teplota vzduchu je 350 K. Vypočítejte rovněž potřebnou kompresní práci u válce, jehož maximální objem je 500 cm³ a počáteční tlak je 101,3 kPa. Při výpočtu uvažujte ideální stavové chování a konstantní tepelnou kapacitu $C_{pm}^o(\text{vzduch})=29 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
74. Jeden mol argonu, o kterém budeme předpokládat, že se chová jako ideální plyn, byl adiabaticky vratně stlačen z tlaku 100 kPa na tlak p_2 . Počáteční teplota byla $T_1=300$ K. Kompresní práce činila $W = 1250 \text{ J/mol}$. Vypočítejte teplotu T_2 a tlak p_2 . Tepelnou kapacitu argonu odhadněte na základě ekvipartičního principu.
75. Oxid uhličitý udržovaný ve válci s pístem pod tlakem 5 MPa při teplotě 300 K adiabaticky expanduje proti stálému vnějšímu tlaku 0,1 MPa. Vypočítejte konečnou teplotu CO₂ a vykonanou práci (na 1 mol CO₂). Předpokládejte $C_{pm}^o = 37,2 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ a ideální chování CO₂.
76. Určete konečný stav systému a práci vykonanou při nevratné adiabatické expanzi 1 mol ideálního plynu. Počáteční stav systému: $p_1=0,2$ MPa, $V_{m1}=5 \text{ dm}^3/\text{mol}$, $C_{vm}^o = 20,8 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Expanze probíhá proti stálému vnějšímu tlaku p_o : a) $p_o=0,16$ MPa, b) $p_o=0,10$ MPa, c) $p_o=0,04$ MPa, d) $p_o=0,01$ MPa.
77. Vypočítejte práci spojenou s adiabatickou vratnou kompresí 1 mol dusíku ze 100 kPa ($T_1=300$ K) na tlak: a) 200 kPa, b) 400 kPa, c) 800 kPa, d) 1600 kPa. Porovnejte ji s prací potřebnou k izotermní ($T=300$ K) kompresi. Při výpočtu aplikujte $C_{vm}^o = 20,659 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ a stavovou rovnici ideálního plynu.
78. Tlak vzduchu má být zvýšen na n -násobek. Komprese může být provedena buď izotermně nebo adiabaticky. Při jakém tlaku bude mít objemová práce těchto vratných dějů stejnou hodnotu. Předpokládejte, že vzduch má $\kappa=1,4$.
79. Jistá směs plynů byla adiabaticky vratně stlačena z tlaku 0,1 MPa na tlak 0,2 MPa. Počáteční teplota byla 300 K a konečná 350 K. Určete práci potřebnou ke kompresi jednoho molu směsi. Předpokládejte ideální chování plynů a nezávislost tepelné kapacity na teplotě.

80. Vypočítejte práci vynaloženou při stlačení 1 mol dusíku z tlaku 100 kPa ($T_1=300$ K) na 400 kPa, provedeném následujícím způsobem. Nejprve proběhla adiabatická komprese na tlak 200 kPa, takto stlačený plyn byl izobaricky ochlazen na počáteční teplotu 300 K a znovu adiabaticky stlačen z 200 kPa na 400 kPa. Porovnejte vypočtenou práci s prací potřebnou na jednorázové adiabatické zvýšení tlaku ze 100 kPa na 400 kPa. O dusíku předpokládejte, že se chová ideálně a uvažujte $C_{pm}^o = 29 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
81. U zásobníku vzduchu selhal pojistný ventil a vzduch unikl do atmosféry (nevratný adiabatický děj). Určete teoreticky nejnižší teplotu v zásobníku, jestliže počáteční tlak v zásobníku byl 500 kPa a teplota 300 K. Atmosférický tlak v okamžiku selhání ventilu byl 100 kPa. Předpokládejte $C_{pm}^o(\text{vzduch})=29 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ a ideální chování vzduchu.
82. Jeden mol vzduchu expandoval vratně ze stavu $p_1=2$ MPa a $V_1=2 \text{ dm}^3$ do stavu $p_2=0,04$ MPa a $V_2=60 \text{ dm}^3$. V průběhu expanze bylo systému dodáno teplo v hodnotě 2900 J/mol. Vypočítejte vykonanou práci. Předpokládejte ideální chování vzduchu a $C_{pm}^o = 29 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Vysvětlete jak je možné, že lze tuto práci určit, i když není specifikována cesta z počátečního do konečného stavu.
83. Jeden mol ideálního plynu je vratně převeden ze stavu $p_1=300$ kPa, $V_{m1}=10 \text{ dm}^3$ do stavu $p_2=500$ kPa, $V_{m2}=5 \text{ dm}^3$ podél přímky, spojující oba body v $p - V$ diagramu. Vypočítejte teplo, které systém při tomto ději vymění s okolím. $C_{pm}^o=30,1 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
84. Systém obsahující 1 mol ideálního plynu je převeden vratně ze stavu (1) o parametrech $T_1=600$ K, $p_1=300$ kPa po přímce v $p - V$ diagramu do stavu (2). Vypočítejte příslušné změny vnitřní energie, entalpie, teplo a práci, jestliže stavu (2) přísluší parametry $T_2=1000$ K, $V_{m2}=30 \text{ dm}^3/\text{mol}$ a molární tepelná kapacita plynu je $C_{pm}^o=32 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
85. Jeden mol ideálního plynu uzavřený pod pístem překonává tlak, který v závislosti na objemu systému je možné vyjádřit vztahem $p_{vnj}/\text{kPa} = 200 - 10(V_m - V_{m1})$, kde $V_{m1}=10 \text{ dm}^3/\text{mol}$ je počáteční objem systému. Expanze probíhá až na objem $15 \text{ dm}^3/\text{mol}$. Počáteční teplota plynu byla 300 K, konečná teplota byla 290 K. Je nutno během expanze do systému přivádět teplo? Pokud ano, určete jeho hodnotu ($C_{vm}^o = 29 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). (Expanze je nevratná!).
86. 1 mol ideálního plynu byl převeden vratně z tlaku $p_1=2$ MPa a objemu $V_1=1 \text{ dm}^3/\text{mol}$ na objem $V_2=2 \text{ dm}^3/\text{mol}$ podél křivky, kterou lze vyjádřit vztahem (p v MPa, objem V v dm^3/mol) $p = 1/V + 0,5V + 0,5/V^2$. Určete objemovou práci.
87. Pro výpočet tepla se u cyklického děje někdy používá relace $Q = -W$. Posuďte, zda tato relace: a) má své oprávnění pouze v případě, že pracovní náplň je ideální plyn, b) platí jen přibližně a u reálných plynů se používá jako první odhad, c) je použitelná pouze za předpokladu, že všechny děje proběhly vratně, d) platí vždy.
88. Systém obsahující 1 mol ideálního plynu byl zahřát z teploty 300 K na teplotu 500 K a poté izotermně stlačen na tlak 5 MPa. Počáteční tlak byl 0,2 MPa. Vypočítejte změnu entalpie. Teplotní závislost tepelné kapacity plynu vystihuje rovnice $C_{pm}^o = 25 + 0,1T \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. (Nevíme, zda ohřátí bylo provedeno izochoricky či izobaricky a nevíme ani, zda byl děj vratný!)

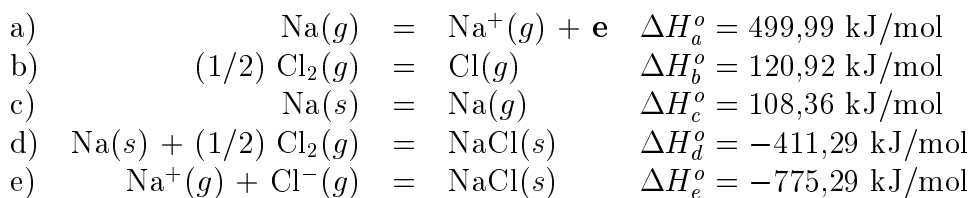
89. Jeden mol ideálního plynu ($C_{pm}^o = 21 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) o tlaku $p_1 = 200 \text{ kPa}$ a objemu $V_{m1} = 20 \text{ dm}^3/\text{mol}$ byl izochoricky ochlazen na teplotu $T_2 = 300 \text{ K}$ a potom byla izobaricky zvýšena teplota na $T_3 = 350 \text{ K}$. Vypočítejte parametry jednotlivých stavů (p, V_m). Dále zjistěte, zda stav dosažený po izobarickém zvýšení teploty leží nad nebo pod adiabatou procházející počátečním bodem.
90. Jeden mol ideálního plynu ($C_{vm}^o = 21 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) při 25°C zaujímá objem 4 dm^3 . Plyn adiabaticky vratně expanduje na tlak 100 kPa a potom je jeho teplota za konstantního tlaku zvýšena na počáteční hodnotu. Vypočítejte hodnoty $Q, W, \Delta U$ pro oba děje.
91. Jeden mol ideálního plynu bylo zahříván z teploty 25°C za konstantního objemu elektrickým proudem, který procházel pět minut odporem 10Ω při potenciálním spádu 5 V . Po této době bylo dosaženo teploty $328,15 \text{ K}$. Potom plyn adiabaticky a vratně expandoval na hodnotu vnějšího tlaku $0,101 \text{ MPa}$ a jeho teplota současně klesla na 25°C . Specifikujte tlak v příslušných stavech. Předpokládejte, že molární tepelná kapacita nezávisí na teplotě.
92. V systému proběhl cyklický děj, během něhož systém vyměnil s okolím třikrát teplo a třikrát práci. Příslušné hodnoty tepla a práce jsou dány v tabulce. Určete hodnotu W_3 !

Děj	1.	2.	3.
Q/J	1250	-500	-250
W/J	200	300	?

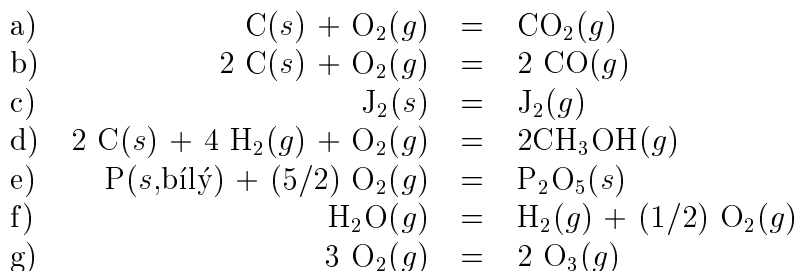
93. S látkou, pro níž platí $C_{pm}^o = 1 + 0,2 T \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, byly provedeny následující děje: Ze stavu $p_1 = 100 \text{ kPa}$, $T_1 = 300 \text{ K}$ byla ohřáta za konstantního tlaku na teplotu 600 K a pak byla izotermně stlačena na poloviční objem. Po této kompresi byla ochlazená za konstantního objemu na teplotu $T_1 = 300 \text{ K}$. Načrtněte uvedené pochody v $p-V$ diagramu a za předpokladu platnosti stavové rovnice ideálního plynu vypočítejte pro každý děj $\Delta H, Q$ a W .
94. S jedním molem ideálního plynu byly provedeny postupně tři vratné děje:
 a) Plyn byl izobaricky ohřát z teploty 300 K na 600 K . Tlak během ohřevu byl konstantní a roven 100 kPa .
 b) Při teplotě 600 K byl plyn izotermicky stlačen na tlak 150 kPa .
 c) Ze stavu o parametrech $T = 600 \text{ K}$, $p = 150 \text{ kPa}$ byl izochoricky ochlazen na teplotu 300 K . Tepelná kapacita plynu je $C_{pm}^o = 30 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
 Určete pro každý stav hodnotu objemu a pro všechny děje Q, W a celkovou změnu vnitřní energie. Jedná se o uzavřený cyklus?
95. S jedním molem ideálního plynu byly provedeny následující vratné děje:
 a) Plyn byl izobaricky ohřát z teploty $T_1 = 300 \text{ K}$ na dvojnásobek objemu. Tlak během ohřevu byl konstantní a roven 300 kPa .
 b) Po dosažení příslušného stavu byl systém izochoricky ochlazen na teplotu $T_3 = T_1$.
 c) Po izochorickém ochlazení byl plyn převeden podél přímky v $p-V$ diagramu do počátečního stavu.
 Určete pro každý stav příslušné hodnoty objemu, tlaku a teploty a pro všechny děje $Q, W, \Delta U, \Delta H$. Tepelná kapacita plynu je $C_{pm}^o = 30 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
96. Ideální plyn v cyklicky pracujícím stroji expanduje nejprve izobaricky za tlaku $0,2 \text{ MPa}$ z objemu 1 dm^3 na 10 dm^3 , potom je izochoricky ochlazen až tlak v systému klesne

na hodnotu 0,1 MPa. V následujícím ději je plyn stlačen na výchozí objem za tlaku 0,1 MPa a nakonec izochoricky ohřát na výchozí teplotu. Vypočtete práci při jednom cyklu.

97. Reakční teplo chemické reakce probíhající za konstantního tlaku
 $A(s) + B(l) + 2 C(g) = 3 M(g) + N(s)$
 vystihuje vztah
 $\Delta H_r^o = \Delta U_r^o + \Delta$. Posudte zda: a) $\Delta = (3 + 1 - 1 - 1 - 2)RT$, b) $\Delta = (3 - 2)RT$,
 c) $\Delta = (pV)_{kon} - (pV)_{vch}$, kde $(pV)_{kon}$ resp. $(pV)_{vch}$ je součin tlaku a objemu
 konečných resp. výchozích látek. Zvolte a zdůvodněte správnou variantu.
98. Při chemické reakci probíhající v uzavřeném systému při teplotě 300 K se zvýšilo
 látkové množství v plynné fázi o 1 mol. Příslušné reakci odpovídá standardní změna
 vnitřní energie 20 000 J/mol. Určete změnu entalpie.
99. V kalorimetrické bombě obsahující 2 mol CO a 1 mol O₂ proběhla reakce
 $2 CO(g) + O_2(g) = 2 CO_2(g)$.
 Aby teplota systému zůstala na hodnotě 25°C, bylo nutno odebrat teplo 563 500 J.
 Jaká je změna entalpie pro výše uvedenou reakci? O plynech předpokládáme, že se
 chovají podle stavové rovnice ideálního plynu.
100. Spálením 1 g šťavelové kyseliny v kalorimetru při 25°C přejde do okolí teplo 673 cal.
 Vypočtete ΔH_{sp} a ΔU_{sp} kyseliny šťavelové. Molární hmotnost kyseliny šťavelové je
 90 g/mol, 1 cal=4,186 J.
101. Vzorek kapalného acetonu vážící 0,586 g byl spálen v kalorimetrické bombě. Te-
 pelná kapacita kalorimetrické bomby včetně vzorku činila 5640 J/K. Při pokusu bylo
 zaznamenáno zvýšení teploty z 22,87 na 24,56°C. Určete spalná tepla acetonu za
 konstantního tlaku a objemu. $M(\text{aceton})=58,08 \text{ g/mol}$.
102. Určete standardní změnu entalpie u reakce ($t=25^\circ\text{C}$)
 $C_2H_2(g) + HCl(g) = C_2H_3Cl(g)$
 K dispozici máte tato data ($t=25^\circ\text{C}$):
- | | |
|---|---|
| (1) $H_2(g) + Cl_2(g) = 2 HCl(g)$ | $\Delta H_1^o = -184,62 \text{ kJ/mol}$ |
| (2) $C_2H_2(g) = 2 C(s) + H_2(g)$ | $\Delta H_2^o = -227,4 \text{ kJ/mol}$ |
| (3) $2 C_2H_3Cl(g) = 4 C(s) + 3 H_2(g) + Cl_2(g)$ | $\Delta H_3^o = -46 \text{ kJ/mol}$. |
103. Ze známých standardních reakčních entalpií
- | | |
|---------------------------------------|---|
| (1) $H_2(g) + (1/2) O_2(g) = H_2O(g)$ | $\Delta H_1^o = -241,81 \text{ kJ/mol}$ |
| (2) $C(s) + O_2(g) = CO_2(g)$ | $\Delta H_2^o = -393,51 \text{ kJ/mol}$ |
| (3) $CO(g) + (1/2) O_2(g) = CO_2(g)$ | $\Delta H_3^o = -282,98 \text{ kJ/mol}$. |
- vypočítejte standardní reakční entalpie pro reakce
- | |
|---|
| (4) $C(s) + (1/2) O_2(g) = CO(g)$ |
| (5) $C(s) + H_2O(g) = CO(g) + H_2(g)$ |
| (6) $C(s) + 2 H_2O(g) = CO_2(g) + 2 H_2(g)$. |
104. Elektronová afinita chloru je definována jako změna entalpie u reakce
 $Cl(g) + e = Cl^-(g)$.
 Vypočtete elektronovou afinitu chloru na základě následujících dat. Výsledek vyjád-
 řete v kJ/mol a v -eV/atom. ($1 e=1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$.)



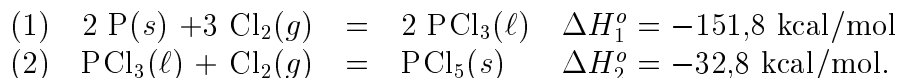
105. Označte u každé reakce vztah mezi reakčním a slučovacími teplem:



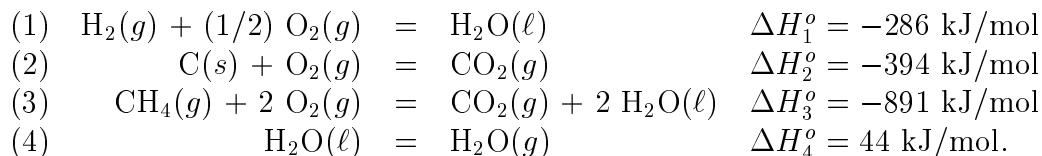
Předpokládejte, že reakce probíhají při 25°C a za tlaku 101,32 kPa.

106. 12 g uhlíku bylo kvantitativně spáleno pomocí 32 g kyslíku při teplotě 25°C. Do okolí přešlo 393 kJ. Určete (pokud je to možné): a) slučovací entalpii CO₂, b) spalnou entalpii uhlíku, c) spalné teplo uhlíku, d) slučovací teplo uhlíku, e) slučovací teplo CO, f) teplo, které systém vymění s okolím při spálení 12 g uhlíku za přítomnosti 64 g kyslíku.

107. Vypočtete standardní slučovací entalpii PCl₅(s) na základě standardních reakčních entalpií u následujících reakcí (1 kcal=4,186 kJ).



108. Z reakčních standardních entalpií dále uvedených reakcí určete standardní slučovací a spalné entalpie všech látek přítomných v reakcích (údaje platí pro 25°C a jsou zaokrouhleny):



Pozn. Nejstabilnější fází vody za daných podmínek je voda kapalná.

109. Na základě dat v tab. VI vypočtete spalné teplo (voda je uvažována, podobně jako je tomu v kalorimetru, v kapalně fázi) a výhřevnost (voda je uvažována ve fázi plynné, tak jak tomu při hoření skutečně je) methanu za konstantního tlaku.

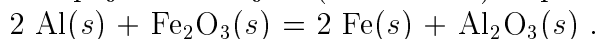
110. Vypočtete standardní slučovací entalpii plynného 1,3-butadienu při teplotě 25°C z následujících dat. Při hydrogenaci 1 mol butadienu(g) na butan(g) za standardních podmínek přejde do okolí 236,3 kJ/mol. Standardní spalná entalpie butanu v plynném stavu je -2877,1 kJ/mol (na H₂O(g)). Standardní slučovací entalpie (kJ/mol) pro H₂O(g) je -285,84 a pro CO₂(g) je -393,51.

111. Kolik g sacharosy C₁₂H₂₂O₁₁ (M=342 g/mol) spotřebuje náš organismus k tomu, abychom při hmotnosti 70 kg získali energii potřebnou k překonání výškového rozdílu

1000 m. Standardní spalná entalpie sacharosy je -5642 kJ/mol . Zkušenosti ukazují, že pouze 25 % této energie lidské tělo dokáže využít k přeměně na práci¹.

112. Na základě údajů v tab. VI určete využitelnou energii 1 dm^3 nápoje, který obsahuje 40 obj.% ethanolu a 1,5 hm.% glukosy; hustota nápoje je $\rho = 0,95 \text{ g/cm}^3$, hustota ethanolu $\rho_{eth} = 0,7894 \text{ g/cm}^3$. Ethanol a glukosa se spalují na oxid uhličitý a kapalnou vodu. Slučovací entalpie glukosy je $-1273,2 \text{ kJ/mol}$, molární hmotnost $M=180 \text{ g/mol}$, výparné teplo ethanolu (25°C) $43,35 \text{ kJ/mol}$.

113. Při spojování kolejnic (svařováním) se používá jako zdroj tepla reakce



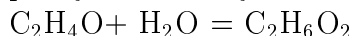
Na základě dále uvedených dat určete množství tepla, které musíme odvést produktům, abychom je ochladili na výchozí teplotu. Požadovanou hodnotu vztáhněte na 100 g Al a odpovídající množství Fe_2O_3 . Dále zjistěte, kolik Fe_2O_3 bude zapotřebí. Výpočet proveďte pro teplotu 25°C .

Data: $M_{Al} = 27 \text{ g/mol}$, $M_{Fe} = 55,8 \text{ g/mol}$, $\Delta H_{sl}(\text{Fe}_2\text{O}_3) = -822,2 \text{ kJ/mol}$;
 $\Delta H_{sl}(\text{Al}_2\text{O}_3) = -1669,8 \text{ kJ/mol}$.

114. Na základě dále uvedených dat vypočtete spalné entalpie ethanu, ethylenu a acetyleny. Pokuste se vysvětlit, proč se ke svařování plamenem používá právě acetylen.

Látka	$\text{CO}_2(g)$	$\text{H}_2\text{O}(g)$	$\text{C}_2\text{H}_6(g)$	$\text{C}_2\text{H}_4(g)$	$\text{C}_2\text{H}_2(g)$
$\Delta H_{sl}^o(T=298 \text{ K})/(\text{kJ/mol})$	-393,51	-241,81	-84,00	52,40	227,40

115. Na základě následujících dat vypočtete standardní změnu entalpie a vnitřní energie při hydrataci ethylenoxidu na glykol. Reakce



probíhá při 25°C a tlaku $101,325 \text{ kPa}$. Výpočet proveďte pro případ, že všechny látky jsou v plynné (platí stavová rovnice ideálního plynu) nebo v kapalně fázi. Na základě získaných hodnot určete procentický rozdíl mezi změnou entalpie a vnitřní energie.

	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	H_2O	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$
$\Delta H_{sl}^o(298,15 \text{ K},(g))/(\text{kJ/mol})$	-52,60	-241,827	-389,32
$\Delta H_{vyp}^o(298,15 \text{ K})/(\text{kJ/mol})$	26,20	44,0	71,20
$\rho/(\text{g/cm}^3)$	0,8610	0,9971	1,1094

116. Výchřevnost methanu je přibližně 802 kJ/mol . Při přípravě šálku čaje bylo zjištěno, že na ohřátí $0,3 \text{ dm}^3$ vody na plynovém sporáku se spotřebuje 7 dm^3 (teplota 22°C , tlak 100 kPa) zemního plynu (předpokládejte, že se jedná o čistý methan). Na začátku měla voda teplotu 14 a na konci 99°C . Určete ztráty tepla do okolí při tomto ohřevu. Tepelná kapacita vody je $4,18 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ a její hustota je $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$.

117. V reaktoru se přeměňuje $0,5 \text{ mol}$ acetyleny za minutu na benzen v plynném stavu za konstantního tlaku. Jaký musí být odvod tepla z reaktoru, aby teplota katalyzátorového lože zůstala nezměněna (předpokládejte jeho teplotu 298 K).

Data: $\Delta H_{sl}^o(298 \text{ K}, \text{acetylen}) = 227,40 \text{ kJ/mol}$,
 $\Delta H_{sl}^o(298 \text{ K}, \text{benzen}(g)) = 82,80 \text{ kJ/mol}$.

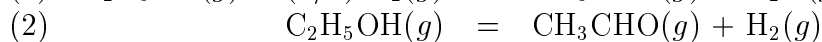
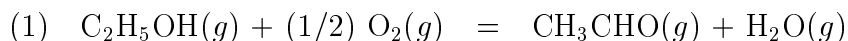
¹Předpokládejte, že $\Delta H_{spal} \doteq \Delta G_{spal}$. (Bližší vysvětlení v přednáškách o 2. větě termodynamiky).

118. Na základě následujících dat vypočtete teplo, které se uvolní spálením plynné směsi, obsahující 20 mol.% butanu, 40 mol.% vodíku a 40 mol.% dusíku, která při teplotě 0°C a tlaku 101,32 kPa zaujímá objem 1 m³. Předpokládejte, že hoření proběhne za normálního tlaku a výchozí látky i spaliny (s vodou v parní fázi) mají teplotu 25°C. Standardní slučovací entalpie látek při 298,15 K (v kJ/mol): butan: -125,77; voda: -241,81; oxid uhličitý: -393,51.

119. Kolik litrů nafty (je reprezentována čistým *n*-hexadekanem) nahradí (z hlediska tepelného efektu) bioplyn (95% CH₄, zbytek N₂ a CO₂), který se uchovává v zásobníku na střeše autobusu. Zásobník má objem 2,5 × 1 × 12 m³ a plyn se v něm nachází při teplotě 20°C za tlaku 110 kPa.

Data: $\rho_{C_{16}H_{34}} = 0,770 \text{ g/cm}^3$, $M_{C_{16}H_{34}} = 226,45 \text{ g/mol}$. Standardní slučovací entalpie složek v plynném stavu (kJ/mol): H₂O: -241,81; CO₂: -393,51; CH₄: -74,6; C₁₆H₃₄: -373,338.

120. Acetaldehyd lze vyrábět jak oxidací tak i dehydrogenací ethanolu podle rovnic



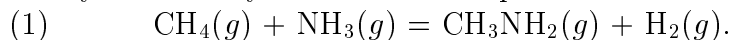
Prvá reakce je exotermní, druhá endotermní. Vypočtete, jaké látkové množství kyslíku je nutno přidat k 1 mol výchozího ethanolu, aby úhrnné reakční teplo při 25°C bylo nulové.

Data: Standardní slučovací entalpie složek v plynném stavu při 25°C (kJ/mol):

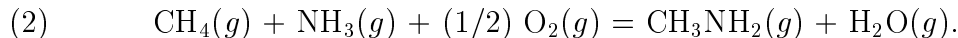
C₂H₅OH: -234,80; CH₃CHO: -165,31; H₂O: -241,81.

Pozn. Při výpočtu předpokládejte, že reakce probíhají kvantitativně.

121. Methylamin lze vyrábět z methanu podle reakce

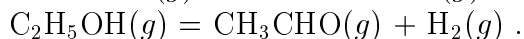


Výtěžek při této reakci je velmi malý a proto se přidává O₂. Potom se uplatní reakce



Tato reakce je oproti první exotermní. Jaké by muselo být složení výchozí směsi, kdybychom chtěli celý proces vést bez výměny tepla? Výpočet proveďte pro 25°C. Použijte dat v tab. IV.

122. Při dehydrogenaci ethanolu probíhají dvě reakce:



Předpokládejte, že reakce probíhají při 25°C. Vypočítejte teplo, vyměněné s okolím, připadající na 1 kg zpracovávaného ethanolu, jestliže 60% suroviny zreaguje prvou reakcí. Slučovací entalpie složek v plynném stavu při 25°C jsou (v kJ/mol): ethanol -250; acetaldehyd -175; ethylacetát -444.²

123. Rozhodněte, zda lze za správné považovat následující závěry, učiněné při srovnávání závislosti entalpie čisté látky $H_m^o(T)$ a reakční entalpie $\Delta H_r^o(T)$ na teplotě za konstantního tlaku: a) obě závislosti jsou monotonní funkcí teploty, b) obě veličiny se zvyšují s rostoucí teplotou, c) pouze entalpie čisté látky se může s teplotou stále zvyšovat, d) na obou závislostech se mohou vyskytovat jak maxima, tak i minima.

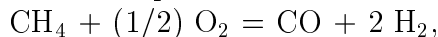
Zdůvodněte správné tvrzení.

²Průběh uvedených reakcí je při 25°C fiktivní, což nemění nic na tom, že výpočet vede k hodnotě reakčního tepla při standardní teplotě 298,15 K, která je základem pro určení reakčních tepel při teplotách vyšších. Podobně je tomu i u jiných příkladů v této kapitole.

124. Na základě výpočtu ΔH_r° při teplotě 298,15, 1000 a 2000 K rozhodněte, zda standardní reakční změna entalpie příslušející reakci
 $\text{CH}_4(g) + 2 \text{H}_2\text{O}(g) = \text{CO}_2(g) + 4 \text{H}_2(g)$
 se bude s teplotou zvyšovat či snižovat. K dispozici jsou následující data:

Látka	$\Delta H_{sl}^\circ(T=298,15 \text{ K})$ kJ/mol	$C_{pm}^\circ = a + b T + c T^2$ ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)		
		a	$b\cdot 10^3$	$c\cdot 10^6$
$\text{CH}_4(g)$	-74,60	13,83	64,87	-11,50
$\text{H}_2\text{O}(g)$	-241,81	28,87	14,59	-1,67
$\text{CO}_2(g)$	-393,51	31,58	27,09	-5,99
$\text{H}_2(g)$	0	26,44	4,51	-0,38

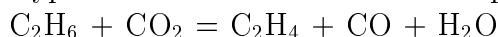
125. Reakční teplo reakce



která probíhá při 25°C je $\Delta H_r^\circ = -35,93 \text{ kJ/mol}$ a hodnota $\Delta C_p^\circ = 33,06 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Na základě těchto údajů určete teplotu, při které by tato reakce měla mít nulovou standardní reakční entalpii za předpokladu, že $\Delta C_p^\circ \neq f(T)$.

Výsledek porovnejte s hodnotou získanou zpřesněným postupem pomocí skutečné závislosti $\Delta C_p^\circ / (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) = 47,545 - 51,486\cdot 10^{-3}T + 9,748\cdot 10^{-6}T^2$, která platí pro $T/\text{K} \in (200; 3000)$.

126. Vypočtete standardní reakční entalpii reakce (všechny látky jsou v plynném stavu)

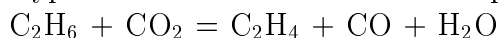


při teplotě 25°C a zjistěte, jak se tato hodnota změní (v J/mol eventuálně v %) při změně teploty o 1 K.

Data:

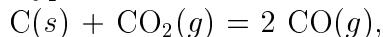
Látka	C_2H_4	CO	H_2O	C_2H_6	CO_2
$\Delta H_{sl}^\circ(T=298,15 \text{ K})/(\text{kJ/mol})$	52,4	-110,53	-241,81	-84,0	-393,51
$C_{pm}^\circ(T=298,15 \text{ K})/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	48,0	29,1	33,5	58,5	39,1

127. Vypočtete standardní reakční entalpii příslušející reakci



probíhající při teplotě 25°C a pro všechny látky v plynném stavu. Navíc určete teplotu, při které bude hodnota reakční entalpie vyšší o 1%. Použijte dat, která jsou uvedena u př. 126.

128. Vypočtete standardní reakční entalpii reakce



která proběhla při teplotě 798,15 K. Standardní reakční teplo této reakce za konstantního tlaku při 25°C je 172,464 kJ/mol. Při výpočtu předpokládejte následující hodnoty molárních tepelných kapacit (v $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$): $C_{pm}^\circ(\text{C}(s))=21$, $C_{pm}^\circ(\text{CO}_2(g))=44,5$, $C_{pm}^\circ(\text{CO}(g))=29,8$.

129. Vypočtete standardní reakční entalpii reakce $\text{A} + 2 \text{B} = \text{C}$,

při 1000 K. Data: $\Delta H_r^\circ(T=298 \text{ K})=-15 \text{ kJ/mol}$, tepelné kapacity v $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$: $C_{pm}^\circ(\text{A})=40$, $C_{pm}^\circ(\text{B})=30$, $C_{pm}^\circ(\text{C})=120$.

130. Na základě dále uvedených dat určete standardní slučovací HBr entalpii při teplotě

225°C. Standardní slučovací entalpie $\text{HBr}(g)$ při 25°C je $\Delta H_{sl}^\circ=-36,38 \text{ kJ/mol}$, tepelné kapacity (v $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) jsou $C_{pm}^\circ(\text{H}_2(g))=28$, $C_{pm}^\circ(\text{Br}_2(g))=36,5$, $C_{pm}^\circ(\text{HBr}(g))=28,5$.

131. Vypočtete standardní reakční entalpii reakce (všechny látky jsou v plynném stavu)
 $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 = 2 \text{NH}_3$
 při teplotě 1000 K. Standardní slučovací entalpie NH_3 při $T=300$ K je $-46,0$ kJ/mol. Uvažujte následující hodnoty tepelné kapacity látek (v $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$): $C_{pm}^o(\text{H}_2)=29$; $C_{pm}^o(\text{N}_2)=30$; $C_{pm}^o(\text{NH}_3)=45$.
132. Vypočtete teplo, které musí vyměnit reaktor s okolím, probíhá-li v něm při teplotě 798,15 K za konstantního tlaku reakce
 $\text{CO}(g) + \text{H}_2\text{O}(g) = \text{CO}_2(g) + \text{H}_2(g)$.
 Výchozí látky vstupují do reaktoru předehřátý na 798,15 K a produkty odcházejí z reaktoru se stejnou teplotou. Při výpočtu použijte dat uvedených v tabulce.

Látka	$\Delta H_{sl}^o(298,15 \text{ K})$ kJ/mol	C_{pm}^o $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
$\text{CO}(g)$	-110,53	29,8
$\text{H}_2\text{O}(g)$	-241,81	33,0
$\text{CO}_2(g)$	-393,51	44,5
$\text{H}_2(g)$	0	28,0

133. Pomocí dále uvedených dat vypočtete pro reakci
 $3 \text{CH}_4(g) + \text{CO}_2(g) = 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\ell)$
 hodnoty: a) $\Delta H_r^o(T=298,15 \text{ K})$, b) $\Delta U_r^o(T=298,15 \text{ K})$,
 c) $\Delta H_r^o(100^\circ\text{C}) - \Delta H_r^o(25^\circ\text{C})$.

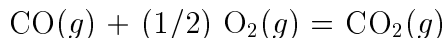
Látka	$\Delta H_{sl}^o(298,15 \text{ K})$ kJ/mol	C_{pm}^o $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\ell)$	-276,1	133,9
$\text{CO}_2(g)$	-393,5	39,1
$\text{CH}_4(g)$	-74,6	37,3

134. Vypočtete teplo, které se uvolní při hydrogenaci 1 mol benzenu na cyklohexan probíhající v plynné fázi v autoklávu při teplotě 600 K. Vypočtete rovněž konečný tlak, byli počáteční tlak v autoklávu 1 MPa. Při reakci bylo použito dvojnásobného množství vodíku a reakce proběhla úplně (předpokládejte platnost stavové rovnice id. plynu). Potřebná data jsou uvedena v tabulce:

Látka	$\Delta H_{sl}^o(298,15 \text{ K})$ kJ/mol	C_{pm}^o $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
benzen(g)	82,80	94,7
cyklohexan(g)	-123,30	110,0
$\text{H}_2(g)$	0	28,0

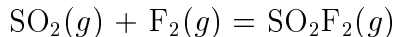
135. Standardní slučovací entalpie amoniaku při teplotě 300 K je -46 kJ/mol. Teplo potřebné na ohřátí 1 mol amoniaku z teploty 300 K na 1300 K za konstantního tlaku je 52 kJ/mol. Střední tepelné kapacity v intervalu 300 až 1300 K jsou pro vodík $\overline{C}_{pm} = 30$ a pro dusík $\overline{C}_{pm} = 34$ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Vypočtete standardní slučovací entalpii amoniaku při 1300 K.

136. Reakci



přísluší při 300 K reakční teplo $\Delta H_r^\circ = -283 \text{ kJ/mol}$. Tepla potřebná k ohřátí 1 mol CO a CO_2 z teploty 300 na 1300 K za konstantního tlaku jsou $Q_{CO} = 33 \text{ kJ/mol}$ a $Q_{CO_2} = 59 \text{ kJ/mol}$. Střední molární tepelná kapacita kyslíku v intervalu 300 až 1300 K je $34 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Určete standardní reakční entalpii uvedené reakce při 1300 K.

137. Vypočtete standardní reakční entalpii reakce



při teplotě 0 K a 500 K. K výpočtu použijte následující data:

Látka	$\Delta H_{sl}^\circ(T=0 \text{ K})$ kJ/mol	$[H_m^\circ(T=500 \text{ K}) - H_m^\circ(T=0 \text{ K})]$ kJ/mol
F ₂	0	15,47
SO ₂	-294,3	19,29
SO ₂ F ₂	-751,6	28,80

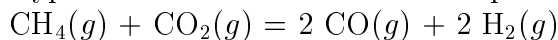
138. Na základě dále uvedených údajů vypočtete teplo nutné k ohřátí 1 mol vápence z teploty 300 K na teplotu 1200 K a reakční teplo reakce



za předpokladu, že tato reakce probíhá při teplotě 1200 K. Dále určete, jaké je minimální teplo vynaložené na výrobu 1 kg vápna za výše uvedených předpokladů. Všechny pochody probíhají za normálního tlaku.

Látka	$\Delta H_{sl}^\circ(T=0 \text{ K})$ kJ/mol	$[H^\circ(T) - H^\circ(T=0 \text{ K})]/(\text{kJ/mol})$				
		T/K=	0	300	500	1000
CaCO ₃ (s)	-1202,260	0	14,635	33,851	91,652	117,173
CaO(s)	-631,594	0	9,014	16,146	42,053	52,805
CO ₂ (g)	-393,146	0	9,434	17,673	42,769	53,848

139. Vypočtete standardní reakční entalpii reakce



při teplotách 0, 298,15, 500, 700 a 1000 K. Pro výpočet použijte tabelovaných dat (zaokrouhlené hodnoty):

Látka	$\Delta H_{sl}^\circ(T=298,15 \text{ K})$ kJ/mol	$[H^\circ(T) - H^\circ(T=0 \text{ K})]/T$ (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)				
		T/K=	298,15	500	700	1000
CH ₄ (g)	-74,69	33,7	35,0	41,1	48,4	
CO(g)	-110,53	29,1	29,2	29,5	30,4	
CO ₂ (g)	-393,51	31,4	35,4	38,8	42,8	
H ₂ (g)	0	28,4	28,7	28,9	29,2	

140. Vypočtete standardní reakční entalpii odpovídající hydrogenaci nitrobenzenu na anilin při teplotě 250°C. Data:

Látka	$\Delta H_{sl}^\circ(298,15 \text{ K})$ kJ/mol	C_{pm}° J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
H ₂ (g)	0	28
H ₂ O(g)	-241,81	33
nitrobenzen(g)	54,70	110,2
anilin(g)	100,88	101,6

141. Do reaktoru přichází směs plynů o složení 10 mol.% SO₂, 11 mol.% O₂ a 79 mol.% N₂ predehřátá na teplotu 700 K. V reaktoru probíhá za tlaku 101,32 kPa reakce SO₂ + (1/2) O₂ = SO₃. Vypočtete teplo, které musíme z reaktoru odebrat, aby nedošlo ke zvýšení teploty nad 700 K. Výpočet vztáhněte na 100 mol výchozí směsi. Použijte dat z následující tabulky.

Látka	$\Delta H_{sl}^o(T=300 \text{ K})$ kJ/mol	C_{pm}^o J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
SO ₂ (g)	-296,8	$36 + 0,021 T - 5 \cdot 10^{-6} T^2$
SO ₃ (g)	-395,9	$57 + 0,027 T - 7 \cdot 10^{-6} T^2$
O ₂ (g)	-	32
N ₂ (g)	-	31

142. Vypočtete teplo potřebné na rozklad 1 mol uhličitanu vápenatého (disociační teplo uhličitanu vápenatého) při 298,15 K a při 1200 K za standardního tlaku. Získané hodnoty porovnejte s výsledky př.138. Při výpočtu použijte následující data:

Látka	$\Delta H_{sl}^o(T=298,15 \text{ K})$ kJ/mol	C_{pm}^o J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
CaCO ₃ (s)	-1208,8	$104,52 + 21,90 \cdot 10^{-3} \cdot T - 25,9 \cdot 10^5 / T^2$
CaO (s)	-635,09	$39,86 + 14,25 \cdot 10^{-3} \cdot T - 2,2 \cdot 10^5 / T^2$
CO ₂ (g)	-393,51	$31,58 + 27,10 \cdot 10^{-3} \cdot T - 6,0 \cdot 10^{-6} T^2$

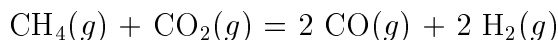
143. Odvoďte teplotní závislost standardní reakční entalpie pro reakci CO(g) + (1/2) O₂ (g) = CO₂(g). Na základě této závislosti vypočtete standardní reakční entalpie při 473,15 K. Použijte následujících dat:

Látka	$\Delta H_{sl}^o(T=298 \text{ K})$ kJ/mol	C_{pm}^o J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
CO(g)	-110,53	$26,87 + 7,57 \cdot 10^{-3} \cdot T - 1,4 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$
CO ₂ (g)	-393,51	$31,58 + 27,09 \cdot 10^{-3} \cdot T - 6,0 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$
O ₂ (g)	-	$28,49 + 6,43 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,84 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$

144. Zjistěte, při jaké teplotě proběhne hydrogenace benzenu na cyklohexan s maximálním tepelným efektem (tj. maximální $|\Delta H_r^o|$ této exotermické reakce). Při výpočtu uvažujte teplotní interval 298 až 2000 K. Načrtněte závislost reakční entalpie na teplotě. K jakému závěru bychom došli, pokud bychom vycházeli z tepelných kapacit při 298,15 K a neuvážovali jejich závislost na teplotě. K dispozici jsou následující data:

Látka	$\Delta H_{sl}^o(T=298,15 \text{ K})$ kJ/mol	C_{pm}^o J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
C ₆ H ₆ (g)	82,80	$23,202 + 261,727 \cdot 10^{-3} \cdot T - 75,201 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$
C ₆ H ₁₂ (g)	-123,30	$-31,476 + 524,949 \cdot 10^{-3} \cdot T - 176,804 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$
H ₂ (g)	0	$26,637 + 4,515 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,377 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$

145. Na základě následujících dat odvoďte závislost standardní reakční entalpie na teplotě u reakce



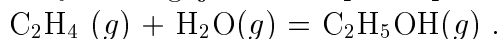
a určete standardní reakční entalpii při 1000 K.

Látka	$\Delta H_{sl}^o(T = 298\text{K})$ kJ/mol	C_{pm}^o $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
$\text{CH}_4(g)$	-74,60	$18,83 + 64,87\cdot 10^{-3}T - 11,5\cdot 10^{-6}T^2$
$\text{H}_2(g)$	-	$26,64 + 4,54\cdot 10^{-3}T - 0,38\cdot 10^{-6}T^2$
$\text{CO}(g)$	-110,53	$26,87 + 7,57\cdot 10^{-3}T - 1,4\cdot 10^{-6}T^2$
$\text{CO}_2(g)$	-393,51	$31,58 + 27,09\cdot 10^{-3}T - 6,0\cdot 10^{-6}T^2$

146. Vypočtete standardní slučovací entalpii $\text{Fe}(\ell)$ při 298,15 K. K výpočtu použijte hodnoty $T_{ntt}(\text{Fe}) = 1803\text{ K}$, $\Delta H_{tání}(1803\text{ K}) = 14,89\text{ kJ/mol}$ a tabelovaná data.

Látka	$\Delta H_{sl}^o(298\text{ K})$ kJ/mol	C_{pm}^o $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
$\text{Fe}(s)$	0	$24,4 + 0,0099 T$
$\text{Fe}(\ell)$	-	46

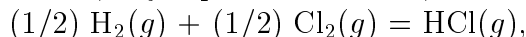
147. Ethylen reaguje s vodní párou podle rovnice



Při teplotě 700 K reakce probíhá ze 72%. Kolik tepla je nutno odvést z reaktoru na 1 mol přiváděného ethylenu, jestliže teplota vstupních a výstupních látek je 700 K a reakce probíhá za standardního tlaku? Potřebná data jsou v připojené tabulce.

Látka	$\Delta H_{sl}^o(T=298\text{ K})$ kJ/mol	C_{pm}^o $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
ethylen (g)	52,4	$24,85 + 82,56\cdot 10^{-3}T - 17,1\cdot 10^{-6}T^2$
voda (g)	-241,81	$28,87 + 14,59\cdot 10^{-3}T - 1,7\cdot 10^{-6}T^2$
ethanol (g)	-234,80	$38,45 + 123,6\cdot 10^{-3}T - 25,8\cdot 10^{-6}T^2$

148. Standardní slučovací entalpie HCl při $T=300\text{ K}$ je -92 kJ/mol . Střední molární tepelná kapacita HCl v rozmezí 300 až 1500 K je $\overline{C}_{pm}^o = 32\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Zjistěte, zda je možné, aby teplota v reaktoru, ve kterém probíhá reakce



byla vyšší než 1500 K. Předpokládejte, že ztráty jsou zanedbatelné a látky vstupují do reakce s teplotou 300 K.

149. Standardní slučovací entalpie vodní páry při 25°C je $-241,61\text{ kJ/mol}$. Teplo potřebné na ohřátí 1 mol páry (za konstantního tlaku) z 25°C na 2900°C je 130 kJ/mol a pro 1 mol dusíku za stejných podmínek 105 kJ/mol. Bude dosaženo při adiabatickém spalování vodíku teoretickým množstvím vzduchu (21 obj.% kyslíku a zbytek dusík) teploty vyšší než 2900°C?

150. Vypočtete teplotu plamene, dosaženou při spalování ethanu dvojnásobným množstvím vzduchu (80 mol.% N_2 a 20 mol.% O_2). Počáteční teplota plynu je 25°C a spalování na oxid uhličitý a vodu probíhá adiabaticky. K dispozici jsou pouze data uvedená v tabulce:

	$C_2H_6(g)$	$CO_2(g)$	$H_2O(g)$	$N_2(g)$	$O_2(g)$
$\Delta H_{sl,298}^o$ (kJ mol ⁻¹)	-84,52	-393,7	-241,94	0	0
\bar{C}_{pm}^o (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)		60	39,8	34,8	33,7

151. Standardní spalná entalpie vodíku (na plynnou vodu při 300 K) je $\Delta H_{sp}^o = -240$ kJ/mol. Standardní spalná entalpie methanu za stejných podmínek je $\Delta H_{sp}^o = -802$ kJ/mol. U které z látek bude dosaženo vyšší teploty při spalování za adiabatických podmínek? Spalování je prováděno teoretickým množstvím vzduchu, o kterém předpokládáme, že obsahuje 20 mol.% kyslíku. Vstupní teplota látek je 300 K. Použijte následujících zjednodušených závislostí tepelných kapacit na teplotě (v J·mol⁻¹·K⁻¹):

$$C_{pm,O_2}^o = C_{pm,N_2}^o = 34, \quad C_{pm,H_2O}^o = 28 + 0,012T, \quad C_{pm,CO_2}^o = 32 + 0,02T.$$

152. Vypočtěte adiabatickou teplotu reakce
 $benzen(g) + 3 H_2(g) = cyklohexan(g)$
 pro případ, že výchozí směs o teplotě 400 K obsahuje 1 mol benzenu a 4 mol vodíku. Řešte zkusmo - teplota bude vyšší než 1000 K. Pro porovnání proveďte výpočet rovněž za předpokladu, že by se tepelné kapacity konečných látek neměnily s teplotou a byly rovny tepelným kapacitám při 400 K.

Látka	$\Delta H_{sl}^o(298 K)$ kJ/mol	C_{pm}^o J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
benzen (g)	82,927	$-21,09 + 0,40012 \cdot T - 169,87 \cdot 10^{-6} T^2$
cyklohexan (g)	-123,135	$-32,22 + 0,530 \cdot T - 173,84 \cdot 10^{-6} T^2$
vodík (g)	0	$28,66 + 1,17 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,92 \cdot 10^{-6} T^2$

153. Vypočtěte adiabatickou teplotu dosaženou při spalování vodíku stechiometrickým množstvím kyslíku. Data: $\Delta H_{sl}^o(H_2O(g)) = -241,827$ kJ/mol,
 $C_{pm}(H_2O(g)) = 30 + 10,7 \cdot 10^{-3} T + 0,335 \cdot 10^5 / T^2$ J·mol⁻¹·K⁻¹.
154. V 1 m³ vzduchu ($t=25^\circ C$, $p=100$ kPa) je 60 g uhelného prachu (předpokládejte, že se jedná o čistý uhlík). Vypočtěte maximální teplotu, které by mohlo být dosaženo při adiabatickém spálení tohoto prachu na CO₂ za konstantního tlaku. Při výpočtu použijte tato data:

	$CO_2(g)$	$N_2(g)$	$O_2(g)$
$\Delta H_{sl,298}^o$ (kJ mol ⁻¹)	-393,52	0	0
\bar{C}_{pm}^o (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	52,6	35,5	34,3

O vzduchu předpokládejte, že obsahuje 21 obj.% kyslíku a 79 obj.% dusíku.

155. *n*-Dodekan byl spalován dvojnásobným množstvím vzduchu (obsah 20 obj.% kyslíku a 80 obj.% dusíku) ve spalovacím motoru Dieselova typu. Počáteční teplota *n*-dodekanu byla 25°C a komprimovaného vzduchu 700 K. Vypočtěte adiabatickou teplotu za předpokladu úplného spálení *n*-dodekanu. Předpokládejte, že spálení probíhá: a) za konstantního tlaku, b) za konstantního objemu. Při výpočtu použijte následujících dat.

Látka	$O_2(g)$	$N_2(g)$	$CO_2(g)$	$H_2O(g)$	<i>n</i> -dodekan(ℓ)
\bar{C}_{pm}^o (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	35	33,5	54,6	42,0	
$\Delta H_{sl}^o(25^\circ C)$ /(kJ/mol)	0	0	-393,51	-241,81	-291,07

156. Máte se jako soudní experti vyjádřit k následující události. Vápno (CaO) bylo uskladněno ve stodole v blízkosti slámy. Během silné bouřky se do stodoly dostala voda. Je možné, aby při reakci vápna s vodou se zvýšila teplota až na 300°C (zápalná teplota slámy) a došlo ke vznícení slámy? Použijte dat v tab. VI a předpokládejte vznik $\text{Ca(OH)}_2(s)$. Pro $C_{pm}^o(\text{Ca(OH)}_2(s))$ použijte hodnotu $87,6 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

157. Určete adiabatickou teplotu při spalování CO :

- teoretickým množstvím vzduchu (20 mol.% O_2 a 80 mol.% N_2); látky vstupují do reakce při teplotě 25°C ,
- vzduchem (20 mol.% O_2 a 80 mol.% N_2), který je použit v 50% přebytku; látky vstupují do reakce při teplotě 25°C ,
- vzduchem (20 mol.% O_2 a 80 mol.% N_2), který je předehřát na teplotu 600 K a je použit v 50% přebytku; vstupní teplota CO je 25°C ,
- kyslíkem, který je použit v 50% přebytku; vstupní teplota CO a kyslíku do reakce je 25°C .

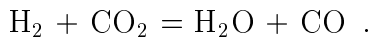
Při výpočtu použijte následujících dat:

	$(\Delta H_{sl}^o)_{298,15}$ kJ/mol	C_{pm}^o $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
CO(g)	-110,53	$28+4,1\cdot 10^{-3}T$
CO ₂ (g)	-393,514	$25,9+43,5\cdot 10^{-3}T$
O ₂ (g)	0	$36,16 + 0,845\cdot 10^{-3}T$
N ₂ (g)	0	$28,2 + 4,3\cdot 10^{-3}T$

158. Vypočtete teplo, které získáme spálením 100 g kapalného methanolu ($M=32,0 \text{ g/mol}$): a) při $t=25^\circ\text{C}$ za konstantního tlaku (za vzniku $\text{H}_2\text{O}(g)$), b) ve spalovacím zařízení, do kterého přichází kapalný methanol a vzduch o teplotě 25°C , c) v zařízení do kterého přichází methanol o teplotě 25°C a vzduch předehřátý na teplotu 150°C . Spaliny odcházejí s teplotou 200°C , tlak je roven standardnímu tlaku. Pro spálení se používá dvojnásobné množství vzduchu (předpokládejte, že obsahuje 20 mol.% O_2 a zbytek N_2). Při výpočtu použijte následujících dat.

	CH ₃ OH(l)	O ₂ (g)	H ₂ O(g)	CO ₂ (g)	N ₂ (g)
$\Delta H_{sl}^o(T=298 \text{ K})/(\text{kJ/mol})$	-238,57	0	-241,81	-393,51	0
$C_{pm}^o/ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	-	30,5	33,0	39,1	29,0

159. V plynu o složení 60 mol.% vodíku, 5 mol.% oxidu uhelnatého a 35 mol.% oxidu uhličitého je potřeba pro účely syntézy snížit molární poměr vodíku k oxidu uhelnatému z 12:1 na 4:1. To se obvykle provádí vedením směsi plynů přes katalyzátor Fe_2O_3 , na němž probíhá reakce



Vypočtete teplo, které je zapotřebí přivést do reaktoru, aby reakce probíhala při 813 K. Výpočet proveďte pro případ, že do reaktoru je přiváděno 100 mol směsi za minutu. Použijte těchto dat:

	H ₂	H ₂ O	CO	CO ₂
$\Delta H_{slu}^o(T=0 \text{ K})/(\text{kJ/mol})$	0	-239,04	-113,87	-393,35
$[H^o(T=813 \text{ K})-H^o(T=0 \text{ K})]/(\text{kJ/mol})$	23,52	28,42	24,28	32,80

160. Při hašení vápna se postupuje tak, že nehašené vápno se přidává do přebytku vody podle požadované koncentrace hydroxidu vápenatého. Teplota při hašení za použití malého množství vody se může značně zvýšit. Jaké minimální množství vody je nutno použít, aby teplota vznikající směsi při hašení (za předpokladu dokonalého promíchávání) nepřesáhla 100°C . Použijte dat v tab. VI, tepelnou kapacitu roztoku aproximujte součtem tepelné kapacity tuhého hydroxidu vápenatého $C_{pm}^o = 89,54 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ a tepelné kapacity kapalné vody $C_{pm}^o = 75,2 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
161. Vápno se vyrábí rozkladem vápence podle reakce
 $\text{CaCO}_3(s) = \text{CaO}(s) + \text{CO}_2(g)$.
 Tato reakce je endotermní. Potřebné teplo se v peci získává spalováním uhlíku ve formě koksu. Na základě dat v tab. VI vypočtete, jaké minimální množství uhlíku bychom museli přidat k 1 mol vápence, pokud by reakce probíhala při teplotě 25°C a standardním tlaku. Standardní slučovací entalpie $\text{CaCO}_3(s)$ při 25°C je $-1208,8 \text{ kJ/mol}$.
162. V př.161 byla řešena úloha přidavku minimálního množství uhlíku potřebného k rozkladu vápence při teplotě 25°C . Jaký musí být tento přídavek v následujícím případě: Do pece vstupuje vápenec, koks a vzduch (20 mol.% O_2 a 80 mol.% N_2) v 20% přebytku o teplotě 25°C ; vápno a plynné zplodiny vystupují z pece s teplotou 500 K, reakce probíhají za standardního tlaku. Tepelné ztráty zanedbejte. Pro tepelné kapacity CaO a CO_2 použijte data z příkladu 142 a u dusíku a kyslíku použijte hodnotu $29 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
163. Oxid uhelnatý se vyrábí přeháněním směsi CO_2 a O_2 přes rozhavený uhlík za normálního tlaku. Probíhají současně tyto reakce:
 $\text{C}(s) + \text{CO}_2(g) = 2 \text{ CO}(g) \quad \Delta H_r^o(298,15 \text{ K})=172,45 \text{ kJ}$,
 $\text{C}(s) + (1/2) \text{ O}_2 = \text{CO}(g) \quad \Delta H_r^o(298,15 \text{ K})=-110,53 \text{ kJ}$,
 přičemž reaktanty v plynném stavu mají teplotu 1200 K. Určete poměr látkového množství O_2 a CO_2 , aby úhrnné reakční teplo bylo nulové. Použijte následující tepelné kapacity (v $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

CO	$C_{pm}^o = 27 + 0,0042.T$	CO ₂	$C_{pm}^o = 33,4 + 0,019.T$
O ₂	$C_{pm}^o = 27 + 0,0042.T$	C	$C_{pm}^o = 4,0 + 0,017.T$

164. Pro reakci $\text{A} \rightarrow \text{B}$ při teplotě 300 K platí $\Delta H_r^o = -50 \text{ kJ/mol}$. Izobarické tepelné kapacity látek jsou $C_{pm,A}^o = 100 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $C_{pm,B}^o = 125 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Na základě těchto dat vypočtete:
- Adiabatickou teplotu reakce, přichází-li látka A do reaktoru s teplotou 300 K.
 - Adiabatickou teplotu reakce, přichází-li do reaktoru látka A předehřáta na teplotu 500 K.
 - Adiabatickou teplotu, jestliže tepelné ztráty přepočtené na 1 mol zreagované látky A dosahují hodnoty 10 kJ/mol.
 - Adiabatickou teplotu reakce, přichází-li do reaktoru látka A s teplotou 300 K a přeměna A na B probíhá pouze z 80%.
 - Teplo, které vymění reaktor s okolím, jestliže vstupní teplota látky A do reaktoru je 500 K a látka B odchází s teplotou 800 K.
 - Kolik musíme přidat dusíku (inert) k látce A, aby adiabatická teplota reakce dosáhla maximálně hodnoty 500 K. Vstupní teplota látky A a dusíku je 300 K ($C_{pm,N_2} = 29 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). Ve všech případech, s výjimkou bodu d), předpokládejte úplnou přeměnu látky A na B.
165. Do reaktoru, ve kterém se hydrogenuje benzen na cyklohexan, se přivádí směs 1 mol benzenu a 6 mol vodíku o teplotě 420 K. Určete konečnou teplotu reakční směsi,

za předpokladu úplné přeměny benzenu na cyklohexan, při níž odvedeme z reaktoru teplo 145 kJ. Použijte následujících dat.

Látka	Benzen	Vodík	Cyklohexan
$(\Delta H_{sl}^o)_{298,15}/(\text{kJ/mol})$	82,8	0	-123,3
$(C_{pm}^o)_{298,15}/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	141,3	29,0	196,6

166. Propan se spaluje za adiabatických podmínek dvojnásobným množstvím vzduchu (21 mol.% kyslíku, 78 mol.% dusíku, 1 mol.% argonu). Vypočtete na jakou teplotu je zapotřebí predehřát vzduch, aby adiabatická teplota reakce dosáhla hodnoty 1650 K. Propan vstupuje do reaktoru s teplotou 25°C. Uvažujte, že všechny látky jsou v plynném stavu a předpokládejte úplné spálení propanu. Při výpočtu použijte následujících dat.

Látka	Propan	CO ₂	H ₂ O	O ₂	N ₂	Ar
$(\Delta H_{sl}^o)(298,15\text{K})/(\text{kJ/mol})$	-103,85	-393,51	-241,81	0	0	0
$(C_{pm}^o)/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	142,9	48,05	38,73	32,78	31,35	20,78

167. Zemní plyn se mísí se vzduchem (je v 50% přebytku a obsahuje 79 obj.% N₂ a 21 obj.% O₂) o teplotě 25°C před hořákem kotle, ve kterém se methan spaluje. Na každý 1 m³ zemního plynu (měřeno při teplotě 15°C a tlaku 101,32 kPa) se z kotle odebere 30 MJ tepla. Určete teplotu spalin. Zemní plyn obsahuje 95 mol.% methanu a zbytek je dusík. U zemního plynu předpokládejte ideální chování. Slučovací entalpie methanu při 25°C je -74,69 kJ/mol a tepelná kapacita methanu $C_{pm}^o = 60,08 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Zbývající data jsou uvedena v př.166.
168. Čistý methan se spaluje s přebytkem vzduchu (21 obj.% kyslíku a 79 obj.% dusíku). Teplota výchozích látek je 25°C. Teplota spalin nesmí být z technologických důvodů větší než 1500 K. Jaký minimální přbytek vzduchu je nutno použít, aby uvedená teplota nebyla překročena při adiabatickém uspořádání. Předpokládejte, že plyny se chovají ideálně. Slučovací entalpie methanu při 25°C je -74,69 kJ/mol a tepelná kapacita methanu $C_{pm}^o = 60,08 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Zbývající data jsou uvedena v př.166.

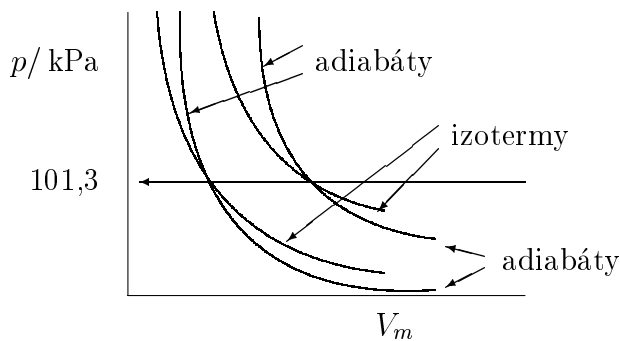
Výsledky:

- a) $\Delta U = 0$. [Na počátku může být v systému např. podchlazená voda].
- a) Jako uzavřenou termosku.
- $\Delta U = 0 = Q = W = 0$, $\Delta V = 0$, $\Delta H = V\Delta p$.
Změna entalpie bude záviset na změně tlaku (uvnitř termosky), která však není specifikována.
- c), d) (vzhledem zvýšení ke tlaku, který je důsledkem zvýšení teploty).
- $E_{kin} = 4500 \text{ J}$, $\Delta U = 0$.
Kinetická energie systému se do vnitřní energie nezahrnuje.

6. a) [$n_{CH_4} = 20,74 \text{ mol}$], $h = 14030 \text{ m}$,
 b) [$E = 1,929 \cdot 10^5 \text{ J}$], $n = 1,2056 \text{ mol}$.
7. $H_m = 6199 \text{ J/mol}$.
8. $U_m = -234,284 \text{ kJ/mol}$.
9. $Q = \Delta U = 5000 \text{ J}$, $W = 0$, $\Delta H = 5050 \text{ J}$.
10. $U_m = -2478,8 \text{ J/mol}$, $\Delta U = \Delta H = 0$, $W = -5000 \text{ J}$.
11. a) pokud překonávaný vnější tlak bude nulový - tzv. expanze do vakua. Jedná se o typicky nevratný děj.
 b) pokud systém během děje nebude měnit objem - tzv. izochorický děj.
 c) pokud bude splněna podmínka $\int_{V_1}^{V_2} p dV = 0$.
12. Nemůžeme, museli bychom znát $p_{vnj} = f(V)$. Nemusí se jednat o izochorický děj.
13. [$W = -200 \text{ J}$], $\Delta U = 100 \text{ J}$.
14. [$n = 3 \text{ mol}$, $V_1 = 13,44 \text{ dm}^3$], $W = -790,9 \text{ J}$.
15. $W = -0,981 \text{ J}$, $\Delta T = 0,118 \text{ K}$, $Q = 3,42 \text{ J}$, Přeměnilo se 28,7%.
16. $\Delta U = 18000 \text{ J}$.
17. a) \equiv b) $W = 7657,5 \text{ J/mol}$.
18. $W = -22972 \text{ J}$, $Q = 22972 \text{ J/mol}$.
19. a) $W = -8028 \text{ J}$, b) $\Delta U = \Delta H = 0$, c) $Q = 8028 \text{ J}$.
20. a) $p_2 = 180 \text{ kPa}$, b) $W = 3457,7 \text{ J}$, c) $\Delta U = \Delta H = 0$.
21. [$V_1 = 41,57 \text{ dm}^3/\text{mol}$], a) $W = 2881 \text{ J}$, b) [$T_2 = 250 \text{ K}$,
 $V_2 = 20,785 \text{ dm}^3/\text{mol}$], $W = 2078,5 \text{ J}$.
22. [$p_1 = 203,6 \text{ kPa}$], a) $W = -142,5 \text{ J}$, $p_2 = 153 \text{ kPa}$,
 b) $W = -164,9 \text{ J}$, $T_2 = 399,2 \text{ K}$.
23. [$V_1 = 2494,2 \text{ cm}^3$, $V_2 = 12471 \text{ cm}^3$], a) $W = -Q = -4014,3 \text{ J}$, $\Delta U = \Delta H = 0$,
 b) $W = -Q = -1995 \text{ J}$, $\Delta U = \Delta H = 0$.
24. [$T = 288,67 \text{ K}$, $V_2 = 36 \text{ dm}^3$], $W_{rev} = -7486 \text{ J}$, $W_{irr} = -3150 \text{ J}$,
 $|W_{rev} - W_{irr}| = 4336 \text{ J}$.
25. [$V_{m1} = 2494,2 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $V_{m2} = 24942 \text{ cm}^3/\text{mol}$], $W = -2244,8 \text{ J}$,
 $Q = 2244,8 \text{ J}$.
26. $\Delta U = 200 \text{ J}$. Vzhledem k tomu, že teplota systému zůstala konstantní, nemůže jít o ideální plyn. U reálného plynu je to možné.
27. $W = 5541 \text{ J}$, $W_{id} = 5743,1 \text{ J}$. U reálného plynu pod Boyleovou teplotou za nízkých tlaků převládají přitažlivé síly mezi molekulami a proto práce na stlačení je menší.
28. $W = 73577 \text{ J}$, $W_{id} = 76577 \text{ J}$.

29. $W = 44275 \text{ J}$.
30. a) $W = 14690 \text{ J/mol}$, $p_2 = 26,60 \text{ MPa}$,
 b) [$a = 0,36528 \cdot 10^6 \text{ cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{MPa}$, $b = 42,798 \text{ cm}^3/\text{mol}$], $W = 12533 \text{ J/mol}$,
 $p_2 = 9,982 \text{ MPa}$.
31. Výsledky jsou uvedeny v tabulce. Vhodnější při nižších tlacích je vztah b) (neboť $V_m \gg b$).
- | $V_{m2}(\text{dm}^3/\text{mol})$ | $W (\text{J/mol})$ | $W_a (\text{J/mol})$ | $W_b (\text{J/mol})$ |
|----------------------------------|--------------------|----------------------|----------------------|
| 50 | 2007,7 | 2011,4 | 2006,5 |
| 25 | 4013,0 | 4024,0 | 4009,3 |
32. [$V_{m1} = 25937 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $V_{m2} = 755,23 \text{ cm}^3/\text{mol}$], $W = 44395,6 \text{ J}$.
33. [$V_{m1} = 25938 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $V_{m2} = 88,0196 \text{ cm}^3/\text{mol}$], $W = 12396,5 \text{ J/mol}$.
34. [$a = 0,3668 \cdot 10^6 \text{ cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{MPa}$, $b = 54,095 \text{ cm}^3/\text{mol}$],
 $W = 20700 \text{ J}$, $p_1 = 1,844 \text{ MPa}$, $p_2 = 14,57 \text{ MPa}$
 id.plyn: $W = 28865 \text{ J}$, $p_1 = 2,023 \text{ MPa}$, $p_2 = 23,53 \text{ MPa}$.
35. [$V_{m1} = 89,306 \text{ cm}^3$, $V_{m2} = 80,977 \text{ cm}^3$]
 $W = 410,0 \text{ J/mol}$, $W_{id.plyn} = 17411 \text{ J/mol}$.
36. a). U id. plynu závisí změna entalpie jen na počáteční a konečné teplotě.
37. f). Jedná se o střední tepelné kapacity; čím je menší závislost tepelné kapacity na teplotě a čím je menší teplotní interval, tím více se blíží určená hodnota hodnotě skutečné. S touto aproximací jsou potom hodnoty získané v bodu b), c) a d) oprávněné.
38. c).
39. b), c).
40. c). (Odpověď "b", která se velmi často objevuje v písemkách studentů, není správná!)
41. b), c).
42. Platí za obvyklých okolností e). Teoreticky je možná i varianta c). Neplatí d) vzhledem k tomu, že se jedná o ideální plyn.
43. b).
44. e).
45. $\Delta U = -20000 \text{ J}$, $\Delta H = -24988 \text{ J}$.
46. $W = -200 \text{ J}$, $\Delta U = 100 \text{ J}$.
47. [$Q = 750 \text{ J}$, $\bar{C}_{vm} = 75 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $\bar{C}_{pm} = 83,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$],
 $\Delta H = 16662 \text{ J}$.
48. $W = 0$, $Q = \Delta U = 2494 \text{ J}$, $\Delta H = 4157 \text{ J}$, $p_1 = 99,15 \text{ kPa}$,
 $p_2 = 132,4 \text{ kPa}$.
49. $Q = 17200 \text{ J}$, $W = -3325,6 \text{ J}$.

50. $Q = \Delta H = 14893 \text{ J}$.
51. a) $[Q_m = \Delta H_m = 26368 \text{ J/mol}]$, $Q = 131,84 \text{ kJ}$,
 b) $[Q_m = \Delta U_m = 23042 \text{ J/mol}]$, $Q = 115,21 \text{ kJ}$.
52. $[C_{pm}^o(30^\circ\text{C}) = 75,88 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $n = 41,03 \text{ mol}]$, $Q = 3113,3 \text{ J}$.
53. $[Q_m = 103,073 \text{ kJ/mol}]$, $n = 232,84 \text{ mol}$.
54. $C_{pm}^o = 26,62 + 7,47 \cdot 10^{-3}T - 11,58 \cdot 10^{-7}T^2 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,
 $[Q_m = 21658 \text{ J/mol}]$, $Q = 966314 \text{ J}$.
55. $[n = 3341 \text{ mol}]$, $Q = 486,46 \text{ kJ}$.
 Žárovka o výkonu 100 W ohřeje vzduch (pouze vzduch!) za $4844 \text{ s} = 1,346 \text{ hod}$.
56. $[n = 3 \text{ mol}$, $V_1 = 13,44 \text{ dm}^3$, $T_2 = 304,85 \text{ K}]$, a) $W = -790,9 \text{ J}$, b) $Q = 2758 \text{ J}$
57. $[\Delta T = 344,8 \text{ K}]$, $T_2 = 644,8 \text{ K}$.
58. $[n = 4,3187 \text{ mol}$, $Q_m = 92620 \text{ J/mol}]$, $T = 768,1 \text{ K}$.
59. $[C_{pm}^o = 37,32 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}]$, $T = 617,9 \text{ K}$.
60. $[T_2 = 596,3 \text{ K}]$, $Q = \Delta H = 40450 \text{ J/mol}$, (jednotlivé členy odpovídají 2,6%, 83,5%, 13,9%.)
61. a) $Q = 53 \text{ kJ}$, b) $Q = 66,5 \text{ kJ}$, c) $Q = 36,375 \text{ kJ}$.
62. Viz obr 3.4



Obrázek 3.4: Izotermy a adiabaty $p - V_m$ diagramu ideálnímu plynu

63. d), e).
64. a) $\kappa = 1,666$, b) $\kappa = 1,4$, c) $\kappa = 1,2857$.
65. U n -dekanu, který má největší tepelnou kapacitu se κ bude nejvíce přibližovat 1.
66. Nabízí se a) proměření tepelné kapacity, b) provedení adiabatického děje a z hodnot T_1 , p_1 a T_2 , p_2 určit κ a tím i tepelnou kapacitu, c) změřit rychlost zvuku, pro kterou u ideálního plynu platí $w_s = \sqrt{\kappa RT/M}$. Ramsay použil třetí metodu.
67. $\Delta T = -9,777 \text{ K}$.

68. [$\kappa = 1,1111$], $p_2/p_1 = 2^{10} = 1024$.
69. $T_2 = 408,09 \text{ K} = 134,94^\circ\text{C}$.
70. [$V_{m1} = 16628 \text{ cm}^3/\text{mol}$], $T_2 = 320 \text{ K}$.
71. [$\kappa = 1,3151$, $T_2 = 416,36 \text{ K}$], $W = 2542,5 \text{ J/mol}$, $\Delta H = 3340 \text{ J/mol}$.
72. [$\kappa = 1,402$, $V_{m1} = 24,94 \text{ dm}^3/\text{mol}$, $V_{m2} = 15,21 \text{ dm}^3/\text{mol}$, $T_2 = 365,92 \text{ K}$],
 $W = 60044 \text{ J}$.
73. [$\kappa = 1,402$], $T_2 = 807,4 \text{ K}$, 1 válec: [$n = 0,0174 \text{ mol}$], $W = 164,7 \text{ J}$.
74. [$C_{vm}^o = (3/2)\mathbf{R} = 12,47 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$], $T_2 = 400,23 \text{ K}$, $p_2 = 205,6 \text{ kPa}$.
75. [$C_{vm}^o = 28,89 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$], $T_2 = 234,32 \text{ K} = -38,82^\circ\text{C}$, $W = -1897,5 \text{ J/mol}$.
76. [$T_1 = 120,27 \text{ K}$]

p_o/MPa	0,16	0,10	0,04	0,01
$V_2/(\text{cm}^3/\text{mol})$	5893	8572	19288	72870
T_2/K	113,4	103,1	92,79	87,64
$W/(\text{J/mol})$	-142,9	-357,2	-571,5	-678,7

77. [$\kappa = 1,4037$]

p_2/kPa	200	400	800	1600
[T_2/K]	366,18	446,96	545,57	665,92
$W_{ad}/(\text{J/mol})$	1367,2	3036,0	5073,2	7559,5
$W_T/(\text{J/mol})$	1728,8	3457,7	5186,5	6915,4

Při nižších tlacích je W_T větší, později je tomu naopak.

78. Pro $p_2 = 9,362 p_1$.
79. [$V_1 = 24,94 \text{ dm}^3/\text{mol}$, $V_2 = 14,55 \text{ dm}^3/\text{mol}$, $\kappa = 1,286$,
 $C_{vm} = 29,07 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$], $W = 1453 \text{ J/mol}$.
80. [$\kappa = 1,4037$],
 a) [$T_2 = 366,18 \text{ K}$, $W_1 = 1367,2 \text{ J/mol}$], $W = 2734,4 \text{ J/mol}$,
 b) [$T_2 = 446,96 \text{ K}$], $W = 3036,0 \text{ J/mol}$ (vyšší o 11%).
81. [$C_{vm}^o = 20,686 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$], $T_2 = 231,19 \text{ K} = -41,95^\circ\text{C}$.
82. [$T_1 = 481,1 \text{ K}$, $T_2 = 288,7 \text{ K}$, $C_{vm}^o = 20,69 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $\Delta U = -3981,4 \text{ J}$],
 $W = -6881 \text{ J}$. Cesta je implicitně specifikována hodnotou tepla.
83. [$W = 2000 \text{ J}$, $T_1 = 360,83 \text{ K}$, $T_2 = 300,69 \text{ K}$, $\Delta U = -1310,2 \text{ J}$], $Q = -3310 \text{ J}$.
84. [$V_{m1} = 16,63 \text{ dm}^3/\text{mol}$, $p_2 = 277,1 \text{ kPa}$], $W = -3859 \text{ J/mol}$,
 $\Delta U = 9474,4 \text{ J/mol}$, $\Delta H = 12800 \text{ J/mol}$, $Q = 13333 \text{ J/mol}$.
85. [$W = 875 \text{ J}$, $\Delta U = -290 \text{ J}$], $Q = 585 \text{ J}$.
86. $W = -1693,1 \text{ J}$.
87. $\Delta U = Q + W = 0$. d) Platí vždy, ztráty tepla, tření pochopitelně nejsou uvažovány.

88. $\Delta H = 13000 \text{ J/mol}$.

Změna stavových funkcí mezi konečným a počátečním stavem nezávisí na cestě ani na vratnosti děje.

89. $T_1 = 481,1 \text{ K}$, $V_2 = 20 \text{ dm}^3/\text{mol}$, $p_2 = 124,71 \text{ kPa}$, $T_3 = 350 \text{ K}$,
 $p_3 = 124,71 \text{ kPa}$, $V_3 = 23,33 \text{ dm}^3/\text{mol}$, $[\kappa = 1,655, T_{ad} = 434,9 \text{ K}]$.
 Bod 3 leží pod adiabatou.

90. $[p_1 = 619,7 \text{ kPa}, \kappa = 1,396, V_2 = 14,776 \text{ dm}^3/\text{mol}, T_2 = 177,72 \text{ K},$
 $V_3 = 24,78 \text{ dm}^3/\text{mol}]$, $W_{ad} = \Delta U_{ad} = -2529 \text{ J}$, $W_p = -1001 \text{ J}$, $Q_{ad} = 0$,
 $Q_p = 3530 \text{ J}$, $\Delta U_p = 2528 \text{ J/mol}$, $W_c = -3530 \text{ J}$, $Q_c = 3530 \text{ J}$, $\Delta U = 0$.

91. $[Q_v = 750 \text{ J}, C_{vm} = 25 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}, \kappa = 1,33256]$, $p_2 = 0,14831 \text{ MPa}$,
 $p_1 = 0,13475 \text{ MPa}$.

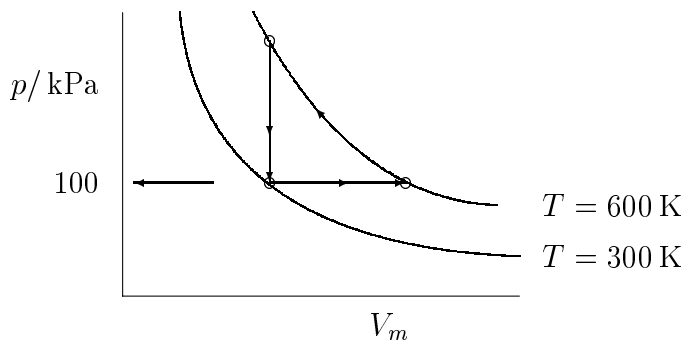
92. $W_3 = -1000 \text{ J}$.

93. Viz obr 3.5.

$\Delta H_1 = Q_1 = 27300 \text{ J/mol}$, $W_1 = -2494 \text{ J/mol}$,

$\Delta H_2 = 0$, $W_2 = -Q_2 = -3458 \text{ J/mol}$,

$\Delta H_3 = -27300 \text{ J/mol}$, $W_3 = 0$, $Q_3 = -24806 \text{ J/mol}$.



Obrázek 3.5: $p - V_m$ diagram

94. $V_{m1} = 24,94 \text{ dm}^3/\text{mol}$, $V_{m2} = 49,88 \text{ dm}^3/\text{mol}$, $p_2 = 100 \text{ kPa}$,
 $V_{m3} = 33,256 \text{ dm}^3/\text{mol}$, $p_4 = 75 \text{ kPa}$. Cyklus není uzavřený.

a) $Q_1 = \Delta H = 9000 \text{ J/mol}$, $W_1 = -2494 \text{ J/mol}$,

b) $W_2 = 2022 \text{ J/mol}$, $Q_2 = -2022 \text{ J/mol}$,

c) $W_3 = 0$, $Q_3 = -6506 \text{ J/mol}$,

$Q = 472 \text{ J/mol}$, $W = -472 \text{ J/mol}$, $\Delta U = 0$. Změna vnitřní energie je nulová, přesto, že se nejedná o uzavřený cyklus, protože počáteční a konečná teplota je stejná a náplň je ideální plyn.

95. $V_{m1} = 8,314 \text{ dm}^3/\text{mol}$,

a) $V_{m2} = 16,628 \text{ dm}^3/\text{mol}$, $T_2 = 600 \text{ K}$, $p_2 = 300 \text{ kPa}$, $W_1 = -2494 \text{ J/mol}$,
 $Q_1 = \Delta H_1 = 9000 \text{ J/mol}$, $\Delta U_1 = 6506 \text{ J/mol}$,

b) $V_3 = 16,628 \text{ dm}^3$, $p_3 = 150 \text{ kPa}$, $T_3 = 300 \text{ K}$, $W_2 = 0$,

$Q_2 = \Delta U = -6506 \text{ J/mol}$, $\Delta H_2 = -9000 \text{ J/mol}$,

c) $W_3 = 1871 \text{ J/mol}$, $Q_3 = -1871 \text{ J/mol}$, $\Delta U_3 = \Delta H_3 = 0$,

$W_{celkova} = -623 \text{ J/mol}$.

96. $W = -900 \text{ J}$.
97. c), b) (objemy látek v tuhém či kapalném stavu lze zanedbat a tudíž c) přechází na variantu b) v případě ideálního chování plynné fáze).
98. $\Delta H_r^\circ = 22,494 \text{ kJ/mol}$.
99. $\Delta H_r = -565,980 \text{ kJ/mol}$.
100. $(\text{COOH})_2 (s) + 1/2 \text{ O}_2 (g) = 2 \text{ CO}_2 (g) + \text{H}_2\text{O} (\ell)$.
 $\Delta U_{sp} = -253,546 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_{sp} = -249,828 \text{ kJ/mol}$.
101. $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3(\ell) + 4 \text{ O}_2(g) = 3 \text{ CO}_2(g) + 3 \text{ H}_2\text{O}(\ell)$
 $[\Delta n^g = -1, Q_v = 9531,6 \text{ J (na } 0,586 \text{ g)}, Q_v = 944,702 \text{ kJ/mol}]$,
 $\Delta U_{sp} = -Q_v = -944,702 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_{sp} = -947,17 \text{ kJ/mol}$.
102. $\Delta H^\circ = -112,11 \text{ kJ/mol}$.
103. $\Delta H_4^\circ = -110,53 \text{ kJ/mol}$,
 $\Delta H_5^\circ = 131,28 \text{ kJ/mol}$,
 $\Delta H_6^\circ = 90,11 \text{ kJ/mol}$.
104. $-1(a) - 1(b) - 1(c) + 1(d) - 1(e) \longrightarrow \text{Cl}(g) + e = \text{Cl}^-(g)$
 $\Delta H^\circ = -365,27 \text{ kJ/mol} = 3,78 \text{ eV/atom}$, $1 \text{ mol eV} = 96472 \text{ kJ/mol}$.
105. a) $\Delta H_r^\circ = \Delta H_{sl}^\circ(\text{CO}_2)$,
b) $\Delta H_{sl}^\circ(\text{CO}) = \Delta H_r^\circ/2$,
c) $\Delta H_{sl}^\circ(\text{I}_2(g)) = \Delta H_r^\circ$,
d) $\Delta H_{sl}^\circ(\text{CH}_3\text{OH}(g)) = \Delta H_r^\circ/2$,
e) $\Delta H_r^\circ \neq \Delta H_{sl}^\circ(\text{P}_2\text{O}_5)$ (bílý P, není ve stabilní modifikaci),
f) $\Delta H_{sl}^\circ(\text{H}_2\text{O}(g)) = -\Delta H_r^\circ$,
g) $\Delta H_{sl}^\circ(\text{O}_3(g)) = \Delta H_r^\circ/2$.
106. a) \equiv b) \equiv c) \equiv f) $\equiv \Delta H = Q = -393 \text{ kJ}$, d) $\Delta H_{sl}(C) = 0$, e) není možné.
107. $\Delta H_{sl}^\circ(\text{PCl}_5) = -108,7 \text{ kcal/mol} = -455,0 \text{ kJ/mol}$.
- 108.
- | | $\text{H}_2(g)$ | $\text{O}_2(g)$ | $\text{H}_2\text{O}(\ell)$ | $\text{H}_2\text{O}(g)$ | $\text{C}(s)$ | $\text{CO}_2(g)$ | $\text{CH}_4(g)$ |
|---|-----------------|-----------------|----------------------------|-------------------------|---------------|------------------|------------------|
| $\Delta H_{sl}^\circ / (\text{kJ/mol})$ | 0 | 0 | -286 | -242 | 0 | -394 | -75 |
| $\Delta H_{sp}^\circ / (\text{kJ/mol})$ | -286 | 0 | 0 | -44 | -394 | 0 | -891 |
109. $\text{CH}_4(g) + 2 \text{ O}_2(g) = \text{CO}_2(g) + 2 \text{ H}_2\text{O}$
 $\Delta H_{sp}^\circ = -890,59 \text{ kJ/mol}$, Výchřevnost: $|\Delta H^\circ| = 802,53 \text{ kJ/mol}$.
110. $[\Delta H_{sl}^\circ(\text{C}_4\text{H}_{10}) = -126,14 \text{ kJ/mol}]$, $\Delta H_{sl}^\circ(\text{C}_4\text{H}_6) = 111,16 \text{ kJ/mol}$.
111. $[E = 686700 \text{ J} = 686,7 \text{ kJ}$. (25% využití představuje celkem 2746,8 kJ.)
 $n_{sachar} = 0,4868 \text{ mol}]$, $m_{sachar} = 166,5 \text{ g}$.
112. $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\ell) + (7/2) \text{ O}_2(g) = 2 \text{ CO}_2(g) + 3 \text{ H}_2\text{O}(\ell)]$
 $\Delta H_e^\circ = -1365,1 \text{ kJ/mol}$, $n_e = 6,85 \text{ mol}$,
 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = 6 \text{ CO}_2(g) + 6 \text{ H}_2\text{O}(\ell)$,
 $\Delta H_g^\circ = -2800,32 \text{ kJ/mol}$, $n_{gluk} = 0,07916 \text{ mol}]$,
 $Q = -9572,6 \text{ kJ}$.

113. [$\Delta H_r^\circ = -847,6 \text{ kJ/mol}$ (na 54 g Al)], $Q = -1569,7 \text{ kJ}$ na 100 g Al,
 $m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 295,8 \text{ g}$.
114. Reakce $\Delta H_{sp}^\circ / (\text{kJ/mol})$
 $\text{C}_2\text{H}_6 + (7/2) \text{O}_2(g) = 2 \text{CO}_2(g) + 3 \text{H}_2\text{O}(g)$ -1428,45
 $\text{C}_2\text{H}_4 + 3 \text{O}_2(g) = 2 \text{CO}_2(g) + 2 \text{H}_2\text{O}(g)$ -1323,04
 $\text{C}_2\text{H}_2 + (5/2) \text{O}_2 = 2 \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}(g)$ -1256,23
- I když při spálení acetyleny se vyvine menší množství tepla než u ethanu, dosahujeme při jeho spalování vyšší adiabatickou teplotu.
115. a) $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}(g) + \text{H}_2\text{O}(g) = \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2(g)$
 $\Delta H_1^\circ = -94,893 \text{ kJ/mol}$, $\Delta U_1^\circ = -97,732 \text{ kJ/mol}$, rozdíl 2,61%.
 b) $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}(\ell) + \text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2(\ell)$
 $\Delta H^\circ = -95,893 \text{ kJ/mol}$, [$\Delta V = -13,34 \text{ cm}^3/\text{mol}$], $\Delta U^\circ = -95,892 \text{ kJ/mol}$,
 rozdíl 0,001 %. Tento rozdíl se obvykle zanedbává.
116. [$n_{\text{CH}_4} = 0,2853 \text{ mol}$], $Q_{skut} = 228,8 \text{ kJ}$, $Q_{teor} = 106,6 \text{ kJ}$. Ztráty 114,6%.
117. [$3 \text{C}_2\text{H}_2 = \text{C}_6\text{H}_6(g)$ $\Delta H_r^\circ = -599,4 \text{ kJ/mol}$]. Je nutno odvádět 99,9 kJ/min.
118. [$n_{butan} = 8,923 \text{ mol}$, $n_{\text{H}_2} = 17,846 \text{ mol}$],
 $\text{C}_4\text{H}_{10} + (13/2) \text{O}_2 = 4 \text{CO}_2 + 5 \text{H}_2\text{O}$ $\Delta H_r^\circ = -26577,32 \text{ kJ}$,
 $\text{H}_2 + (1/2) \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}(g)$ $\Delta H_r^\circ = -241,81 \text{ kJ}$,
 $Q = -28026 \text{ kJ}$.
119. [$\text{C}_{16}\text{H}_{34} + (49/2) \text{O}_2 = 16 \text{CO}_2 + 17 \text{H}_2\text{O}$ $\Delta H_1^\circ = -10033,59 \text{ kJ/mol}$,
 $\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ $\Delta H_2^\circ = -802,53 \text{ kJ/mol}$],
 [$n_{\text{CH}_4}(\text{nádrž}) = 1353,98 \text{ mol}$, $Q_{celk}(\text{nádrž}) = -1086614 \text{ kJ}$,
 tj. 108,30 mol (hexadekanu)] $V_{hexadekan} = 31840 \text{ cm}^3 = 31,84 \text{ dm}^3$.
120. [$\Delta H_1^\circ = -172,32 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_2^\circ = 69,49 \text{ kJ/mol}$],
 0,1437 mol O_2 na 1 mol ethanolu.
121. [$\Delta H_1^\circ = 97,54 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_2^\circ = -144,27 \text{ kJ/mol}$],
 2,479 mol CH_4 , 2,479 mol NH_3 , 0,5 mol O_2 , $x_{\text{O}_2} = 0,0916$ $x_{\text{CH}_4} = x_{\text{NH}_3} = 0,4542$.
122. $\Delta H_1^\circ = 56 \text{ kJ}$, $\Delta H_2^\circ = 75 \text{ kJ}$, [$n = 21,74 \text{ mol}$], na 1 kg připadá 1017 kJ.
123. c) ($C_{pm} > 0$).
124. $T = 298,15 \text{ K}$, $\Delta C_p^\circ = 51,83 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,
 $T = 1000 \text{ K}$, $\Delta C_p^\circ = 24,18 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,
 $T = 2000 \text{ K}$, $\Delta C_p^\circ = -2,75 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
 Při prvních dvou teplotách reakční teplo se s teplotou zvyšuje. Při 2000 K se naopak snižuje. Při $T = 1866,4 \text{ K}$ je $\Delta C_p^\circ = 0$ a reakční teplo dosahuje maxima.
125. $T(\Delta H_r^\circ = 0) = 1385 \text{ K}$.
 Reakční teplo se zpočátku skutečně zvětšuje, ale při teplotě 1193 K dosahuje maxima
 $\Delta H_r^\circ = -22,30 \text{ kJ/mol}$, ($\Delta C_p^\circ = 0$). Při vyšších teplotách (až do 3000 K) opět klesá.
126. $\Delta H_r^\circ = 177,47 \text{ kJ/mol}$, [$\Delta C_p^\circ = 13 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$], Změní se o 13,0 J,
 tj. o 0,0073 %.

127. $\Delta H_r^o = 177,47 \text{ kJ/mol}$, $[\Delta C_p^o = 13 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $1\% \approx 1,78 \text{ kJ}$],
 $\Delta T = 137 \text{ K}$.
128. $[\Delta C_p^o = -5,9 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}]$, $\Delta H_r^o(798,15 \text{ K}) = 169,51 \text{ kJ/mol}$.
129. $[\Delta C_p^o = 20 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}]$, $\Delta H_r^o(T_2) = -9600 \text{ J/mol}$.
130. $(1/2) \text{ H}_2 + (1/2) \text{ Br}_2 = \text{HBr}$
 $[\Delta C_p^o = -3,75 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}]$, $\Delta H_{sl}^o = -37130 \text{ J/mol}$.
131. $[\Delta H_r^o(300) = -92 \text{ kJ/mol}$, $\Delta C_p^o = -27 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}]$,
 $\Delta H_r^o(1000) = -110,9 \text{ kJ/mol}$.
132. $[\Delta H^o(298) = -41,17 \text{ kJ/mol}$, $\Delta C_p^o = 9,7 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}]$,
 $Q = \Delta H^o(798) = -36,32 \text{ kJ/mol}$.
133. a) $\Delta H_r^o = 65,1 \text{ kJ/mol}$, b) $\Delta U_r^o = 55,185 \text{ kJ/mol}$,
c) $[\Delta C_p^o = 117,7 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}]$, $\Delta H_r^o(100^\circ\text{C}) - \Delta H_r^o(25^\circ\text{C}) = 8827 \text{ kJ/mol}$.
134. $[\Delta H_r^o(298) = -206100 \text{ J}$, $\Delta C_p^o = -68,7 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,
 $\Delta H_r^o(600) = -226,84 \text{ kJ/mol}]$, $\Delta U_r^o = Q = -211,872 \text{ kJ/mol}$, $p_2 = 0,571 \text{ MPa}$.
135. $(1/2) \text{ N}_2 + (3/2) \text{ H}_2 = \text{NH}_3$, $\Delta H_{sl}^o(1300 \text{ K}) = -56 \text{ kJ/mol}$.
136. $\Delta H_r^o(1300) = -274 \text{ kJ/mol}$.
137. $\Delta H_r^o(0 \text{ K}) = -457,3 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_r^o(500 \text{ K}) = -463,26 \text{ kJ/mol}$.
138. Na ohřátí vápence: $Q = 102,538 \text{ kJ/mol}$, $[\Delta H_r^o(0 \text{ K}) = 177,62 \text{ kJ/mol}$,
 $\Delta H_r^o(1200 \text{ K}) = 167,1 \text{ kJ/mol}]$, $Q = 4808,1 \text{ kJ/(kg CaO)}$.
139. $\Delta H_r^o(298,15) = 247,140 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_r^o(0) = 232,262 \text{ kJ/mol}$,
 $\Delta H_r^o(500) = 250,212 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_r^o(700) = 258,092 \text{ kJ/mol}$,
 $\Delta H_r^o(1000) = 260,262 \text{ kJ/mol}$.
140. $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NO}_2 + 3 \text{ H}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}(g)$
 $[\Delta H_r^o(298,15 \text{ K}) = -437,52 \text{ kJ/mol}$, $\Delta C_p^o = -26,6 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}]$,
 $\Delta H_r^o(523,15) = -443,505 \text{ kJ/mol}$.
141. $[\Delta C_p^o = 5 + 0,006 T - 2 \cdot 10^{-6} T^2 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}]$,
 $\Delta H^o(300 \text{ K}) = -99100 \text{ J/mol}]$, $\Delta H^o(700 \text{ K}) = -96110 \text{ J/mol}$, $Q = 961,1 \text{ kJ}$.
142. $[\Delta C_p^o = -33,08 + 19,45 \cdot 10^{-3} T + 23,7 \cdot 10^5 / T^2 - 6 \cdot 10^{-6} T^2 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}]$,
 $\Delta H_r^o(298) = 180,2 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_r^o(1200) = 165,897 \text{ kJ/mol}$. Shoda je uspokojivá.
143. $[\Delta H_r^o(298) = -282,980 \text{ kJ/mol}$,
 $\Delta C_p^o = -9,53 + 16,305 \cdot 10^{-3} T - 4,18 \cdot 10^{-6} T^2 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}]$,
 $\Delta H_r^o(T) = -280826 - 9,53 T + 8,152 \cdot 10^{-3} T^2 - 1,393 \cdot 10^{-6} T^3 \text{ J/mol}$,
 $\Delta H_r^o(473,15) = -282,66 \text{ kJ/mol}$.
144. $\text{C}_6\text{H}_6 + 3 \text{ H}_2 = \text{C}_6\text{H}_{12}$ $\Delta H_r^o(298,15 \text{ K}) = -206,6 \text{ kJ/mol}$,
 $T_1 = 791,6 \text{ K}$, $\Delta H_r^o = -221,66 \text{ kJ/mol}$ ($-240,74 \text{ kJ/mol}$),
 $T_2 = 1693 \text{ K}$, $\Delta H_r^o = -209,38 \text{ kJ/mol}$ ($-303,1 \text{ kJ/mol}$).
Reakční entalpie klesá, dosahuje lokálního minima při 791,6 K, stoupá a lokálního maxima dosáhne při 1693 K a znovu klesá. S rozdílem tepelných kapacit nezávislých na teplotě by reakční teplo stále klesalo (viz hodnoty v závorkách).

145. [$\Delta H_r^o(298,15\text{ K}) = 247,05\text{ kJ/mol}$,
 $\Delta C_p^o = 56,61 - 67,8 \cdot 10^{-3}T + 13,94 \cdot 10^{-6}T^2 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$],
 $\Delta H_r^o = 233062 + 56,61T - 33,9 \cdot 10^{-3}T^2 + 4,65 \cdot 10^{-6}T^3 \text{ kJ/mol}$,
 $\Delta H_r^o(1000\text{ K}) = 260,42\text{ kJ/mol}$.
146. [$\Delta C_p^o = 21,6 - 0,0099T \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,
 $\Delta H_{sl}^o = -7963 + 21,6T - 0,00495T^2 \text{ J/mol}$] , $\Delta H_{sl}^o(Fe(\ell)) = -1966 \text{ J/mol}$.
147. [$\Delta H_r^o(298) = -45,39\text{ kJ/mol}$,
 $\Delta C_p^o = -15,27 + 26,45 \cdot 10^{-3}T - 7 \cdot 10^{-6}T^2 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,
 $\Delta H_r^o(700) = -49,961\text{ kJ/mol}$] , na 72% to bude $-33,811\text{ kJ/mol}$.
148. $T = 3175\text{ K}$. Ano.
149. [Produkty: 1 mol H_2O + 1,881 mol N_2
 $241,61 < 130 + 1,881 \cdot 105 = 327,505$] . Ne.
150. [$\text{C}_2\text{H}_6 + 7\text{ O}_2 + 28\text{ N}_2 = 2\text{ CO}_2 + 3\text{ H}_2\text{O} + (7/2)\text{ O}_2 + 28\text{ N}_2$
 $\Delta H_r^o(298) = -1428,7\text{ kJ/mol}$, $C_{p,kon}^o = 1331,75\text{ JK}^{-1}$] , $t = 1097^\circ\text{C}$.
151. a) vodík: $\text{H}_2 + (1/2)\text{ O}_2 + 2\text{ N}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{ N}_2$, $T = 2435\text{ K}$,
b) methan: $\text{CH}_4 + 2\text{ O}_2 + 8\text{ N}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{ H}_2\text{O} + 8\text{ N}_2$, $T = 2229,5\text{ K}$.
O hodnotě adiabatické teploty nerozhoduje jenom velikost spalného tepla, ale i množství spalných produktů - srovnej s př. 114.
152. benzen + 4 $\text{H}_2 \longrightarrow$ cyklohexan + H_2 $\Delta H_r^o(298) = -206062\text{ J}$,
 $C_{p,vych}^o = 93,55 + 0,4048T - 173,55 \cdot 10^{-6}T^2 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,
 $C_{p,kon}^o = -3,56 + 0,53117T - 174,76 \cdot 10^{-6}T^2 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,
I. varianta $T_a = 1124\text{ K}$, II. varianta $T_a = 1565\text{ K}$.
153. $\text{H}_2 + (1/2)\text{ O}_2 = \text{H}_2\text{O}$
 $0 = -260024 + 30T + 5,35 \cdot 10^{-3}T^2 - 0,335 \cdot 10^5/T$, $T = 4710,5\text{ K}$.
154. [$n_{vzd,1m^3} = 40,34\text{ mol}$, $n_{\text{N}_2} = 31,87\text{ mol}$, $n_{\text{O}_2} = 8,47\text{ mol}$, $n_{\text{C}} = 5\text{ mol}$,
 $C_{p,kon}^o = 1513,41\text{ JK}^{-1}$] , $T = 1598,26\text{ K}$.
155. $\text{C}_{12}\text{H}_{26}(\ell) + (37)\text{O}_2(g) + 148\text{ N}_2(g) = 12\text{CO}_2(g) + 13\text{H}_2\text{O}(g) + (37/2)\text{O}_2 + 148\text{ N}_2(g)$
[$\Delta\nu^{(g)} = 6,50$, $\Delta H^o(298) = -7574\text{ kJ/mol}$, $\Delta U^o(298) = -7591\text{ kJ/mol}$,
 $C_{p,vych} = 6253\text{ JK}^{-1}$, $C_{v,vych} = 4715\text{ JK}^{-1}$,
 $C_{p,kon} = 6805,5\text{ JK}^{-1}$, $C_{v,kon} = 5213\text{ JK}^{-1}$] ,
a) $T_{ap} = 1780\text{ K}$, b) $T_{av} = 2118\text{ K}$.
156. $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{Ca}(\text{OH})_2$, $\Delta H_r^o = -65,16\text{ kJ/mol}$,
 $t_{ad} = 739,67^\circ\text{C}$. Sláma se může vznítit. Lokálně může teplota dosáhnout ještě vyšších hodnot.
157. $\Delta H_r^o = -282,984\text{ kJ/mol}$,
a) $\text{CO} + 0,5\text{ O}_2 + 2\text{ N}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{ N}_2$, $T = 2213\text{ K}$,
b) $\text{CO} + 0,75\text{ O}_2 + 3\text{ N}_2 = \text{CO}_2 + 0,25\text{ O}_2 + 3\text{ N}_2$, $T = 1863,8\text{ K}$,
c) $\text{CO} + 0,75\text{ O}_2 + 3\text{ N}_2 = \text{CO}_2 + 0,25\text{ O}_2 + 3\text{ N}_2$, $T = 2019\text{ K}$,
d) $\text{CO} + 0,75\text{ O}_2 = \text{CO}_2 + 0,25\text{ O}_2$, $T = 2962\text{ K}$.

158. $\text{CH}_3\text{OH} + 3 \text{O}_2 + 12 \text{N}_2 = \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 1,5\text{O}_2 + 12 \text{N}_2$
 $[n_{meth}=3,125 \text{ mol}, \Delta H_r^\circ(298) = -638,56 \text{ kJ/mol}]$,
 a) $Q_a = -1995,5 \text{ kJ}$, b) $Q_b = -1722,7 \text{ kJ}$, c) $Q_c = -1892,0 \text{ kJ}$.
159. $8 \times (\text{H}_2 + \text{CO}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{CO})$
 $\Delta H_r^\circ(813) = 36,82 \text{ kJ/mol}$, $Q = 294,56 \text{ kJ/min}$.
160. $\text{CaO}(s) + \text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{Ca}(\text{OH})_2(s)$ $\Delta H_r^\circ = -65,16 \text{ kJ/mol}$,
 $[n_v = 10,38 \text{ mol}, n_{v,celkem}=11,38 \text{ mol vody}]$.
 Na 1 mol CaO je nutno použít 204,8 g vody.
161. [Rozklad vápence : $\Delta H_1^\circ = 180,2 \text{ kJ/mol}$,
 Spalování C : $\Delta H_2^\circ = -393,51 \text{ kJ/mol}$],
 Na 1 mol vápence je zapotřebí 0,4579 mol C.
162. [$\text{CaCO}_3 \longrightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$
 $x \times [\text{C} + 1,2 \text{O}_2 + 4,8 \text{N}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + 0,2 \text{O}_2 + 4,8 \text{N}_2]$
 $\Delta H_1^\circ = 180,2 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_2^\circ = -393,51 \text{ kJ/mol}$],
 $x = 0,5548 \text{ mol C}$ (na mol CaCO_3).
163. [I.: $\Delta C_p^\circ = 16,6 - 27,6 \cdot 10^{-3} T \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $\Delta H_I^\circ(1200 \text{ K}) = 18,235 \text{ kJ/mol}$,
 II.: $\Delta C_p^\circ = 9,5 - 14,9 \cdot 10^{-3} T \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $\Delta H_{II}^\circ(1200 \text{ K}) = -112,029 \text{ kJ/mol}$],
 na 1 mol CO_2 připadne 0,751 mol O_2 .
164. a) $T = 700 \text{ K}$, b) $T = 860 \text{ K}$, c) $T = 700 \text{ K}$, d) $T = 620 \text{ K}$, e) $Q = -7500 \text{ J/mol}$,
 f) $n_{\text{N}_2} = 4,31 \text{ mol}$.
165. [$\Delta H^\circ(298,15 \text{ K}) = -206100 \text{ J/mol}$], $T = 770,91 \text{ K}$.
166. [$\text{C}_3\text{H}_8 + 10 \text{O}_2 + (780/21)\text{N}_2 + (10/21)\text{Ar} = 3 \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2\text{O} + 5 \text{O}_2 + (780/21)\text{N}_2 + (10/21)\text{Ar}$
 $\Delta H^\circ(298,15 \text{ K}) = -2043,92 \text{ kJ/mol}$, $C_{p,vych}^\circ = 1502,12 \text{ J/K}$, $C_{p,kon}^\circ = 1637,29 \text{ J/K}$
 $\Delta T = 112,81 \text{ K}$,], $T = 385,96 \text{ K}$.
167. [$\text{CH}_4 + 3 \text{O}_2 + (3 \cdot 79/21 + 0,05265) \text{N}_2 = \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + (3 \cdot 79/21 + 0,05265) \text{N}_2$
 $\Delta H^\circ(298,15 \text{ K}) = -802,44 \text{ kJ/mol}$, $C_{p,kon}^\circ = 513,75 \text{ J/K}$, $n_{\text{CH}_4}(\text{ v } 1 \text{ m}^3) = 40,18 \text{ mol}$]
 $T(\text{spalin}) = 381,76 \text{ K}$.
168. [$\text{CH}_4 + x[2 \text{O}_2 + 2 \cdot (79/21) \text{N}_2] = \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + (x-2)\text{O}_2 + 2x(79/21)\text{N}_2$
 $\Delta H^\circ(298,15 \text{ K}) = -802,44 \text{ kJ/mol}$, $C_{p,kon}^\circ = 191,07 + 235,87 \cdot x \text{ J/K}$,]
 $x = 2,0206$ násobek.

Kapitola 4

Druhá a třetí věta termodynamiky, aplikace

4.I Aplikace Maxwellových vztahů

┌ Dokažte, že vnitřní energie ideálního plynu závisí pouze na teplotě, a nikoli na
│ objemu, zatímco entropie ideálního plynu je na teplotě i na objemu závislá.

Řešení: Máme dokázat (pro ideální plyn), že: a) $U = U(T)$ a $U \neq U(V)$, b) $S = S(T, V)$. a) Důkaz lze provést sporem. Bez ohledu na tvrzení, které máme dokázat, budeme předpokládat, že $U = U(T, V)$. Jelikož vnitřní energie je stavovou funkcí, má totální diferenciál

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (4.1)$$

Již z kapitoly o I. větě termodynamiky víme, že $(\partial U / \partial T)_V = C_v$. Adekvátní výraz pro parciální diferenciál $(\partial U / \partial V)_T$ můžeme odvodit ze spojené formulace I. a II. věty termodynamiky:

$$dU = dQ + dW = TdS - pdV, \quad (4.2)$$

odkud vyplývá

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p. \quad (4.3)$$

Problémem je pak určení entropického členu, který musíme vyjádřit prostřednictvím měřitelných veličin p, V, T . Řešení umožňují tzv. Maxwellovy vztahy

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V, \quad (4.4)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p, \quad (4.5)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T, \quad (4.6)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T, \quad (4.7)$$

v daném případě konkrétně rovn. (4.6), kterou dosadíme do rovn. (4.3), a tak ve spojení

se stavovou rovnicí ideálního plynu získáme výsledek

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = T \frac{n\mathbf{R}}{V} - \frac{n\mathbf{R}T}{V} = 0,$$

který potvrzuje, že vnitřní energie ideálního plynu na objemu nezávisí.

V rovnici (4.1) pak zůstává na pravé straně jen první člen, který je pouze funkcí teploty, čímž je požadovaný důkaz proveden.

b) Maxwellova relace (4.6) umožňuje důkaz i v druhém případě, neboť platí

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV = C_v \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV. \quad (4.8)$$

Rovnice (4.8) ve spojení se stavovou rovnicí ideálního plynu přechází do tvaru

$$dS = C_v^o \frac{dT}{T} + n\mathbf{R} \frac{dV}{V}, \quad (4.9)$$

který dokazuje, že entropie ideálního plynu je závislá na teplotě i na objemu. (Podobně lze dokázat i závislost entropie na teplotě a tlaku).

4.II Změna entropie systému při vratném izobarickém ohřevu

Vypočítejte změnu entropie spojenou s vratným ohřátím 1 mol stříbra z 20 na 100 °C za konstantního tlaku. Molární tepelnou kapacitu stříbra udává rovnice

$$C_{pm} = \left(23,97 + 5,28 \cdot 10^{-3} T - \frac{0,25 \cdot 10^5}{T^2} \right) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1},$$

platná v rozmezí $T = 273$ až 1234 K.

Řešení: Entropie je stavovou veličinou a její závislost na teplotě a tlaku vyjadřuje funkce $S = S(T, p)$, která má totální diferenciál

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp,$$

platný obecně pro jakékoli skupenství.

Jestliže tlak systému zůstává konstantní, je $dp = 0$ a

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT = C_p \frac{dT}{T}.$$

Pro konečnou změnu entropie 1 mol stříbra bude platit vztah

$$\Delta S_m = \frac{\Delta S}{n} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{pm}}{T} dT = \quad (4.10)$$

$$= 23,97 \ln \frac{373,15}{293,15} + 5,28 \cdot 10^{-3} (373,15 - 293,15) + \quad (4.11)$$

$$+ \frac{0,25 \cdot 10^5}{2} \left[\frac{1}{373,15^2} - \frac{1}{293,15^2} \right] =$$

$$= 5,7838 + 0,4224 - 0,0557 = 6,150 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

4.III Závislost entropie ideálního plynu na teplotě a tlaku

Jedna polovina molu plynného kyslíku expanduje z počátečního stavu $V_1 = 10 \text{ dm}^3$ a $t_1 = 25^\circ\text{C}$ do konečného stavu, daného $V_2 = 50 \text{ dm}^3$ a $t_2 = 100^\circ\text{C}$. Vypočítejte změnu entropie, příslušející tomuto ději. Předpokládejte, že $p - V - T$ chování kyslíku odpovídá stavové rovnici ideálního plynu. Molární tepelná kapacita kyslíku při konstantním objemu v daném intervalu teplot je $21,0 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Řešení: Základem výpočtu je funkční vztah $S = S(T, V)$. Z totálního diferenciálu této funkce lze pro systém obsahující n mol ideálního plynu odvodit rovnici

$$\Delta S = n \left[C_{vm}^o \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \right], \quad (4.12)$$

kteřou použijeme k vyčíslení, a tak platí

$$\begin{aligned} \Delta S &= 0,5 \left(21,0 \ln \frac{373,15}{298,15} + 8,314 \ln \frac{50}{10} \right) = \\ &= 0,5(4,7121 + 13,3809) = 9,05 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}. \end{aligned}$$

1. V zadání úlohy se neuvádělo, zda jde o vratný či nevratný děj. Protože entropie je stavovou veličinou a její změna během děje je určena pouze počátečním a konečným stavem systému, můžeme uvedené vztahy použít bez ohledu na vratnost. Aplikace tohoto postupu by mohla naznačovat skutečnost, že expanze proběhla jedním z následujících způsobů:

a) plyn byl ohřát vratně při konstantním objemu V_1 z 25°C na 100°C a pak izotermicky vratně expandoval při 100°C na objem V_2 . Tomu odpovídá výpočet podle rovnice

$$\begin{aligned} \Delta S &= n \left[\int_{T_1}^{T_2} \left(C_{vm}^o \frac{dT}{T} \right)_{V_1} + \int_{V_1}^{V_2} \left(R \frac{dV}{V} \right)_{T_2} \right] = \\ &= 0,5 \left(21,0 \ln \frac{373,15}{298,15} + 8,314 \ln \frac{50}{10} \right) = 9,05 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1} \end{aligned} \quad (4.13)$$

b) plyn vratně izotermicky expandoval z objemu V_1 na objem V_2 při 25°C a byl vratně ohřát při konstantním objemu V_2 na 100°C , a tak platí vztah

$$\begin{aligned} \Delta S &= n \left[\int_{V_1}^{V_2} \left(R \frac{dV}{V} \right)_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \left(C_{vm}^o \frac{dT}{T} \right)_{V_2} \right] = \\ &= 0,5 \left(8,314 \ln \frac{50}{10} + 21,0 \ln \frac{373,15}{298,15} \right) = 9,05 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1} \end{aligned} \quad (4.14)$$

V obou případech je výpočet v souladu s postupem obvyklým u stavových veličin, jejichž změnu při přechodu systému z počátečního do konečného stavu počítáme vždy pro libovolný sled vratných dějů vedoucí od počátečního do konečného stavu systému.

2. Analogicky by mohlo být řešení provedeno na základě závislosti $S = S(T, p)$, v případě, že počáteční a konečný stav by byl zadán prostřednictvím teploty a tlaku, kdy platí

$$\Delta S = n \left(C_{pm}^o \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1} \right) \quad (4.15)$$

Pro ideální plyn jsou rovnice (4.12) a (4.15) zjevně vázány stavovou rovnicí ideálního plynu a Mayerovým vztahem

$$C_{pm}^o - C_{vm}^o = R$$

4.IV Numerické určení změny entropie systému s teplotou

Na základě experimentálních údajů určete změnu entropie spojenou s ohřátím hliníku z teploty -200°C na 0°C při konstantním tlaku. Hodgman (Handbook of Chemistry and Physics, 37, vyd. Chemical Rubber Co., 1955, Cleveland, Ohio) uvádí tato data:

$t/^\circ\text{C}$	- 200	- 150	- 100	- 50	0
$C_{p,sp}/(\text{cal}/(\text{g}\cdot\text{K}))$	0,076	0,1367	0,1676	0,1914	0,2079

Řešení: Změnu entropie v závislosti na teplotě při konstantním tlaku určuje rovnice

$$\Delta S_{spec} = \frac{\Delta S_m}{M} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{p,spec}}{T} dT \quad (4.16)$$

Použijeme-li při výpočtu integrálu lichoběžníkového pravidla, dostaneme

$$\begin{aligned} \Delta S &= \frac{50}{2} \left[\frac{0,076}{73,15} + 2 \left(\frac{0,1367}{123,15} + \frac{0,1676}{173,15} + \frac{0,1914}{223,15} \right) + \frac{0,2079}{273,15} \right] = \\ &= 0,19178 \text{ cal g}^{-1} \text{K}^{-1} = 0,19178 \cdot 4,1868 \cdot 26,98 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = \\ &= 21,66 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} . \end{aligned}$$

Přesnější hodnotu získáme pomocí Simpsonova pravidla a to 0,19345 cal/(g·K) resp. 21,85 J·mol⁻¹·K⁻¹ .

4.V Změna entropie ideálního plynu při vratné izotermické kompresi

Určete změnu entropie při vratné izotermické kompresi:

- a) 1 mol oxidu uhličitého z 0,01 MPa na 0,1 MPa,
- b) 1 mol ethanu z 1 MPa na 10 MPa.

Řešení: Změnu entropie při izotermické kompresi 1 mol ideálního plynu můžeme určit z rovnice (4.12) nebo (4.15)

$$\Delta S_m = R \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln \frac{p_1}{p_2} ,$$

takže

$$\text{a) } \Delta S_m = 8,314 \ln \frac{0,01}{0,1} = -19,14 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\text{b) } \Delta S_m = 8,314 \ln \frac{1}{10} = -19,14 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Výsledná hodnota je v obou případech stejná a nenulová. Shodnost výsledků není překvapující, neboť změna entropie ideálního plynu při uvažovaném ději závisí pouze na poměru tlaků, a nikoli na absolutní hodnotě tlaků. Záporné znaménko zdánlivě naznačuje, že vratná izotermická komprese je nereálná. Je však zřejmé, že při tomto ději se do okolí musí vratně převést veškeré teplo (děj probíhá izotermicky), takže entropie okolí vzroste o hodnotu $\Delta S = -Q_{rev}/T$. Podle první věty termodynamiky je při izotermickém ději v případě ideálního plynu $\Delta U = 0$ a platí

$$-Q_{rev} = W_{rev} = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = -RT \ln \frac{V_2}{V_1} .$$

Entropie okolí tedy vzroste o hodnotu

$$\Delta S_{okol} = \Delta S_m = - \frac{RT \ln \frac{V_2}{V_1}}{T} = R \ln \frac{p_2}{p_1} = 19,14 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} .$$

Celková změna entropie je nulová, což potvrzuje, že děj proběhl vratně.

4.VI Změna entropie ideálního plynu při vratném adiabatickém ději

Dokažte, že změna entropie ideálního plynu při vratném adiabatickém ději je nulová. Předpokládejte, že tepelná kapacita ideálního plynu nezávisí na teplotě.

Řešení: V průběhu daného děje přejde ideální plyn ze stavu 1 do stavu 2:

Ideální plyn (1 mol, p_1, T_1) → Ideální plyn (1 mol, p_2, T_2)

Tomu odpovídá změna entropie - viz (4.15)

$$\Delta S_m = C_{pm}^o \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (4.17)$$

Má-li být $\Delta S_m = 0$, musí být členy na pravé straně rovnice sobě rovné.

Z I. věty termodynamiky vyplývá, že vratný adiabatický děj ideálního plynu se řídí Poissonovými rovnicemi. Pro náš případ platí

$$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\kappa/(\kappa-1)}$$

Po úpravě exponentu

$$\frac{\kappa}{\kappa-1} = \frac{C_p^o}{C_p^o - C_v^o} = \frac{C_{pm}^o}{R}$$

a zlogaritmování uvedené Poissonovy rovnice dostaneme vztah

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{C_{pm}^o}{R} \ln \frac{T_2}{T_1} \quad \text{popř.} \quad R \ln \frac{p_2}{p_1} = C_{pm}^o \ln \frac{T_2}{T_1},$$

který potvrzuje uvedenou podmínku a ve spojení s rovn. (4.17) dokazuje, že změna entropie ideálního plynu při vratném adiabatickém ději je nulová.

Z provedeného důkazu je zřejmé, proč je vratný adiabatický děj často označován jako izentropický, popř. izentropický.

4.VII Změna entropie při adiabatické expanzi ideálního plynu do vakua

Dva moly ideálního plynu expandují adiabaticky z objemu $V_1 = 1 \text{ dm}^3$ do vakua. Vypočítejte změnu entropie pro případ, kdy v konečném stavu má plyn objem $V_2 = 10 \text{ dm}^3$. Dokažte, že tato expanze je nevratná.

Řešení: Při adiabatické expanzi ideálního plynu do vakua se nekoná žádná objemová práce, ani nedochází k výměně tepla s okolím. Jelikož $dW = 0$ a $dQ = 0$, musí podle I. věty termodynamiky platit $dU = 0$ a v důsledku toho i $dT = 0$, neboť C_{vm}^o má konečnou kladnou hodnotu. Podle rovnice (4.12) (viz příklad 4.III) platí

$$\Delta S = n \left(C_{vm}^o \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \right)$$

a tak při konstantní teplotě je

$$\Delta S = S(T, V_2) - S(T, V_1) = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = 2,8,314 \cdot \ln \frac{10}{1} = 38,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

Jelikož $V_2 > V_1$, je $\Delta S > 0$. Protože děj probíhá v izolovaném systému a entropie při něm vzrůstá, je podle II. věty termodynamiky nevratný.

4.VIII Tepelný stroj

Pracovní látka tepelného stroje, který pracuje ve vratném Carnotově cyklu mezi teplotami 25°C a 500°C , je dusík. Vypočítejte účinnost tohoto stroje, práci vykonanou jednotkovým látkovým množstvím plynu za jeden cyklus, teplo odebrané horkému zásobníku a teplo předané chladnějším, jestliže víte, že maximální a minimální tlak v systému během děje má hodnotu 1 MPa, popř. 0,01 MPa. Určete rovněž absolutní hodnotu entropie plynu v uzlových bodech cyklu. Předpokládejte, že dusík se řídí stavovou rovnicí ideálního plynu. Jeho tepelná kapacita $C_{vm}^o = 20,785 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ nezávisí na teplotě. Absolutní entropie dusíku při teplotě $298,15 \text{ K}$ za tlaku $0,101325 \text{ MPa}$ je $191,5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Řešení: a) Účinnost tepelného stroje

$$\eta_{max} = -\frac{W}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \frac{298,15}{773,15} = 0,614 \quad (4.18)$$

představuje maximální podíl tepla, které může stroj pracující mezi dvěma lázněmi o teplotě T_1 a T_2 ($T_2 > T_1$) přeměnit na práci. V daném případě je to 61,4 % přijatého tepla.

Tabulka 4.1: Charakteristické znaky Carnotova vratného cyklu

	Vratné děje	ΔU	Q	W	ΔS
1-2	izotermická expanze při teplotě T_2	0	$Q_{12} \equiv Q_2$	W_{12}	ΔS_{12}
2-3	adiabatická expanze $T_2 \rightarrow T_1$	$C_v(T_1 - T_2)$	0	W_{23}	0
3-4	izotermická komprese při teplotě T_1	0	$Q_{34} \equiv Q_1$	W_{34}	ΔS_{34}
4-1	adiabatická komprese $T_1 \rightarrow T_2$	$C_v(T_2 - T_1)$	0	W_{41}	0
	Cyklus 1-2-3-4-1	0	$Q_2 + Q_1$	$\sum W_{ij}$	0

b) Z tabulky 4.1 je zřejmé, že pro celý cyklus platí

$$\Delta U = Q + W = Q_2 + Q_1 + \sum W_{ij} = 0,$$

takže práce vykonaná strojem v jednom cyklu

$$-W = Q_2 + Q_1$$

je rovna součtu všech tepel přijatých soustavou.

Teplo přijaté z teplejší lázně

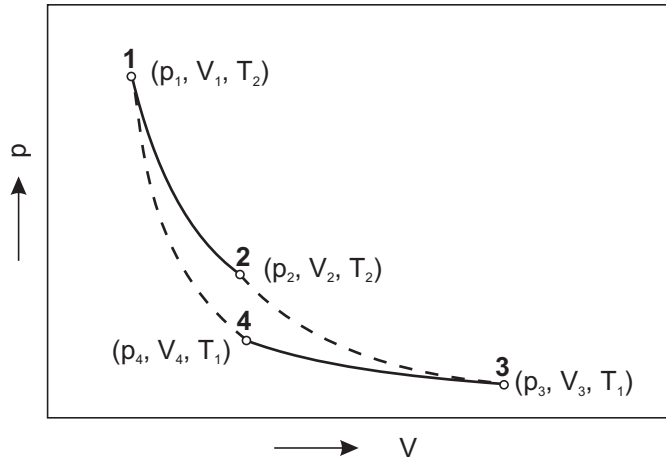
$$Q_2 = -W_{12} = RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} = RT_2 \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (4.19)$$

Tlak p_2 , který nebyl zadán, lze snadno určit z Poissonovy rovnice pro vratnou adiabatou $2 \rightarrow 3$ (obr.4.1; $\kappa = C_p^o/C_v^o = 1,4$; značení na obrázku odpovídá značení v tabulce 4.1)

$$\frac{p_2}{p_3} = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\kappa/(\kappa-1)} = \left(\frac{773,15}{298,15}\right)^{1,4/0,4} = 28,08. \quad (4.20)$$

Odtud vyplývá $p_2 = 28,08 \cdot p_3 = 28,08 \cdot 0,01 = 0,2808 \text{ MPa}$. Po dosazení této hodnoty do rovn. (4.19) je

$$Q_2 = 8,314 \cdot 773,15 \ln \frac{1}{0,2808} \doteq 8164 \text{ J}$$



Obrázek 4.1: Průběh cyklu v Carnotově tepelném stroji v $p - V$ diagramu

Teplo odevzdané chladnější lázni

$$-Q_1 = W_{34} = -RT_1 \ln \frac{p_4}{p_3}. \quad (4.21)$$

Tlak p_4 určíme opět z Poissonovy rovnice, tentokrát pro vratnou adiabatou $4 \rightarrow 1$

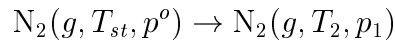
$$\frac{p_1}{p_4} = \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\kappa/(\kappa-1)} = 28,08$$

a odtud $p_4 = p_1/28,08 = 1/28,08 \doteq 0,03561$ MPa. Po dosazení této hodnoty do rovn. (4.21) dostaneme

$$Q_1 = 8,314 \cdot 298,15 \ln \frac{0,01}{0,03561} \doteq -3148 \text{ J}$$

c) Absolutní entropii dusíku v bodě 1 ($T_2 = 773,15$ K; $p_1 = 1$ MPa) určíme na základě zadané entropie dusíku při teplotě $T_{st} = 298,15$ K a tlaku $p^o = 0,101325$ MPa.

Stavové změně jednotkového látkového množství dusíku



odpovídá podle rovn. (4.15) následující vztah:

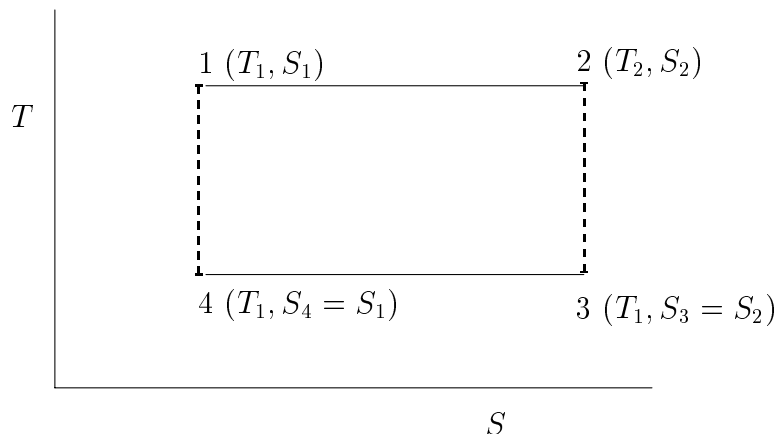
$$\begin{aligned} \Delta S_m &= S_m(T_2, p_1) - S_m(T_{st}, p^o) = C_{pm}^o \ln \frac{T_2}{T_{st}} - R \ln \frac{p_1}{p^o} = \\ &= 20,785 \ln \frac{773,15}{298,15} - 8,314 \ln \frac{1}{0,101325} \doteq 8,69 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} . \end{aligned}$$

Hodnota absolutní entropie dusíku v bodě 1 tedy vyplývá z rovnice

$$S_m(T_2, p_1) = S_m(T_{st}, p^o) + 8,69 = 191,5 + 8,69 = 200,19 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} .$$

Absolutní entropii dusíku v bodě 2 ($T_2 = 773,15$ K; $p_2 = 0,2808$ MPa) získáme analogicky

$$\Delta S_m = S_m(T_2, p_2) - S_m(T_2, p_1) = C_p^o \ln \frac{T_2}{T_2} - R \ln \frac{p_2}{p_1} = -R \ln \frac{p_2}{p_1}$$



Obrázek 4.2: Průběh cyklu v Carnotově tepelném stroji v $T - S$ diagramu

a

$$S_m(T_2, p_2) = 200,19 - 8,314 \ln \frac{0,2808}{1} = 200,19 + 10,56 \doteq 210,75 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \quad . \quad (4.22)$$

Následující děj $2 \rightarrow 3$ (vratná adiabatická expanze) probíhá beze změny entropie (viz příklad č. 4.VI a obr.4.2), takže absolutní entropie dusíku v bodě 3 ($T_1 = 298,15 \text{ K}$; $0,01 \text{ MPa}$) je $S_m(T_1, p_3) \doteq 210,75 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Entropii v bodě 4 ($T_1 = 298,15 \text{ K}$; $p_4 = 0,03561 \text{ MPa}$) určíme podobně jako v bodě 2 z rovnice

$$\begin{aligned} S_m(T_1, p_4) &= S_m(T_1, p_3) - R \ln \frac{p_4}{p_3} = \\ &= 210,75 - 8,314 \ln \frac{0,03561}{0,01} = 210,75 - 10,56 \doteq 200,19 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \quad . \end{aligned}$$

Výsledná hodnota je shodná s entropií dusíku v bodě 1, což odpovídá nejen skutečnosti, že děj $4 \rightarrow 1$ je opět adiabatický, ale i tomu, že změna entropie systému při cyklickém ději je nulová.

1. Účinnost vratného Carnotova cyklu nelze prakticky dosáhnout, neboť skutečné děje probíhají nevratně.
2. Žádný tepelný stroj nemůže pracovat s účinností 1 (ani takový, který splňuje podmínky vratného Carnotova cyklu). Stroj, schopný stoprocentně měnit teplo odebrané horkému zásobníku na práci, je tzv. perpetuum mobile druhého druhu. Jeho realizace odporuje II. větě termodynamiky.
3. Znalost absolutních hodnot entropie má značný praktický význam při studiu různých termodynamických procesů v chemii, energetice i v jiných oborech. Při řešení tohoto příkladu by apriorní znalost zmíněných entropií umožnila přímý výpočet hodnot Q_2 a Q_1 . Pro vratné izotermické děje totiž z definiční rovnice entropie vyplývá vztah $dQ_{rev} = TdS$, a tak platí

$$\begin{aligned} Q_2 &= T_2[S(T_2, p_2) - S(T_2, p_1)] = 773,15(210,75 - 200,19) \doteq 8164 \text{ J} \\ Q_1 &= T_1[S(T_1, p_4) - S(T_1, p_3)] = 298,15(200,19 - 210,75) \doteq -3148 \text{ J} \end{aligned}$$

4.IX Chladicí stroj, tepelné čerpadlo¹

Jaké minimální množství energie spotřebuje za 24 hodin tepelné čerpadlo, jestliže má udržovat na stálé teplotě 22°C objekt, jehož tepelné ztráty činí 41868 kJ za jednu hodinu? Čerpadlo odebírá teplo z rybníka, jehož průměrná teplota je 10°C.

Řešení: Tepelné čerpadlo pracuje podobně jako chladicí zařízení, které cyklicky odebírá teplo Q_1 chladnějším tělesu o teplotě T_1 a s vynaložením práce W převádí teplo - Q_2 do okolí, které má teplotu (vyšší) T_2 . Má-li být spotřeba energie minimální, musí být chladicí výkonnost zařízení maximální. Této podmínce vyhovuje stroj, který pracuje s libovolným médiem v Carnotově vratném cyklu, jehož sled dějů ve srovnání s tepelným strojem je obrácený. Všechny rovnice uvedené v příkladu 4.VIII zůstávají v platnosti s tím rozdílem, že $W > 0$, $Q_2 < 0$ a $Q_1 > 0$, a tak pro dodanou práci platí vztah

$$W = (-Q_2) - Q_1. \quad (4.23)$$

Teplo, které lze vynaložením jednotkové práce převést z teploty T_1 na teplotu T_2 , určuje chladicí faktor β . Pro Carnotův model platí

$$\beta_{max} = \frac{Q_1}{W} = \frac{T_1}{T_2 - T_1}. \quad (4.24)$$

Ze spojení rovnice (4.23) a (4.24) vyplývá

$$W = \frac{-Q_2}{1 + \beta_{max}}. \quad (4.25)$$

V našem případě je maximální teoreticky dosažitelný chladicí faktor udán hodnotou

$$\beta_{max} = \frac{283,15}{295,15 - 283,15} = 23,596$$

a minimální energie dodaná stroji za 24 hodin provozu

$$W = \frac{41868 \cdot 24}{23,596 + 1} = 40853 \text{ kJ}.$$

1. K charakterizaci kvalit tepelného čerpadla se kromě jiných parametrů používá tzv. topného faktoru ε . V našem případě

$$\varepsilon = \frac{-Q_2}{W} = \frac{T_2}{T_2 - T_1} = \varepsilon_{max}$$

určuje maximální, jen teoreticky dosažitelnou hodnotu tepla Q_2 , které předá model ideálního stroje do okolí s teplotou T_2 při vynaložení jednotkové práce; $\varepsilon_{max} = \beta_{max} + 1$.

2. Na rozdíl od účinnosti tepelného stroje η jsou obvykle faktory β a ε větší než 1. Označovat je jako účinnost se proto nedoporučuje.
3. Carnotovu modelu tepelného čerpadla by místo příkonu 11,63 kW potřebného ke krytí uvedených tepelných ztrát elektrickým topením stačilo dodávat 0,4728 kW. Poměr těchto příkonů odpovídá topnému faktoru ε_{max} (o tom se lze snadno přesvědčit).

¹Podstata obou strojů je stejná. Jde o chladicí zařízení, uzpůsobené buď k dosažení optimálního chladicího efektu, nebo k optimálnímu využití tepla, které by jinak bez užitku odcházelo do okolí. V daném případě předpokládáme, že zařízení je konstruováno k získávání tepla z velkých přírodních vodních nádrží.

4.X Změna entropie při vratných fázových přechodech

Určete entropii tání a výparnou entropii jednoho molu benzenu, cyklohexanu, tetrachlormethanu, vody a methanolu. K dispozici jsou normální teploty tání, normální teploty varu a molární entalpie tání a vypařování při tlaku 0,101325 MPa (tabulka 4.2).

Tabulka 4.2: Teploty a entalpie skupenských přeměn při standardním tlaku

Látka	T_{nbt}/K	T_{nbv}/K	$\Delta H_{tání}/(\text{kJ/mol})$	$\Delta H_{výp}/(\text{kJ/mol})$
C_6H_6	278,68	353,25	9,837	30,8
C_6H_{12}	279,82	353,90	2,665	30,1
CCl_4	250,40	349,90	2,515	29,93
H_2O	273,15	373,15	5,940	40,7
CH_3OH	175,25	337,22	3,172	35,07

Řešení: Uvažované skupenské přeměny probíhají za konstantního tlaku, a proto příslušná tepla tání a výparná tepla jsou dána rozdílem entalpií vznikající a zanikající fáze. Například při teplotě tání je v dané soustavě v rovnováze tuhá látka s kapalinou. V každém okamžiku lze infinitezimální změnou teploty nebo tlaku obrátit děj směrem k tání nebo tuhnutí soustavy, přičemž soustava prochází řadou rovnovážných stavů. Děj je tedy izotermicko-izobarický a vratný, takže entropii tání počítáme přímo ze vztahu

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}. \quad (4.26)$$

Pro benzen při tání platí

$$\Delta S_{tání} = S_m(\ell) - S_m(s) = \frac{\Delta H_{tání}}{T_{nbt}} = \frac{9837}{278,68} = 35,30 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

a při varu

$$\Delta S_{výp} = \frac{30800}{353,25} = 87,19 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}.$$

Ostatní výsledky jsou obsaženy v připojené tab.4.3.

Tabulka 4.3: Entropie skupenských přeměn při standardním tlaku

Látka	$\Delta S_{tání}/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	$\Delta S_{výp}/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
C_6H_6	35,30	87,19
C_6H_{12}	9,524	85,05
CCl_4	10,044	85,54
H_2O	21,75	109,07
CH_3OH	18,1	104,00

Z tabulky je zřejmé, že entropie tání různých látek se poměrně značně liší, zatímco výparné entropie se pohybují v užším rozmezí. Tabelované hodnoty dále naznačují, že

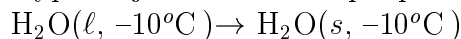
výparná entropie organických látek s nepolárními a neasociovanými molekulami se téměř nemění. U širšího souboru takových látek bylo zjištěno, že

$$\Delta S_{vp} = \frac{\Delta H_{vp}}{T_{nbv}} \doteq (88 \text{ až } 92) \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \text{ .}$$

Tento vztah se v literatuře označuje jako Pictetovo-Troutonovo pravidlo.

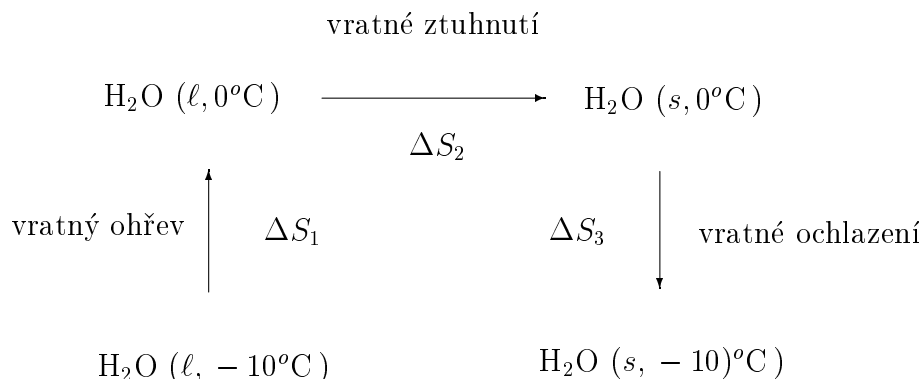
4.XI Změna entropie při nerovnovážném izotermickém fázovém přechodu

Vypočítejte změnu entropie pro nerovnovážný izotermický fázový přechod:



Entalpie tání ledu při 0°C je $6009 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$, molární tepelná kapacita podchlazené vody je $75,36 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ a molární tepelná kapacita ledu je $37,68 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Posudte, zda výsledek neodporuje II. větě termodynamiky.

Řešení: Děj je nerovnovážný, a tak je nutno najít náhradní sled vratných dějů, při nichž by se kapalná voda dostala z daného počátečního do daného konečného stavu. S ohledem na zadané veličiny je možno zvolit postup, naznačený tímto schématem



Změna entropie $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$ pak odpovídá entropii nerovnovážného izotermického fázového přechodu pro 1 mol vody:

$$\begin{aligned}
 \Delta S_{\text{sys}t} &= \Delta S_m = \int_{263,15}^{273,15} C_{pm}^{(\ell)} \frac{dT}{T} - \frac{\Delta H_{\text{tání}}}{T_{nbv}} + \int_{273,15}^{263,15} C_{pm}^{(s)} \frac{dT}{T} = \\
 &= 75,36 \ln \frac{273,15}{263,15} - \frac{6009}{273,15} + 37,68 \ln \frac{263,15}{273,15} = 2,811 - 21,999 - 1,405 = \\
 &= -20,593 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \text{ .}
 \end{aligned}$$

Uvažovaný děj je samovolný. Záporné znaménko však není překvapující (děj není adiabatický), uvědomíme-li si, že musíme uvažovat nejen změnu entropie systému (vody), ale i okolí, abychom mohli ze znaménka usuzovat na vratnost děje. Okolí by v daném případě mohl tvořit obrovský zásobník o $t = -10^\circ\text{C}$, který by byl trvale v kontaktu s daným systémem (podchlazenou vodou). Teplo přijaté zásobníkem během tuhnutí (za konstantního tlaku), vyjádřené rovnicí

$$\begin{aligned}
 \Delta H_t(263,15) &= \Delta H_t(273,15) + \int_{273,15}^{263,15} [C_{pm}^{(s)} - C_{pm}^{(\ell)}] dT = \\
 &= 6009 + (37,68 - 75,36)(263,15 - 273,15) = 6385,8 \text{ J}
 \end{aligned}$$

by nezměnilo znatelně teplotu zásobníku. Z toho vyplývá

$$\Delta S_{okol} = \frac{6385,8}{263,15} = 24,267 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} .$$

Celková změna entropie

$$\Delta S = \Delta S_{syst} + \Delta S_{okol} = -20,593 + 24,267 = 3,674 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

je kladná, což je v souladu se spontánním průběhem izotermického fázového přechodu.

Poznámka:

Vhodnějším kriteriem pro posouzení vratnosti děje za konstantní teploty a tlaku je změna Gibbsovy energie pro kterou bychom dostali (viz př. XVI)

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -6385,8 - 263,15(-20,593) = -966,7 \text{ J/mol} .$$

Protože $\Delta G < 0$, je uvažovaný děj nevratný.

4.XII Nevratný děj v izolované soustavě s fázovým přechodem

Kolik ledu o teplotě 0°C je nutno přidat do Dewarovy nádoby, která obsahuje 2 kg vody při 30°C , aby teplota vody poklesla na 20°C ? Vypočítejte celkovou změnu entropie systému a zdůvodněte nevratnost děje. Předpokládejte, že Dewarova nádoba tvoří dokonalou tepelnou izolaci a sama není součástí uvažované soustavy. Entalpie tání ledu při 0°C je 330 kJ/kg a měrná tepelná kapacita vody je $4,18 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Řešení: Nejdříve je nutno stanovit hmotnost ledu. Z entalpické bilance vyplývá (indexy jsou zjednodušeny; např. $C_{p,voda} = C_{voda}$)

$$m_{voda}C_{voda}(t_{voda} - t) = m_{led}\Delta H_{tání} + m_{led}C_{voda}(t - t_o) .$$

Levá strana rovnice představuje teplo, které musí být odebráno dvěma kilogramům vody, aby její teplota poklesla na zadanou rovnovážnou teplotu $t = 20^\circ\text{C}$. První člen pravé strany rovnice udává teplo potřebné k převedení m kg ledu o teplotě $t_o = 0^\circ\text{C}$ na m kg kapalné vody téže teploty, druhý člen pak teplo potřebné k ohřátí takto vzniklé vody na rovnovážnou teplotu t . Hmotnost ledu je tedy

$$m_{led} = \frac{m_{voda}C_{voda}(t_{voda} - t)}{\Delta H_{tání} + C_{voda}(t - t_o)} = \frac{2 \cdot 4,18(30 - 20)}{330 + 4,18(20 - 0)} = 0,202 \text{ kg} .$$

Celková změna entropie soustavy je

$$\Delta S_{celk} = \Delta S_{led} + \Delta S_{voda} .$$

ΔS_{led} se vztahuje k vratnému tání a k vratnému ohřevu vzniklé vody z 0°C (273,15 K), takže platí

$$\begin{aligned} \Delta S_{led} &= m_{led} \frac{\Delta H_{tání}}{T_{nbt}} + m_{led} \int_{273,15}^{293,15} C_{voda} \frac{dT}{T} = \\ &= 0,202 \left(\frac{330}{273,15} + 4,18 \ln \frac{293,15}{273,15} \right) = 0,3037 \text{ kJ/K} . \end{aligned}$$

ΔS_{voda} je změna entropie 2 kg vody, spojená s poklesem teploty (s vratným ochlazením) z 30°C (303,15 K) na 20°C (293,15 K):

$$\Delta S_{voda} = m_{voda} \int_{303,15}^{293,15} C_{vody} \frac{dT}{T} = 2,4,18 \ln \frac{293,15}{303,15} = -0,2804 \text{ kJ/K}.$$

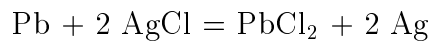
Celková změna entropie je tedy

$$\Delta S_{celk} = 0,3037 - 0,2804 = 0,0233 \text{ kJ/K}.$$

Děj proběhl samovolně. Je zřejmé, že nelze žádným způsobem bez vnějšího zásahu dosáhnout výchozího stavu. O nevratnosti děje svědčí výsledná kladná hodnota entropie. Entropie dějů, probíhajících samovolně v adiabatické soustavě, vždy stoupá.

4.XIII Změna entropie spojená s chemickou reakcí

Reakce



probíhá při 25°C za normálního tlaku v tuhé fázi. Určete změnu entropie, příslušející této reakci, jestliže jsou k dispozici následující údaje, platné při uvedených podmínkách: $\Delta H_r^o = -104,251 \text{ kJ/mol}$, absolutní entropie složek (v $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) $S_{Pb}^o = 64,9$; $S_{AgCl}^o = 96,07$; $S_{PbCl_2}^o = 136,4$; $S_{Ag}^o = 42,69$. Dále je známo, že při vratném průběhu reakce v galvanickém článku lze získat maximální užitečnou práci $W_{jin} = \Delta G_r^o = -93,738 \text{ kJ/mol}$.

Řešení: Požadovanou hodnotu ΔS_r^o můžeme v daném případě určit dvěma způsoby:
a) Entropie je stavovou veličinou. Proto je možno určit standarní změnu reakční entropie z absolutních hodnot entropie jednotlivých látek na základě rovnice

$$\begin{aligned} \Delta S_r^o &= \sum_{kon} \nu_i S_{mi}^o - \sum_{vch} \nu_i S_{mi}^o = \\ &= 136,4 + 2 \cdot 42,69 - 64,9 - 2 \cdot 96,07 = -35,26 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} . \end{aligned} \quad (4.27)$$

b) Další možnost výpočtu reakční entropie poskytuje rovnice

$$\Delta G_r^o = \Delta H_r^o - T \Delta S_r^o = W_{jin} , \quad (4.28)$$

z které vyplývá

$$\Delta S_r^o = \frac{\Delta H_r^o - W_{jin}}{T} = \frac{-104251 - (-93738)}{298,15} = -35,26 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} .$$

Poznámka:

Přímý výpočet ΔS_r^o na základě ΔH_r^o není možný, neboť $\Delta S_r^o \neq \Delta H_r^o/T$! Uvedená reakční entalpie představuje teplo, které systém vymění s okolím při spontánním průběhu reakce za konstantního tlaku. V důsledku nevratnosti děje za konstantní teploty a tlaku platí $\Delta S_r^o > \Delta H_r^o/T$.

4.XIV Entropie jako míra vratnosti děje

Zinkový ingot o hmotnosti 1 kg, ohřátý na teplotu $t_2 = 200^\circ\text{C}$, byl ponořen:

1. do obrovské vodní nádrže, jejíž teplota $t_1 = 18^\circ\text{C}$ se po vychlazení zmíněného předmětu prakticky nezměnila.

2. týž ingot ($t_2 = 200^\circ\text{C}$) byl ochlazen nejdříve ve velkém zásobníku s vodou, právě vroucí za normálního tlaku, a po dosažení rovnovážné teploty opět ochlazen ve velké vodní nádrži o teplotě $t_1 = 18^\circ\text{C}$.

Vypočítejte celkovou změnu entropie pro oba případy a pokuste se zobecnit výpočet pro případ, kdy se při ochlazení ingotu používá postupně nekonečného počtu zásobníků s infinitezimálně odlišnou teplotou. Měrná tepelná kapacita zinku je $0,4 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Řešení: 1. Celková změna entropie je součtem změny entropie kovu ΔS_1 a změny entropie vodní nádrže ΔS_2 . První část entropie lze vypočítat za předpokladu, že dané nevratné ochlazení nahradíme vratným izobarickým dějem, při němž se těleso ochladí z teploty T_2 na T_1 , tj.

$$\Delta S_1 = mC_{p,sp} \int_{T_2}^{T_1} \frac{dT}{T} = mC_{p,sp} \ln \frac{T_1}{T_2}$$

a druhá část entropie je spojena s izotermickým převodem tepla $Q = mC_{p,sp}(T_2 - T_1)$ na vodu v nádrži při teplotě T_1 , takže v daném případě ($m = 1 \text{ kg}$, $C_{p,sp} = 0,4 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 0,4 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) platí

$$\Delta S_2 = m \frac{C_{p,sp}(T_2 - T_1)}{T_1}$$

a

$$\begin{aligned} \Delta S_{celk} &= mC_{p,sp} \left(\ln \frac{T_1}{T_2} + \frac{T_2 - T_1}{T_1} \right) = \\ &= 1 \cdot 0,4 \left(\ln \frac{291,25}{473,15} + \frac{473,15 - 291,15}{291,15} \right) = 0,4 \cdot 0,139 = 0,0558 \text{ kJ/K} \end{aligned}$$

2. V druhém případě sestává celková změna entropie ze čtyř dílčích změn: ΔS_1 se týká tělesa při prvním ochlazení z 200 na 100°C , ΔS_2 se týká vroucí vody (izotermicko-izobarický převod tepla při 100°C), ΔS_3 se týká tělesa při druhém ochlazení, tentokrát ze 100 na 18°C , ΔS_4 se týká zásobníku s chladnou vodou (izotermicko-izobarický převod tepla při 18°C). Celková změna entropie je v tomto případě (pro zjednodušení bez zápisu $m = 1 \text{ kg}$)

$$\begin{aligned} \Delta S &= \sum_i \Delta S_i = \int_{T_2}^{T_v} C_{p,sp} \frac{dT}{T} + C_{p,sp} \frac{T_2 - T_v}{T_v} + \int_{T_v}^{T_1} C_{p,sp} \frac{dT}{T} + C_{p,sp} \frac{T_v - T_1}{T_1} = \\ &= 0,4 \ln \frac{373,15}{473,15} + 0,4 \frac{473,15 - 373,15}{373,15} + 0,4 \ln \frac{291,15}{373,15} + 0,4 \frac{373,15 - 291,15}{291,15} = \\ &= -0,09496 + 0,10718 - 0,09924 + 0,1126 = 0,0256 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

Z uvedených výsledků je zřejmé, že při chlazení ve dvou krocích poklesla entropie na méně než poloviční hodnotu; druhý proces je tedy méně nevratný než první.

Při aplikaci nekonečného počtu tepelných lázní o teplotě T_1, T_2, \dots, T_n , z nichž každá následující by byla o $\Delta T = T_1 - T_2 = T_2 - T_3 = \dots = T_{n-1} - T_n$ chladnější než předcházející, by původní náhlé (nevratné) ochlazení kovu bylo nahrazeno kvazistatickým

procesem. Protože uvažujeme změny entropie kovu i okolí (tj. tepelných zásobníků), musí být celková změna entropie nulová, což potvrzuje následující výpočet:

$$\begin{aligned}\Delta S &= C_p \left[\left(\frac{T_1 - T_2}{T_2} + \frac{T_2 - T_3}{T_3} \right) + \dots + \left(\ln \frac{T_2}{T_1} + \ln \frac{T_3}{T_2} + \dots \right) \right] = \\ &= C_p \left[\left(\frac{\Delta T}{T_2} + \frac{\Delta T}{T_3} + \dots \right) - \left(\ln \frac{T_1}{T_2} + \ln \frac{T_2}{T_3} + \dots \right) \right] = \\ &= C_p \left\{ \left[\frac{\Delta T}{T_2} + \frac{\Delta T}{T_3} + \dots \right] - \left[\ln \left(1 + \frac{\Delta T}{T_2} \right) + \ln \left(1 + \frac{\Delta T}{T_3} \right) + \dots \right] \right\} = 0,\end{aligned}$$

neboť pro dostatečně malé hodnoty $\Delta T/T_j = x$ platí, že $\ln(1+x) \doteq x$ a tudíž

$$\Delta S = C_p[x_1 + x_2 + \dots - \ln(1+x_1) - \ln(1+x_2) + \dots] = 0.$$

4.XV Změna Gibbsovy energie s tlakem při izotermickém ději

Vypočítejte změnu Gibbsovy energie při izotermické expanzi 1 mol methanu z tlaku 10 MPa na 0,1 MPa při teplotě 200 K. K výpočtu použijte:

a) stavovou rovnici ideálního plynu,

b) stavovou rovnici $pV_m = \mathbf{R}T + Bp$, kde B je druhý viriální koeficient, který pro uvažovanou teplotu nabývá hodnoty $-107 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

Řešení: Totální diferenciál stavové funkce $G = G(T,p)$ je

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp = -S dT + V dp. \quad (4.29)$$

Pro konečnou změnu Gibbsovy energie 1 mol plynu při izotermickém ději platí

$$\frac{\Delta G}{n} = \Delta G_m = \int_{p_1}^{p_2} V_m dp. \quad (4.30)$$

Pro ideální plyn má po integraci pravé strany této rovnice změna Gibbsovy energie hodnotu

$$\Delta G_m = \mathbf{R}T \ln \frac{p_2}{p_1} = 8,314 \cdot 200 \cdot \ln \frac{0,1}{10} = -7657 \text{ J/mol}.$$

Při aplikaci viriální rovnice ve spojení se vztahem (4.29) po integraci platí

$$\begin{aligned}\Delta G_m &= \mathbf{R}T \ln \frac{p_2}{p_1} + B(p_2 - p_1) = \\ &= 8,314 \cdot 200 \cdot \ln \frac{0,1}{10} - 107 \cdot 10^{-6} (0,1 \cdot 10^6 - 10 \cdot 10^6) = \\ &= -7657 + 1059 = -6598 \text{ J/mol}.\end{aligned} \quad (4.31)$$

4.XVI Změna Gibbsovy energie při fázové přeměně

Při studiu anorganické chemie jste se dověděli, že existuje několik alotropických modifikací fosforu, z nichž je nejznámější červený a bílý fosfor. Na základě termodynamického výpočtu zjistěte, která z těchto modifikací je stálejší při 25°C. K dispozici máte hodnoty absolutní entropie červeného fosforu $S_m^o = 63,18 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ a bílého fosforu $S_m^o = 44,35 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, dále pak i entalpii modifikační přeměny

$\text{P}(\text{červený}, 25^\circ\text{C}) \rightarrow \text{P}(\text{bílý}, 25^\circ\text{C}), \Delta H_{mod}^o = 18,41 \text{ kJ/mol}$.

Řešení: Větší stálost bude vykazovat modifikace s nižší hodnotou Gibbsovy energie, neboť chemické reakce mají tendenci probíhat za konstantní teploty a tlaku do rovnovážného (stabilního) stavu, v němž je hodnota Gibbsovy energie nejnižší.

Při řešení vycházíme z rovnice

$$\begin{aligned}\Delta G_m^o &= G_b^o - G_{erv}^o = \Delta H_{mod}^o - T[S_{m,b}^o - S_{m,erv}^o] = \\ &= 18,41 \cdot 10^3 - 298(44,35 - 63,18) = 18410 - 298(-18,83) = \\ &= 18410 + 5611 = 24021 \text{ J/mol}.\end{aligned}\tag{4.32}$$

Z výpočtu je zřejmé, že nižší hodnotu Gibbsovy energie G vykazuje červená modifikace, která je tedy za daných podmínek stálejší.

4.XVII Změna termodynamických funkcí při vratném fázovém přechodu

Vypočítejte změnu termodynamických funkcí U, H, S, F, G , spojenou s vypařením 2 mol methanolu při normální teplotě varu 64,75°C. Za daných podmínek je molární objem kapalného methanolu 42 cm³ a molární objem páry je 28 dm³. Molární výparné teplo methanolu je 35 kJ/mol.

Řešení: Změna entalpie

$$\Delta H = n\Delta H_{m,vp} = 2 \cdot 35000 = 70000 \text{ J}.$$

Změna vnitřní energie

$$\begin{aligned}\Delta U &= n[\Delta H_{m,vp} - \Delta(pV)] = n(\Delta H_{m,vp} - p\Delta V) = \\ &= 2[35000 - 101325(28 \cdot 10^{-3} - 42 \cdot 10^{-6})] = 2(35000 - 2832) = 64334 \text{ J}.\end{aligned}$$

Změna entropie

$$\Delta S = \frac{n\Delta H_{m,vp}}{T_{nbv}} = \frac{2 \cdot 35000}{337,9} = 207,162 \text{ J/K}.$$

Změna Helmholtzovy energie

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S = 64334 - 337,9 \cdot 207,162 = -5666,0 \text{ J}.$$

Změna Gibbsovy energie

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta H - T \frac{\Delta H}{T} = 0.$$

Gibbsova energie je extenzivním kritériem rovnováhy pro děje, jež probíhají při konstantní teplotě a konstantním tlaku. Podle tohoto kritéria musí být Gibbsova energie

složky v kapalné i v parní fázi při termodynamické rovnováze stejná. Proto je ΔG při vratném vypařování nulové.

4.XVIII Změna termodynamických funkcí při smíšení ideálních plynů

Vypočítejte změnu termodynamických funkcí U, H, S, G, F , která odpovídá smíšení 1 m³ dusíku se 4 m³ kyslíku při $t = 0^\circ\text{C}$ a $p = 0,1$ MPa. Oba plyny považujte za ideální.

Řešení: Hodnoty směšovací vnitřní energie a směšovací entalpie ideálních plynů jsou nulové. Entropii ideální směsi plynů vyjadřuje rovnice (za předpokladu, že tepelné kapacity složek nezávisí na teplotě)

$$S_{smi} = \sum_i n_i \left[S_{m,i}^o(T, p^o) - R \ln x_i - R \ln \frac{p}{p^o} \right] \quad (4.33)$$

a pro entropii složek před smíšením platí

$$S_{sloek} = \sum_i n_i \left[S_{m,i}^o(T, p^o) - R \ln \frac{p}{p^o} \right]. \quad (4.34)$$

Směšovací entropie je definována rovnicí

$$\Delta S_{sm} = S_{smi} - S_{sloek} = - \sum_i n_i R \ln x_i. \quad (4.35)$$

V našem případě platí

$$n_{N_2} = \frac{pV_{N_2}}{RT} = \frac{1 \cdot 10^5}{8,314 \cdot 273,15} = 44,03 \text{ mol}$$

a

$$n_{O_2} = 4 n_{N_2} = 176,14 \text{ mol}$$

a tak

$$x_{N_2} = \frac{44,03}{44,03 + 176,14} = 0,20 \quad \text{a} \quad x_{O_2} = 0,80.$$

Potom platí

$$\begin{aligned} \Delta S_{sm} &= -8,314(44,03 \ln 0,2 + 176,14 \ln 0,8) = -8,314 \cdot [(-70,863) + (-39,304)] = \\ &= 915,94 \text{ J/K}. \end{aligned}$$

Směšovací Gibbsova energie

$$\Delta G_{sm} = \Delta H_{sm} - T \Delta S_{sm} = 0 - 273,15 \cdot 915,94 = -250188 \text{ J}.$$

Směšovací Helmholtzova energie je

$$\Delta F_{sm} = \Delta U_{sm} - T \Delta S_{sm} = -250188 \text{ J}.$$

4.XIX Entropie jako kritérium rovnováhy chemických reakcí

Vypočítejte hodnoty entropie v průběhu hydrogenace ethylenu, která probíhá podle rovnice



za adiabatických podmínek. Na základě zjištěných výsledků sestavte diagram, který znázorňuje závislost entropie reakční směsi na stupni přeměny, a určete rovnovážné složení.

Uvažujte dvě alternativy:

a) děj probíhá za konstantního objemu, b) děj probíhá za konstantního tlaku.

V obou případech je počáteční stav systému určen teplotou 1000 K a tlakem 101,325 kPa. K dispozici jsou hodnoty standardních slučovací entalpií, absolutních entropií a molárních tepelných kapacit při počátečních podmínkách (tab.4.4). Látky vstupují do reakce ve stechiometrickém poměru. Předpokládejte, že se chovají jako ideální plyn.

Tabulka 4.4: Termodynamické vlastnosti složek při $T_o = 1000$ K, $p^o = 101,325$ kPa

Složka	$\Delta H_{sl,i}^o$ J/mol	$S_{m,i}^o$ J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	$C_{pm,i}^o$
Ethylen	38539	301,7	94,5
Vodík	0	166,2	30,2
Ethan	-105842	332,4	122,8

Řešení: Entropie je kritériem rovnováhy pouze pro děj probíhající v adiabatickém systému za konstantního objemu nebo za konstantního tlaku.

a) Podle první alternativy musí proto být reakce uskutečněna v tepelně izolovaném reaktoru s pevnými stěnami. Jelikož daná reakce je exotermická, dojde v reaktoru k plynulému zvyšování teploty. Budeme-li předpokládat, že reakce probíhá po definovaných krocích, které zvolíme na základě hmotnostní bilance, můžeme určit entropii aktuální směsi podle rovn. (4.33).

$$S_{smi} = \sum n_i \left[S_{m,i}(T, p^o) - R \ln \frac{p_i}{p^o} \right], \quad (4.36)$$

kde v případě nezávislosti tepelné kapacity látek na teplotě platí

$$S_{m,i}(T, p^o) = S_{m,i}(T_o, p^o) + C_{pm,i}^o \ln \frac{T}{T_o}. \quad (4.37)$$

Při výpočtu vycházíme z hmotnostní bilance, založené na uvedené stechiometrické rovnici (A). Je zřejmé, že na počátku je v soustavě 1 mol ethylenu a 1 mol vodíku při teplotě T_o a při tlaku p^o . V průběhu reakce se teplota a tlak změní na hodnoty T a p a v soustavě je $1 - x = n_1$ mol ethylenu, $1 - x = n_2$ mol vodíku a $x = n_3$ mol ethanu, přičemž x je látkové množství složek, které při zvoleném stupni přeměny zreagovalo. Teplotu T lze vypočítat na základě aktuální reakční vnitřní energie (děj probíhá izochoricky):

$$-(\Delta U_r^o)_x = -x \Delta U_r^o = \sum n_i C_{vm,i}(T - T_o). \quad (4.38)$$

Odtud vyplývá²

$$T = -\frac{x\Delta U_r^o}{\sum n_i C_{vm,i}} + T_o.$$

Odpovídající tlak je

$$p = \sum n_i \frac{\mathbf{R}T}{V_o}. \quad (4.39)$$

V daném případě, kdy jsou k dispozici hodnoty ΔH_{sl}^o a $C_{pm,i}^o$, budou platit vztahy

$$\Delta U_r^o = \Delta H_r^o - \Delta(pV) = \Delta H_r^o - \Delta n \mathbf{R}T_o \quad (4.40)$$

a

$$C_v = \sum n_i C_{vm,i}^o = \sum n_i (C_{pm,i}^o - \mathbf{R}). \quad (4.41)$$

Příklad výpočtu: Pro ilustraci provedeme výpočet entropie směsi ethyleny, vodíku a ethanu, která odpovídá 20% přeměně ethyleny na ethan. Standardní reakční teplo dané reakce je

$$\Delta H_r^o = \sum_{kon} \nu_i H_{sl}^o - \sum_{vch} \nu_i H_{sl}^o = -105842 - 38539 - 0 = -144381 \text{ J/mol}.$$

Změna reakční vnitřní energie je tedy podle rovn. (4.40)

$$\begin{aligned} \Delta U_r^o &= \Delta H_r^o - \Delta \nu \mathbf{R}T_o = -144381 - (-1) \cdot 8,314 \cdot 1000 = \\ &= -136067 \text{ J/mol}. \end{aligned}$$

Pro zvolený stupeň přeměny chemické reakce je $x = 0,2$ mol, a tak $n_1 = n_2 = 1 - x = 0,8$ mol a $n_3 = x = 0,2$ mol a $\sum n_i = 1 - x + 1 - x + x = 2 - x$. Soustavu tedy tvoří směs plynů, která obsahuje 0,8 mol ethyleny, 0,8 mol vodíku a 0,2 mol ethanu, jejíž tepelná kapacita C_v podle rovn. (4.41) je

$$C_v = 0,8 \cdot 94,5 + 0,8 \cdot 30,2 + 0,2 \cdot 122,8 - 1,8 \cdot 8,314 = 109,35 \text{ J/K}.$$

Teplota směsi dosahuje podle rovn. (4.38) hodnoty

$$T = -\frac{0,2(-136067)}{109,35} + 1000 = 1248,86 \text{ K}.$$

Jelikož pro objem reaktoru platí

$$V_o = \sum n_o \frac{\mathbf{R}T_o}{p_o} = (1 + 1) \frac{8,314 \cdot 1000}{101325} = 0,164106 \text{ m}^3 = \text{konst}$$

musí podle rovn. (4.39) za daných podmínek tlak v soustavě stoupnout na hodnotu

$$p = (2 - 0,2) \frac{8,314 \cdot 1248,86}{0,164106} = 113886 \text{ Pa}$$

Dosadíme-li zadané a vypočítané hodnoty jednotlivých veličin do rovn. (4.36), kterou můžeme rozepsat do tvaru

$$\begin{aligned} S_{smi} &= (n_1 C_{pm1}^o + n_2 C_{pm2}^o + n_3 C_{pm3}^o) \ln \frac{T}{T_o} - (n_1 + n_2 + n_3) \mathbf{R} \ln \frac{p}{p^o} - \\ &\quad - \mathbf{R}(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2 + n_3 \ln x_3) + n_1 S_{m1}^o + n_2 S_{m2}^o + n_3 S_{m3}^o \end{aligned}$$

²Znaménko – na levé straně rovnice respektuje skutečnost, že reakce je zdrojem tepla, které systém nevyměňuje s okolím.

získáme entropii směsi pro daný stupeň přeměny:

$$\begin{aligned}
 S_{smisi} &= S(U,V) = (0,8.94,5 + 0,8.30,2 + 0,2.122,8) \ln\left(\frac{1248,86}{1000}\right) - \\
 &- (0,8 + 0,8 + 0,2).8,314 \ln\left(\frac{113886}{101325}\right) - \\
 &- 8,314 \left[0,8 \cdot \ln\left(\frac{0,8}{1,8}\right) + 0,8 \cdot \ln\left(\frac{0,8}{1,8}\right) + 0,2 \cdot \ln\left(\frac{0,2}{1,8}\right) \right] + \\
 &+ 0,8.301,7 + 0,8.166,2 + 0,2.332,4 = \\
 &= 124,32 \cdot \ln(1,24886) - 1,8.8,314 \cdot \ln(1,12397) - \\
 &- 8,314(-1,73693) + 440,8 = 481,119 \text{ J/K} .
 \end{aligned}$$

Výsledky pro další případy jsou uvedeny v tab.4.5.

Tabulka 4.5: Entropie reakční směsi v závislosti na stupni přeměny

x	T K	p kPa	$S(U,V)$ J/K	T K	p kPa	$S(H,p)$ J/K
0	1000	101,325	479,426	1000	101,325	479,426
0,1	1125,16	108,307	481,611	1115,96	101,325	481,641
0,2	1248,86	113,886	481,119	1232,27	101,325	481,206
0,3	1371,1	118,088	478,918	1348,94	101,325	479,059
0,5	1611,38	122,455	470,529	1583,36	101,325	470,72
0,7	1846,17	121,591	457,637	1819,22	101,325	457,793
1,0	2188,5	110,875	427,83	2175,74	101,325	427,83

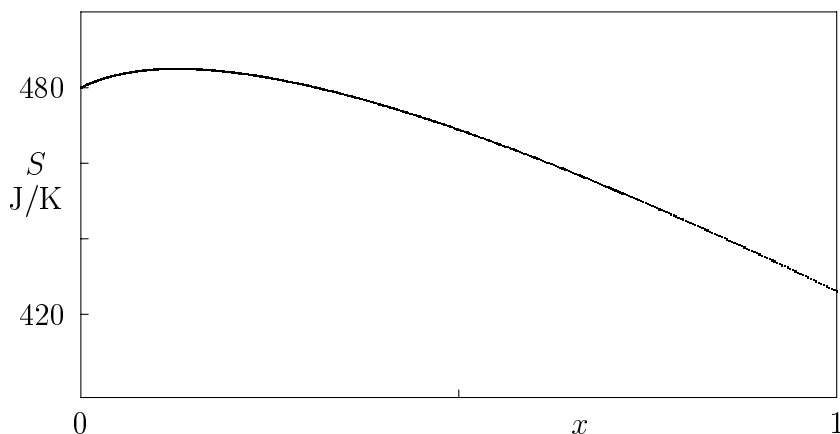
b) Zcela analogicky lze určit entropii pro druhou variantu experimentu. Reakce musí probíhat v dokonale tepelně izolovaném válci s pístem, který nemá žádnou hmotnost a pohybuje se bez tření. Z toho vyplývá, že v každém okamžiku je tlak uvnitř systému jen infinitezimálně odlišný od stálého vnějšího tlaku $p^o = 101,325$ kPa. Teplotu směsi vypočítáme z rovnice

$$\begin{aligned}
 T &= -\frac{x\Delta H_r^o}{\sum n_i C_{pm,i}^o} + T_o = \\
 &= -\frac{0,2(-144381)}{0,8.94,5 + 0,8.30,2 + 0,2.122,8} + 1000 = 1232,27 \text{ K}
 \end{aligned} \tag{4.42}$$

Jelikož $p = p^o$, má rovn. (4.36) pro výpočet aktuální entropie směsi tvar

$$\begin{aligned}
 S_{smisi} &= S(H,p) = (n_1 C_{pm1}^o + n_2 C_{pm2}^o + n_3 C_{pm3}^o) \ln \frac{T}{T_o} - \\
 &- n_1 \mathbf{R} \ln x_1 - n_2 \mathbf{R} \ln x_2 - n_3 \mathbf{R} \ln x_3 + n_1 S_{m1}^o + n_2 S_{m2}^o + n_3 S_{m3}^o = \\
 &= 124,32 \ln(1,23227) - 8,314(-1,73693) + 440,8 = 481,206 \text{ J/K}
 \end{aligned}$$

Výsledné entropie směsi pro další stupně přeměny jsou uvedeny v tab.4.5. Z diagramu $S = f(x)$, sestaveného z tabelovaných hodnot, je zřejmé, že maximální hodnotu entropie při obou uspořádáních pokusu vykazuje směs s $x = 0,125$. Měřitko grafu na obr.4.3 neumožňuje přesnější odečtení ani odlišení extrému na křivce $S(U,V) = f(x)$,



Obrázek 4.3: Závislost entropie na stupni přeměny

popř. $S(H,p) = f(x)$. Složení rovnovážné směsi i rovnovážná teplota a tlak se však u porovnávaných experimentů obecně liší.

4.XX Helmholtzova a Gibbsova energie jako kritérium rovnováhy chemických reakcí

Vypočítejte hodnoty Helmholtzovy a Gibbsovy energie reakčních směsí, vznikajících při postupné hydrogenaci ethylenu, která probíhá podle rovnice

$$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) = \text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) \quad (\text{A})$$

Výsledné hodnoty použijte ke stanovení rovnovážného složení reakční směsi při teplotě 1000 K. Uvažujte dvě různá uspořádání experimentu:

a) izochorické, b) izobarické.

V obou případech je počáteční stav systému určen teplotou 1000 K a tlakem 101,325 kPa. Složky vstupují do reakce ve stechiometrickém poměru a chovají se jako ideální plyny. Potřebná data jsou v zadání předcházejícího příkladu.

Řešení: a) Kritériem rovnováhy pro první alternativu, kdy reakce probíhá v reaktoru s pevnými stěnami ($V = \text{konst.}$), který je temperován na teplotu 1000 K, je Helmholtzova energie. Dosažení rovnováhy za těchto experimentálních podmínek je indikováno minimální hodnotou $\Delta F(T,V)$. Zjistíme-li hodnoty Helmholtzovy energie směsí ethylenu, vodíku a ethanu, odpovídajících různému stupni přeměny dané chemické reakce, můžeme z grafu $\Delta F(T,V) = f(x)$ určit složení směsi s minimální hodnotou $\Delta F(T,V)$, tedy rovnovážné složení. Před výpočtem provedeme látkovou bilanci, z níž je podle rovn. (A) zřejmé, že při zvoleném stupni přeměny je ve směsi $1 - x = n_1$ mol C_2H_4 , $1 - x = n_2$ mol H_2 a $x = n_3$ mol C_2H_6 . Sumární látkové množství je $\sum n_i = 2 - x$. V závislosti na stupni přeměny se mění Helmholtzova energie, a to podle rovnice

$$\begin{aligned} \Delta F_{\text{smisi}} &= \Delta U_{\text{smisi}} - T_o \Delta S_{\text{smisi}} = \sum_i n_i [(\Delta H_{\text{sl}}^o)_i - \mathbf{R}T_o] - \\ &- T_o \left[- \sum_i n_i \mathbf{R} \ln \frac{p}{p^o} - \mathbf{R} \sum_i n_i \ln x_i + \sum_i n_i (S_m^o)_i \right]. \end{aligned} \quad (4.43)$$

V průběhu reakce se mění tlak v reaktoru a jeho aktuální hodnotu vypočítáme z rovnice

$$p = \left(\sum n_i \right) \frac{\mathbf{R}T_o}{V_o}, \quad (4.44)$$

kde

$$V_o = \sum n_o \frac{RT_o}{p^o}.$$

Příklad výpočtu: Pro ilustraci postupu určíme Helmholtzovu energii směsi, jejíž složení odpovídá 20% přeměně ethylenu na ethan. Nejdříve vypočítáme z počátečních podmínek objem reaktoru. V soustavě je při teplotě 1000 K a při tlaku 101,325 kPa pouze 1 mol ethylenu a 1 mol vodíku, a tak platí

$$V_o = 2 \frac{8,314 \cdot 1000}{101325} = 0,164106 \text{ m}^3 = 164,106 \text{ dm}^3.$$

Při 20% přeměně je $x = 0,2$ mol a směs, obsahující 0,8 mol C_2H_4 + 0,8 mol H_2 + 0,2 mol C_2H_6 = 1,8 mol = $\sum n_i$ má tlak

$$p = 1,8 \frac{8,314 \cdot 1000}{0,164106} = 91192 \text{ Pa}.$$

Po dosazení vypočítaných a zadaných hodnot do rovn. (4.43) získáme

$$\begin{aligned} \Delta F(T, V, x = 0,2) &= [0,8 \cdot (38539 - 8,314 \cdot 1000) + 0,8(0 - 8,314 \cdot 1000) + \\ &+ 0,2(-105842 - 8,314 \cdot 1000)] - 1000 \left\{ -1,8 \cdot 8,314 \ln \frac{91192}{101325} - \right. \\ &- 8,314 \left[0,8 \ln \frac{0,8}{1,8} + 0,8 \ln \frac{0,8}{1,8} + 0,2 \ln \frac{0,2}{1,8} \right] + \\ &+ 0,8 \cdot 301,7 + 0,8 \cdot 166,2 + 0,2 \cdot 332,4 \} = \\ &= -5302,4 - 1000[1,578 - (-14,44) + 440,8] \doteq -462120 \text{ J} \end{aligned}$$

Výsledky pro další stupně přeměny jsou obsaženy v tab.4.6.

Tabulka 4.6: Helmholtzova a Gibbsova energie reakčních směsí

x	p/kPa	$\Delta F(T, V_o)/\text{J}$	$\Delta G(T, p_o)/\text{J}$
0	101,325	-457515	- 440887
0,2	91,192	-462120	- 445578
0,3	86,126	-463110	- 446680
0,4	81,060	-463580	-447309
0,5	75,994	-463561	-447502
0,6	70,928	-463043	-447249
0,8	60,795	-460195	-445121
1,0	50,662	-452319	-438242

b) Gibbsova energie je kritériem rovnováhy takových dějů, které probíhají za konstantní teploty a při konstantním tlaku. Těmto podmínkám odpovídá typické uspořádání chemických experimentů.

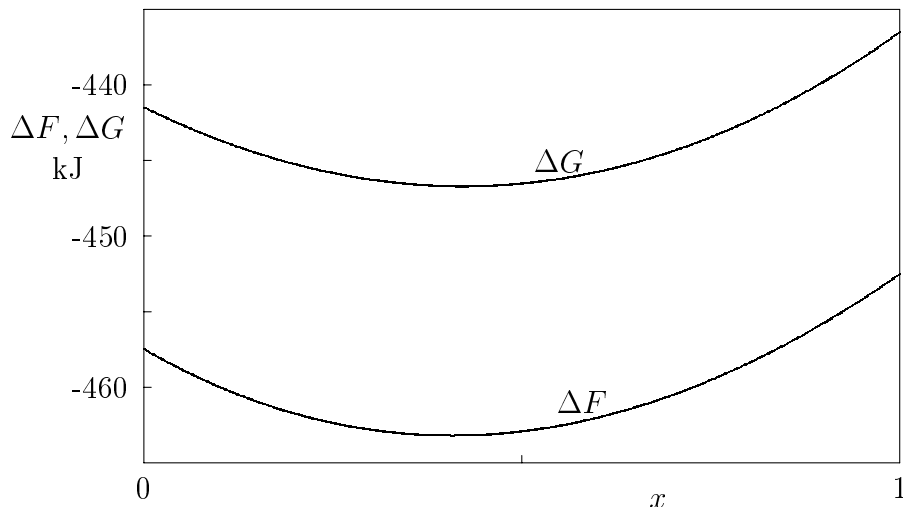
Hydrogenace ethylenu podle druhé alternativy probíhá v reaktoru temperovaném na teplotu 1000 K, v němž je udržován konstantní tlak 101,325 kPa.

Změnu Gibbsovy energie směsi, jejíž složení odpovídá zvolenému stupni přeměny, lze vypočítat z rovnice

$$\begin{aligned} \Delta G_{smsi} &= \Delta H_{smsi} - T_o \Delta S_{smsi} = \\ &= \sum_i n_i (\Delta H_{sl}^o)_i - T_o \left[-R \sum_i n_i \ln x_i + \sum_i n_i (S_m^o)_i \right]. \end{aligned} \quad (4.45)$$

Pro $x = 0,2$ je

$$\begin{aligned} \Delta G_{smsi} &= (\Delta G(T, p, x = 0,2) = 0,8 \cdot 38539 + 0 + 0,2(-105842) - \\ &- 1000 \left\{ -8,314 \left[0,8 \ln \frac{0,8}{1,8} + 0,8 \ln \frac{0,8}{1,8} + 0,2 \ln \frac{0,2}{1,8} \right] + \right. \\ &+ 0,8 \cdot 301,7 + 0,8 \cdot 166,2 + 0,2 \cdot 332,4 \left. \right\} = \\ &= 9662,8 - 1000[-8,314(-1,73692) + 440,8] = -445578 \text{ J}. \end{aligned}$$



Obrázek 4.4: Závislost Helmholtzovy a Gibbsovy energie na stupni přeměny

Výsledné hodnoty ΔG_{smsi} pro jiné stupně přeměny jsou obsaženy v tab.4.6. Z diagramu na obr.4.4 sestaveného na základě tabelovaných hodnot Helmholtzovy a Gibbsovy energie je zřejmé, že závislosti těchto veličin na stupni přeměny se zřetelně liší. Rovnovážné složení reakční směsi v autoklávu je určeno stupněm přeměny 45%, zatímco u reakce uskutečněné za konstantního tlaku je rovnovážný stupeň přeměny přibližně 49%. Tento výsledek velmi dobře odpovídá literárním údajům. A.V. Frost uvádí pro 1000 K a 101,325 kPa rovnovážný stupeň přeměny 48,5% (Compt. Rend. Acad. Sci. USSR 1933, 158).

4.XXI Výpočet absolutní entropie ze III. věty termodynamiky

S použitím dále uvedených dat vypočítejte absolutní entropii síry ve stavu ideálního plynu při teplotě 1000 K a tlaku 101,325 kPa.

Síra existuje v kosočtverečné krystalické modifikaci do teploty 368,46 K, potom přechází na síru jednoklonnou. Teplo této fázové přeměny má hodnotu 0,4017 kJ/mol. Normální teplota tání jednoklonné síry je 388,36 K a molární teplo tání má hodnotu 1,717 kJ/mol. Normální teplota varu síry je 717,7 K a výparné teplo síry má při této teplotě hodnotu 57,63 kJ/mol.

Hodnoty molárních tepelných kapacit ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$):

Kosočtverečná síra v intervalu 20 až 298,15 K:

T/K	20	40	60	80	100	150	200	250	298,15
C_{pm}	2,57	6,08	8,72	10,9	12,8	16,62	19,41	21,31	22,60

Kosočtverečná síra v intervalu 298,15 až 368,46 K:

$$C_{pm} = 14,978 + 26,108 \cdot 10^{-3} T.$$

Jednoklonná síra v intervalu 368,46 až 388,36 K:

$$C_{pm} = 14,859 + 29,12 \cdot 10^{-3} T.$$

Kapalná síra v intervalu 388,36 až 717,7 K:

$$C_{pm} = 449,734 - 0,95997 T - 208,84 \frac{10^5}{T^2} + 607,10 \cdot 10^{-6} T^2.$$

Plynná síra v intervalu 717,7 až 2000 K:

$$C_{pm}^o = 17,865 + 0,585 \cdot 10^{-3} T - 1,653 \frac{10^5}{T^2}.$$

Řešení: Podle třetí věty termodynamiky je absolutní entropie krystalické síry při absolutní nule nulová. Absolutní entropie síry je tedy rovna součtu dílčích změn entropie při přechodu ze stavu (s ; $T = 0$ K; 101,325 kPa) do stavu (g ; $T = 1000$ K; 101,325 kPa).

1. Ohřev kosočtverečné síry z absolutní nuly do teploty modifikační přeměny. Změnu entropie při tomto pochodu vyjádříme jako součet tří dílčích hodnot: změny entropie v intervalu 0 až 20 K, změny entropie v intervalu 20 až 298,15 K a změny entropie při ohřevu od 298,15 K do bodu zvratu.

Pro interval 0 až 20 K využijeme Debyeova vztahu

$$C_{pm} = aT^3. \quad (4.46)$$

Konstantu a vypočítáme porovnáním této rovnice s hodnotou molární tepelné kapacity při teplotě 20 K:

$$a = \frac{C_{pm}}{T^3} = \frac{2,57}{20^3} = 3,2125 \cdot 10^{-4} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-4}.$$

Pro změnu entropie získáme hodnotu

$$\Delta S_{0 \rightarrow 20} = \int_0^{20} \frac{C_{pm}}{T} dT = \int_0^{20} 3,2125 \cdot 10^{-4} T^2 dT = 0,8567 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Hodnotu změny entropie při ohřevu z teploty 20 K na teplotu 298,15 K vypočítáme z tabulovaných hodnot molární tepelné kapacity numerickou integrací. Zvolíme lichoběžníkové pravidlo - viz př.4.IV.

Hodnota změny entropie je dána

$$\begin{aligned} \Delta S_{20 \rightarrow 298,15} &= \left\{ \frac{20}{2} \left[\frac{2,57}{20} + 2 \left(\frac{6,08}{40} + \frac{8,72}{60} + \frac{10,9}{80} \right) + \frac{12,8}{100} \right] + \right. \\ &+ \frac{50}{2} \left[\frac{12,8}{100} + 2 \left(\frac{16,62}{150} + \frac{19,41}{200} \right) + \frac{21,31}{250} \right] + \\ &+ \left. \frac{298,15 - 250}{2} \left(\frac{22,60}{298,15} + \frac{21,31}{250} \right) \right\} = \\ &= 11,237 + 15,723 + 3,866 = 30,826 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}. \end{aligned}$$

Změnu entropie při ohřevu z 298,15 K na teplotu modifikační přeměny vypočítáme analytickou integrací

$$\begin{aligned} \Delta S_{298,15 \rightarrow 368,46} &= \int_{298,15}^{368,46} \frac{C_{pm}}{T} dT = \\ &= \int_{298,15}^{368,46} \left(\frac{14,978}{T} + 26,108 \cdot 10^{-3} \right) dT = 5,018 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}. \end{aligned}$$

2. Přeměna kosočtverečné síry na jednoklonnou. Jde o izotermicko-izobarickou fázovou přeměnu. Pro změnu entropie proto platí (molární teplo modifikační přeměny dosazujeme v J/mol):

$$\Delta S_{kos. \rightarrow jedn.} = \frac{0,4017 \cdot 10^3}{368,46} = 1,090 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \text{ .}$$

3. Ohřev jednoklonné síry k teplotě tání. Změnu entropie vypočítáme analogicky jako u síry kosočtverečné:

$$\begin{aligned} \Delta S_{368,46 \rightarrow 388,36} &= \int_{368,46}^{388,36} \frac{C_{pm}}{T} dT = \\ &= \int_{368,46}^{388,36} \left(\frac{14,859}{T} + 29,12 \cdot 10^{-3} \right) dT = 1,361 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \text{ .} \end{aligned}$$

4. Tání síry. Pro tuto další fázovou přeměnu opět platí vztah

$$\Delta S_{tání} = \frac{\Delta H_{tání}}{T_{ntt}} = \frac{1,717 \cdot 10^3}{388,36} = 4,421 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \text{ .}$$

5. Ohřev kapalně síry na normální teplotu varu. Změnu entropie při tomto ohřevu vypočítáme integrací

$$\begin{aligned} \Delta S_{388,36 \rightarrow 717,7} &= \int_{388,36}^{717,7} \frac{C_{pm}}{T} dT = \\ &= \int_{388,36}^{717,7} \left(\frac{449,734}{T} - 0,95997 - \frac{208,84 \cdot 10^5}{T^3} + \right. \\ &\quad \left. + 607,1 \cdot 10^{-6} T \right) dT = 21,653 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \text{ .} \end{aligned}$$

6. Vypaření kapalně síry při normální teplotě varu.

$$\Delta S_{vp} = \frac{\Delta H_{vp}}{T_{ntv}} = \frac{57,63 \cdot 10^3}{717,7} = 80,298 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \text{ .}$$

7. Ohřev plynné síry na teplotu 1000 K.

$$\begin{aligned} \Delta S_{717,7 \rightarrow 1000} &= \int_{717,7}^{1000} \frac{C_{pm}^o}{T} dT = \\ &= \int_{717,7}^{1000} \left(\frac{17,865}{T} + 0,585 \cdot 10^{-3} - \frac{1,653 \cdot 10^5}{T^3} \right) dT = \\ &= 6,013 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \text{ .} \end{aligned}$$

Celková změna entropie, která je dána součtem všech dílčích změn, zároveň představuje hodnotu absolutní entropie síry při daných podmínkách

$$S^o(g; 1000 \text{ K}; 101,325 \text{ kPa}) = 0,8567 + \dots = 151,537 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \text{ .}$$

Tento způsob výpočtu absolutní entropie látek ve stavu ideálního plynu je značně pracný; vyžaduje značné množství thermochemických údajů, které mohou mít někdy dosti rozdílnou kvalitu. Alternativní způsob výpočtu, vycházející z údajů o struktuře molekuly, je mimo rámec tohoto kurzu.

4.XXII Výpočet $\Delta U, \Delta H, \Delta S$ a f pomocí van der Waalsovy rovnice

Vypočítejte změnu vnitřní energie, entalpie a entropie, která doprovází převedení jednoho molu ethanu ze stavu 1 ($T_1 = 273,15$ K, $V_1 = 22,414$ dm³/mol) do stavu 2 ($T_2 = 323,15$ K, $V_2 = 200$ cm³/mol). Vypočítejte rovněž fugacitu a fugacitní koeficient ethanu v konečném stavu. Při výpočtu předpokládejte platnost van der Waalsovy rovnice a použijte tato data:

$$C_{vm}^o = (6,078 + 144,12 \cdot 10^{-3} T - 36,85 \cdot 10^{-6} T^2) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad ,$$

$$T_c = 305,4 \text{ K}, \quad p_c = 4,88 \text{ MPa}.$$

Pro srovnání proveďte výpočet i na základě stavové rovnice ideálního plynu.

Řešení: Nejdříve určíme konstanty van der Waalsovy rovnice podle vztahů:

$$a = \frac{27 \mathbf{R}^2 T_c^2}{64 p_c} = \frac{27 (8,314 \cdot 305,4)^2}{64 \cdot 4,88 \cdot 10^6} = 0,5572 \text{ m}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{Pa} \quad ,$$

$$b = \frac{1 \mathbf{R} T_c}{8 p_c} = \frac{0,125 \cdot 8,314 \cdot 305,4}{4,88 \cdot 10^6} = 65,0 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \quad .$$

Pro změnu vnitřní energie systému v závislosti na teplotě a objemu platí vztah

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V=V_1} dT + \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T=T_2} dV, \quad (4.47)$$

který lze přetřansformovat a zapsat ve tvaru

$$\begin{aligned} \Delta U &= U(T_2, V_2) - U(T_1, V_1) = \int_{T_1}^{T_2} n C_{vm}^o dT + \\ &+ \int_{\infty}^{V_2} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T=T_2} dV - \int_{V_1}^{\infty} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T=T_1} dV. \end{aligned} \quad (4.48)$$

Při aplikaci tohoto vztahu na van der Waalsovu rovnici získáme

$$([\partial U / \partial V]_T = T(\partial p / \partial T)_V - p = an^2 / V^2)$$

$$\Delta U = U(T_2, V_2) - U(T_1, V_1) = \int_{T_1}^{T_2} n C_{vm}^o dT + \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T=T_2} dV = \quad (4.49)$$

$$= \int_{T_1}^{T_2} n C_{vm}^o dT - an^2 \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) = \quad (4.50)$$

$$\begin{aligned} &= (6,078)(323,15 - 273,15) + \frac{144,12 \cdot 10^{-3}}{2} (323,15^2 - 273,15^2) - \\ &- \frac{36,85 \cdot 10^{-6}}{3} (323,15^3 - 273,15^3) - 0,5572 \left(\frac{1}{200} - \frac{1}{22414} \right) \cdot 10^6 = \\ &= 303,9 + 2148,5 - 164,2 - 2761,1 = -472,9 \text{ J}. \end{aligned}$$

Pro změnu entalpie plyne z definiční rovnice

$$\begin{aligned} \Delta H &= H(T_2, V_2) - H(T_1, V_1) = \Delta U + p_2 V_2 - p_1 V_1 = \\ &= \int_{T_1}^{T_2} n C_{vm}^o dT + \frac{n \mathbf{R} T_2 V_2}{V_2 - nb} - \frac{n \mathbf{R} T_1 V_1}{V_1 - nb} - 2an^2 \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) = \quad (4.51) \\ &= 303,9 + 2148,5 - 164,2 + 3980,2 - 2277,6 - 5522,2 = -1531,4 \text{ J}. \end{aligned}$$

Stanovení změny entropie s teplotou a objemem v případě reálného plynu, jehož stavové chování odpovídá van der Waalsově rovnici, lze provést podobným postupem jako u vnitřní energie

$$\begin{aligned}
 \Delta S &= \int_{T_1}^{T_2} n \frac{C_{vm}^o}{T} dT + \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T=T_2} dV \\
 &= \int_{T_1}^{T_2} n \frac{C_{vm}^o}{T} dT + nR \ln \frac{V_2 - nb}{V_1 - nb} = \\
 &= 6,078 \ln \frac{323,15}{273,15} + 144,12 \cdot 10^{-3} (323,15 - 273,15) - \\
 &\quad - \frac{36,85 \cdot 10^{-6}}{2} (323,15^2 - 273,15^2) + 8,314 \ln \frac{200 - 65}{22414 - 65} = \\
 &= 1,022 + 7,206 - 0,549 - 42,478 = -34,799 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} .
 \end{aligned} \tag{4.52}$$

Pro výpočet fugacity a fugacitního koeficientu potřebujeme ještě znát hodnotu tlaku, kterou určíme z van der Waalsovy rovnice

$$\begin{aligned}
 p &= \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2} = \frac{8,314 \cdot 323,15 \cdot 10^6}{200 - 65} - \frac{0,5572}{4 \cdot 10^{-8}} = \\
 &= (19,901 - 13,930) \cdot 10^6 = 5,971 \cdot 10^6 \text{ Pa}
 \end{aligned}$$

a dosadíme do rovnice

$$\ln \frac{f}{p} = \ln \left[\frac{nRT}{p(V - nb)} \right] + \frac{nb}{V - nb} - \frac{2an}{RTV} , \tag{4.53}$$

takže

$$\begin{aligned}
 \ln \frac{f}{p} &= \ln \left[\frac{8,314 \cdot 323,15}{5,971 \cdot 10^6 (200 - 65) 10^{-6}} \right] + \frac{65}{200 - 65} - \\
 &\quad - \frac{2 \cdot 0,5572}{8,314 \cdot 323,15 \cdot 200 \cdot 10^{-6}} = \\
 &= 1,20386 + 0,4815 - 2,0739 = -0,3886 , \\
 \frac{f}{p} &= 0,6780 , \\
 f &= 0,6780 \cdot 5,971 \cdot 10^6 = 4,048 \cdot 10^6 \text{ Pa} .
 \end{aligned}$$

Pokud bychom tyto výpočty provedli pro ideální plyn ($a = b = 0$), dostali bychom tyto hodnoty: $\Delta U = 2288,2 \text{ J}$, $\Delta H = 2703,9 \text{ J}$, $\Delta S = -31,556 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, $f = p = 13,43 \cdot 10^6 \text{ Pa}$.

4.XXIII Výpočet tepla a práce na základě tabelovaných hodnot objemu, entalpie a entropie anebo ze stavové rovnice

Molární hodnoty objemu (cm^3/mol), entalpie (kJ/mol) a entropie ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) ethanu jsou pro několik tlaků (MPa) a teplot (K) udány v tab.4.7. Na základě těchto údajů vypočítejte:

- Q , W , ΔH , ΔU , ΔF při vratné izotermní kompresi 1 mol ethanu při teplotě 310 K z tlaku $p_1 = 0,1 \text{ MPa}$ na tlak 5 MPa,
- Q , W , ΔH , ΔU při izobarickém ohřátí 1 mol ethanu za tlaku 0,1 MPa a 10 MPa z teploty 310 K na teplotu 400 K.
- Pro srovnání proveďte výpočet tepla a práce při vratné izotermické kompresi specifikované u prvního bodu rovněž podle van der Waalsovy rovnice.

Tabulka 4.7: Termodynamické vlastnosti ethanu (zaokrouhleno) (molární objem V_m v cm^3/mol , molární entalpie H_m v kJ/mol , molární entropie S_m v $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

$T/(\text{K})$	$p/(\text{MPa})$	0,1	1	5	10
310	V_m	25200	2370	228	86,4
	H_m	32,7	32,2	27,6	22,9
	S_m	231	211	186	169
350	V_m	28600	2740	423	137
	H_m	35,0	34,6	32,4	28,3
	S_m	239	218	200	185
400	V_m	32700	3190	558	234
	H_m	38,1	37,8	36,3	34,2
	S_m	247	227	210	201

Řešení: a) Pro zadaný izotermický děj vypočítáme změny termodynamických funkcí ΔH a ΔS přímo z tabelárních hodnot

$$\begin{aligned}\Delta H &= H_2 - H_1 = 27,6 - 32,7 = -5,1 \text{ kJ/mol}, \\ \Delta S &= S_2 - S_1 = 186 - 231 = -45 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}.\end{aligned}$$

Změnu vnitřní energie a Helmholtzovy energie určíme na základě definic entalpie a Helmholtzovy energie

$$\begin{aligned}\Delta U &= \Delta H - \Delta(pV) = \\ &= -5100 - (5 \cdot 10^6 \cdot 0,228 \cdot 10^{-3} - 0,1 \cdot 10^6 \cdot 25,2 \cdot 10^{-3}) = -3720 \text{ J/mol}, \\ \Delta F &= \Delta U - T\Delta S = -3720 - 310(-45) = 10230 \text{ J/mol}.\end{aligned}$$

Teplo a práci určíme ze vztahů :

$$\begin{aligned}Q &= T\Delta S = 310(-45) = -13950 \text{ J/mol}, \\ W &= \Delta U - Q = -3720 + 13950 = 10230 \text{ J/mol}.\end{aligned}$$

b) Podobně jako v předcházejícím případě vypočítáme ΔH , ΔV , ΔU a na jejich základě i teplo a práci:

$$\begin{aligned}p = 0,1 \text{ MPa} : \quad \Delta H &= 38,1 - 32,7 = 5,4 \text{ kJ/mol}, \\ \Delta V &= 32700 - 25200 = 7500 \text{ cm}^3/\text{mol}, \\ \Delta U &= 5400 - 100 \cdot 7,5 = 4650 \text{ J/mol}, \\ Q &= 5400 \text{ J/mol}, \\ W &= -100 \cdot 7,5 = -750 \text{ J/mol}, \\ p = 10 \text{ MPa} : \quad \Delta H &= 34,2 - 22,9 = 11,3 \text{ kJ/mol}, \\ \Delta V &= 234 - 86,4 = 147,6 \text{ cm}^3/\text{mol}, \\ \Delta U &= 11300 - 10000 \cdot 0,1476 = 9824 \text{ J/mol}, \\ Q &= 11300 \text{ J/mol}, \\ W &= -1476 \text{ J/mol}.\end{aligned}$$

c) Řešením van der Waalsovy rovnice (konstanty byly vypočteny v úloze 5.XXII) dostaneme pro $T_1=310$ K a tlak 0,1 MPa objem $V_{m1}=25620$ cm³/mol a pro $p_2 = 5$ MPa $V_{m2} = 254$ cm³/mol. Dosazením do vztahu pro změnu vnitřní energie (4.50) a pro změnu entropie (4.52) dostaneme $\Delta U = -2172$ J/mol a $\Delta S = -40,795$ J·mol⁻¹·K⁻¹. Teplo a práce budou v tomto případě rovny $Q = T\Delta S = -12646$ J/mol, $W = \Delta U - Q = 10474$ J/mol.

4.XXIV Výpočet C_v, C_p a Jouleova-Thomsonova koeficientu pro reálný plyn

Vypočítejte hodnoty C_{vm}, C_{pm} a μ_{JT} ethanu při teplotě $T = 310$ K a při objemu $V_m = 250$ cm³/mol a zjistěte jakému tlaku vypočítané hodnoty odpovídají. Předpokládejte, že ethan se řídí van der Waalsovou rovnicí. Konstanty vztahu $C_{vm}^o = f(T)$ a konstanty van der Waalsovy rovnice pro ethan jsou uvedeny v příkladu 4.XXII.

Řešení: Pro výpočet molární tepelné kapacity při konstantním objemu C_{vm} použijeme vztah

$$C_{vm} = C_{vm}^o + T \int_{V_{m1}}^{V_{m2}} \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_{T,V} dV_m. \quad (4.54)$$

V případě aplikace van der Waalsovy rovnice dostaneme

$$\begin{aligned} C_{vm} &= C_{vm}^o = \\ &= 47,21 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} . \end{aligned} \quad (4.55)$$

Tepelnou kapacitu za konstantního tlaku určíme z relace

$$C_{pm} = C_{vm} - T \frac{(\partial p / \partial T)_{V_m}^2}{(\partial p / \partial V_m)_T}. \quad (4.56)$$

Hodnoty derivací vypočítáme ze vztahů

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V &= \frac{\mathbf{R}}{V_m - b} = \frac{8,314 \cdot 10^6}{250 - 65} = 4,494 \cdot 10^4 \text{ Pa/K} , \\ \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T &= -\frac{\mathbf{RT}}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3} = \\ &= -\frac{8,314 \cdot 310 \cdot 10^{12}}{(250 - 65)^2} + \frac{2 \cdot 0,5572 \cdot 10^{18}}{250^3} = -0,3985 \cdot 10^{10} \text{ Pa/m}^3 . \end{aligned}$$

a výsledky dosadíme do rovnice (4.56), takže

$$C_{pm} = 47,21 - \frac{310(4,494)^2 \cdot 10^8}{-0,3985 \cdot 10^{10}} = 204,3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} .$$

K výpočtu Jouleova-Thomsonova koeficientu použijeme vztah

$$\mu_{JT} = -\frac{T(\partial p / \partial T)_V + V(\partial p / \partial V)_T}{C_p(\partial p / \partial V)_T}, \quad (4.57)$$

z něž po dosazení získáme hodnotu

$$\mu_{JT} = -\frac{310 \cdot 4,494 \cdot 10^4 + 250 \cdot 10^{-6}(-0,3985 \cdot 10^{10})}{204,3(-0,3985 \cdot 10^{10})} = 15,89 \cdot 10^{-6} \text{ K Pa}^{-1}.$$

Dané teplotě a objemu odpovídá tlak

$$p = \frac{310,8 \cdot 314 \cdot 10^6}{250 - 65} - \frac{0,5572}{(250 \cdot 10^{-6})^2} = 5,016 \cdot 10^6 \text{ Pa}.$$

4.XXV Výpočet inverzní teploty za nízkého tlaku

Určete inverzní teplotu ethanu za nulového tlaku a zjistěte kolikrát je vyšší než teplota kritická. Při výpočtu předpokládejte platnost van der Waalovy rovnice s konstantami $a = 0,5572 \text{ m}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{Pa}$, $b = 65 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$.

Řešení: Ze vztahu (4.57) s použitím van der Waalovy rovnice dostaneme po úpravě

$$T_i = \frac{2a}{Rb} \left(\frac{V - nb}{V} \right)^2 = \frac{2a}{Rb} \left(\frac{V_m - b}{V_m} \right)^2. \quad (4.58)$$

Pro velmi nízké tlaky, popř. pro $V \rightarrow \infty$ odtud rezultuje

$$T_{i,V=\infty} = \frac{2a}{Rb}. \quad (4.59)$$

Dosazením do posledního vztahu získáme pro ethan

$$T_{i,V=\infty} = \frac{2 \cdot 0,5572}{8,314 \cdot 65 \cdot 10^{-6}} = 2062 \text{ K}.$$

Použijeme-li ve vztahu (4.59) generalizované konstanty a, b (vyjádřené s použitím kritických veličin), získáme

$$T_{i,V=\infty} = \frac{2(27/64)R^2T_c^2/p_c}{R(1/8)RT_c/p_c} = \frac{27}{4}T_c = 6,75T_c.$$

4.XXVI Výpočet fugacity čisté látky různými metodami

Stavové chování ethanu se při 350 K až do tlaku 0,5 MPa řídí s dostatečnou přesností rovnicí

$$V_m = \frac{RT}{p} + B, \quad (4.60)$$

kde $B = -132 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Na základě této rovnice vypočítejte fugacitu ethanu za tlaku 0,5 MPa. Pro srovnání proveďte výpočet ještě podle generalizovaného diagramu fugacitních koeficientů (obr.4.6, str.141) a podle van der Waalovy stavové rovnice ($T_c = 305,4 \text{ K}$, $p_c = 4,88 \text{ MPa}$).

Řešení: Dosazením do vztahu

$$\ln \frac{f}{p} = \frac{1}{RT} \int_0^p \left[V_m - \frac{RT}{p} \right] dp \quad (4.61)$$

dostaneme v případě stavové rovnice (4.60)

$$\begin{aligned} \ln \frac{f}{p} &= \frac{Bp}{RT} = \\ &= -\frac{132 \cdot 0,5}{8,314 \cdot 350} = -0,02268, \quad \frac{f}{p} = 0,9776, \\ f &= 0,5 \cdot 0,9776 = 0,4888 \text{ MPa}. \end{aligned} \quad (4.62)$$

K výpočtu fugacity ethanu podle generalizovaného diagramu fugacitních koeficientů je třeba znát redukovanou teplotu a redukovaný tlak

$$T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{350}{305,4} = 1,146 \doteq 1,15, \quad p_r = \frac{p}{p_c} = \frac{500}{4880} = 0,102 \doteq 0,10.$$

Pro $T_r = 1,15$ a $p_r = 0,10$ odečteme z diagramu fugacitních koeficientů na obr.4.6 hodnotu $\varphi = f/p = 0,97$ a z ní vypočteme $f = 0,97 \cdot 0,5 = 0,485$ MPa.

Při výpočtu fugacity podle van der Waalovy rovnice je nutno nejdříve vypočítat konstanty této rovnice. Pro ethan byly tyto konstanty vypočítány v příkladu 4.XXII ($a = 0,5572 \text{ m}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{Pa}$, $b = 65 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{mol}^{-1}$). Kromě toho musíme před použitím vztahu

$$\ln \frac{f}{p} = \ln \frac{RT}{p(V_m - b)} + \frac{b}{V_m - b} - \frac{2a}{RTV_m}, \quad (4.63)$$

který plyne z van der Waalovy rovnice, nejdříve určit příslušný molární objem. V daném případě má hodnotu $V_m = 5691 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{mol}^{-1}$.

Dosažením do rovn. (4.63) získáme

$$\begin{aligned} \ln \frac{f}{p} &= \ln \frac{8,314 \cdot 350}{0,5(5691 - 65)} + \frac{65}{5691 - 65} - \frac{2 \cdot 0,5572}{8,314 \cdot 350 \cdot 5691 \cdot 10^{-6}} = \\ &= -0,02187, \\ \frac{f}{p} &= 0,9784 \quad \text{a} \quad f = 0,5 \cdot 0,9784 = 0,4892 \text{ MPa}. \end{aligned}$$

4.XXVII Fugacita látky a její vztah ke stabilitě fází

Při určité teplotě platí pro fugacitu dané látky v plynném a kapalném stavu tyto vztahy (fugacita a tlak jsou vyjádřeny v kPa):

$$\ln f^{(g)} = \ln p - 2,8 \cdot 10^{-4} p, \quad (4.64)$$

$$\ln f^{(\ell)} = 5,480 + 4 \cdot 10^{-5} p. \quad (4.65)$$

Určete, v jaké fázi se bude nacházet tato látka při tlaku $p_1 = 50$ kPa a při tlaku $p_2 = 1000$ kPa. Určete rovněž tlak, při němž bude kapalná fáze v rovnováze s plynnou fází.

Řešení: Fugacita je za konstantní teploty a tlaku mírou stability látky. Za dané hodnoty tlaku a teploty bude stabilní ta fáze, která má menší hodnotu fugacity (tj. také nižší hodnotu Gibbsovy energie). Pro tlak $p_1 = 50$ kPa dostaneme ze vztahu (4.64) a (4.65) tyto hodnoty:

$$\begin{aligned} \ln f^{(g)} &= \ln 50 - 2,8 \cdot 10^{-4} \cdot 50 = 3,898 \\ f^{(g)} &= 49,3 \text{ kPa} \\ \ln f^{(\ell)} &= 5,480 + 4 \cdot 10^{-5} \cdot 50 = 5,482 \\ f^{(\ell)} &= 240,32 \text{ kPa} \end{aligned}$$

Je zřejmé, že při tlaku $p_1 = 50$ kPa bude stabilní plynná fáze. Tlaku $p_1 = 1000$ kPa odpovídají hodnoty $f^{(g)} = 755,8$ kPa a $f^{(\ell)} = 249,6$ kPa; za těchto podmínek je tedy naopak stabilní fáze kapalná. V rovnováze musí platit

$$\ln f^{(g)} = \ln f^{(\ell)} \quad (4.66)$$

popř.

$$\ln p^\ominus - 2,8 \cdot 10^{-4} p^\ominus = 5,480 + 4 \cdot 10^{-5} p^\ominus$$

Řešením poslední rovnice dostaneme rovnovážný tlak $p^\ominus = 242,3$ kPa (rovnovážný tlak v systému s koexistující kapalnou a parní fází se označuje jako tlak nasycených par látky).

4.XXVIII Výpočet objemu nasycené kapaliny, objemu nasycené páry a tlaku nasycených par v jednosložkovém systému ze stavové rovnice

Navrhnete postup umožňující výpočet objemu nasycené páry, nasycené kapaliny a tlaku nasycených par v systému, který se řídí van der Waalovou rovnicí. Metodiku aplikujte na hypotetickou látku o teplotě 300 K (podkritická oblast) Předpokládejte, že konstanty van der Waalovy rovnice mají hodnoty $a = 1 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$, $b = 50 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$.

Řešení: Na obr.4.5a je silnou čarou v diagramu $p - V$ zakreslena podkritická izoterma reálného plynu. Část A-B [$V \in (b, V_m^{(\ell)})$] odpovídá kapalně fázi, část F-G [$V \in (V_m^{(g)}, \infty)$] odpovídá fázi plynné. Tlak, při němž jsou obě fáze v rovnováze, se označuje jako rovnovážný nebo častěji jako tlak nasycených par. Objem $V_m^{(\ell)}$, který odpovídá bodu B, a objem $V_m^{(g)}$ odpovídající bodu F se označují jako objemy nasycené kapaliny a nasycené páry. Zaujímá-li systém objem $V_m \in (V_m^{(\ell)}, V_m^{(g)})$, potom je v systému n_1 mol uvažované látky v kapalně fázi a zbytek $1 - n_1$ ve fázi plynné. Přitom platí

$$V_m = V_m^{(\ell)} n^{(\ell)} + (1 - n^{(\ell)}) V_m^{(g)} \quad (4.67)$$

Tlak v systému bez ohledu na relativní látkové množství kapalně fáze $n^{(\ell)}$ zůstává konstantní a je roven tlaku nasycených par p^\ominus .

Stavová rovnice pro reálný plyn tento "schodovitý" průběh, který má v bodech B a F nespojitě derivace, aproximuje křivkou ABCDEFG. Na této křivce odpovídá část AB kapalině za vyššího tlaku. Část BC odpovídá kapalině v metastabilním stavu (přehřátá kapalina), která je za určitých okolností experimentálně dostupná, ale není stabilní. Část křivky FG odpovídá plynu za nižšího tlaku, než je tlak nasycených par p^\ominus . Za tlaku $p > p^\ominus$ odpovídá část křivky EF přesycené (metastabilní) páře. Oblast CDE, kdy tlak s rostoucím objemem stoupá, je hypotetická. Takové chování je v rozporu s II.větou termodynamiky a u žádné reálné látky zjištěno nebylo.

Známe-li konstanty stavové rovnice, můžeme při zvolené teplotě vypočítat hodnoty $V_m^{(\ell)}$ a $V_m^{(g)}$ na základě rovnovážných podmínek, které vyžadují rovnost tlaku a fugacity v obou fázích, tj.

$$\begin{aligned} p(T, V_m^{(\ell)}) &= p(T, V_m^{(g)}) \\ f(T, V_m^{(\ell)}) &= f(T, V_m^{(g)}) \end{aligned} \quad (4.68)$$

V případě van der Waalovy rovnice platí pro tlak a fugacitu vztahy

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad (4.69)$$

$$f = \frac{RT}{V_m - b} \exp\left(\frac{b}{V_m - b} - \frac{2a}{RTV_m}\right) \quad (4.70)$$

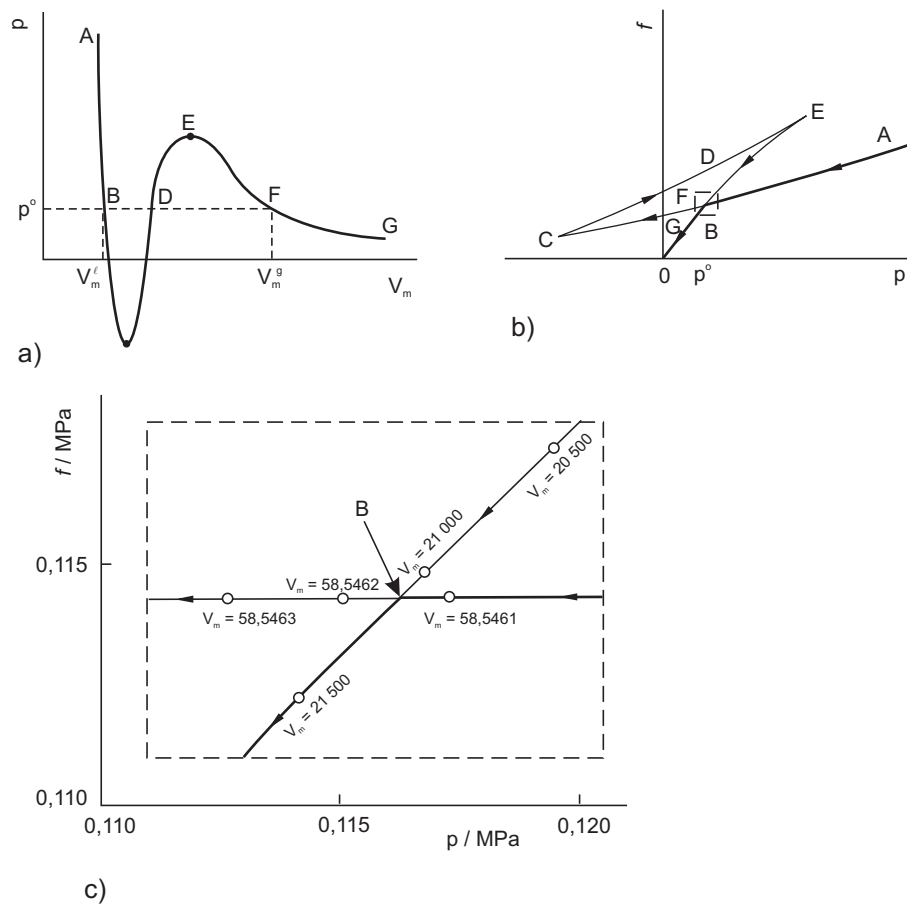
Spojením výrazů (4.68), (4.69) a (4.70) získáme soustavu dvou rovnic, z nichž můžeme pro zvolenou teplotu vypočítat $V_m^{(g)}, V_m^{(\ell)}$ a dosazením do (4.69) i tlak nasycených par.

Tabulka 4.8: Vypočtené hodnoty tlaku (MPa) a fugacity (MPa) v závislosti na objemu (cm^3/mol)

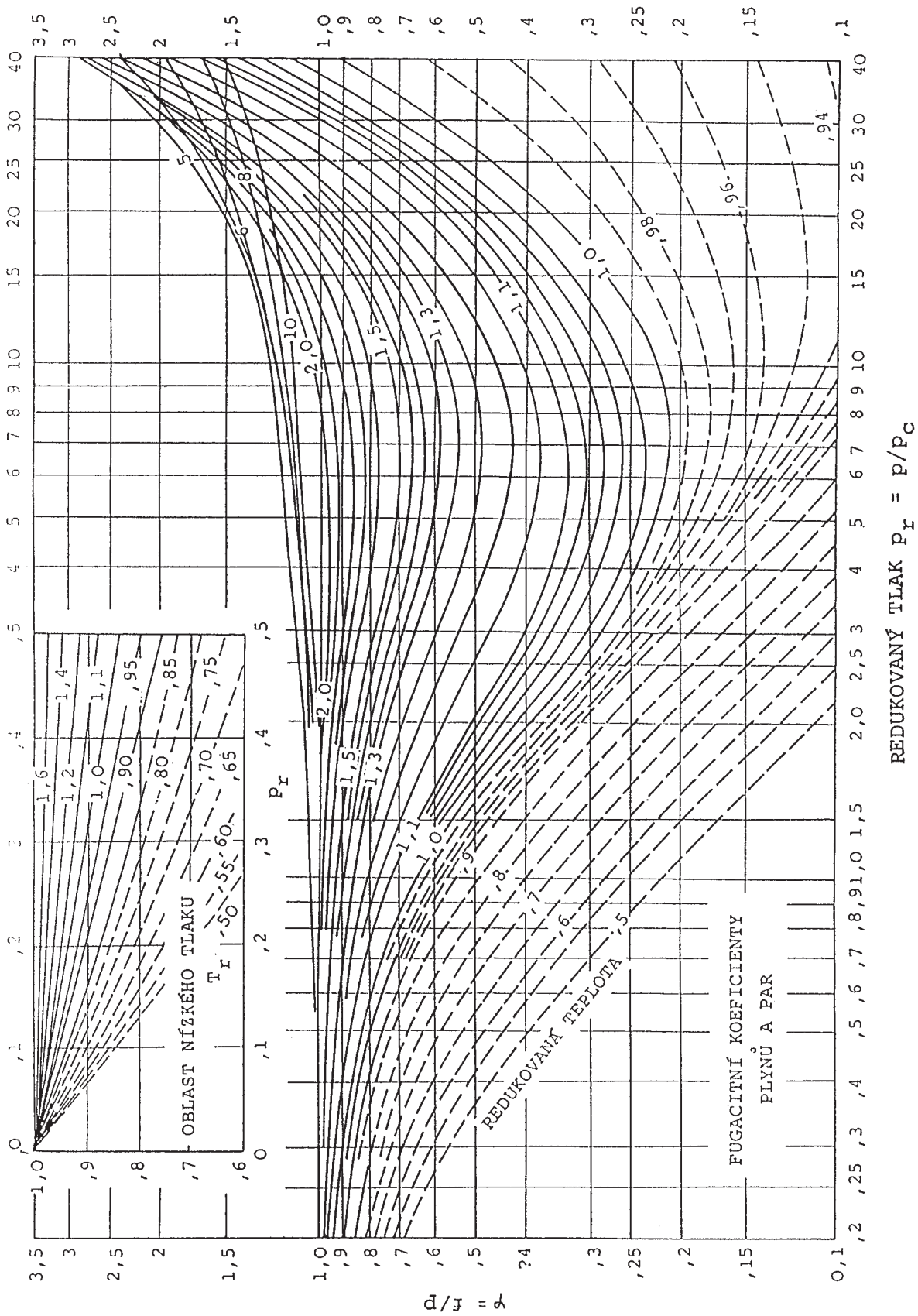
V_m	p	f	V_m	p	f
55	168,30	5,122	400	0,8765	1,107
58,51	0,9955	0,1167	1000	1,625	1,241
58,5461	0,1175	0,114312	5000	0,4639	0,4335
58,5462	0,1151	0,114305	10000	0,2407	0,2325
58,5463	0,1127	0,114299	20000	0,1225	0,1204
58,57	-0,4584	0,1128	20500	0,11959	0,11757
60	-28,35	0,0581	21000	0,11679	0,11487
80	-73,1	0,0195	21500	0,11412	0,11229
100	-50,4	0,0446	30000	0,0817	0,0812
200	-8,37	0,4211			

Soustava rovnic (4.68) není jednoduchá a její řešení lze nalézt pouze numericky. Řešení této soustavy lze však zjednodušit, a to tak, že pro řadu objemů nejdříve vypočítáme [dosazením do (4.69) a (4.70)] příslušné tlaky a fugacity. Vyneseme-li do grafu $f(V_m)$ proti $p(V_m)$, získáme závislost, která je schematicky zobrazena na obr.4.5b. Šipka na křivce naznačuje směr zvětšujícího se objemu. Větev ABC odpovídá kapalině (část BC kapalině metastabilní). Větev EFO odpovídá páře (část EF metastabilní páře). V průsečíku $B = F$ má pára i kapalina stejné hodnoty tlaku i fugacity a příslušné objemy na větvi páry a kapaliny odpovídají příslušným objemům nasycené kapaliny $V_m^{(\ell)}$ a nasycené páry $V_m^{(g)}$. V tab.4.8 je uvedena část vypočítaných hodnot tlaku a fugacity, určených podle van der Waalsovy rovnice pro uvažovaný plyn při teplotě 300 K.

Na obr.4.5c je zakresleno okolí průsečíku $B = F$ s připsanými hodnotami molárního objemu (v cm^3/mol) na obou větvích. Z tohoto grafu je možno odečíst hodnoty $V_m^{(\ell)} = 58,54615 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $V_m^{(g)} = 21100 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $p^\circ = 0,1163 \text{ MPa}$ ($f = 0,114308 \text{ MPa}$).



Obrázek 4.5: K výpočtu tlaku nasycených par podle van der Waalovy rovnice (číselné hodnoty objemů jsou u (c) udány v cm^3/mol)



Obrázek 4.6: Generalizovaný diagram fugacitních koeficientů

Úlohy:

- Vratně pracující Carnotův tepelný stroj přijímá (v jednom cyklu) teplo Q_2 při teplotě 900 K a předává okolí teplo Q_1 při 300 K. Získané práce W je použito k pohánění dynamy. Vypočtete:
 - Práci předanou dynamu a přijaté teplo z teplejší lázně pro případ, že $Q_1 = -50$ kJ.
 - Práci předanou dynamu a práci dynamem vykonanou jakož i teplo Q_2 pro případ, kdy část předávané práce (10 %) se vlivem tření přemění na teplo při teplotě 300 K. Předpokládejte, že při tomto cyklu je celkové teplo předané chladnějším zásobníku rovno rovněž -50 kJ.
- Jaká je maximální hodnota práce, kterou lze získat z tepelného stroje, kde tepelným zásobníkem je 1 kg vody při 100°C a chladičem 2 kg ledu při 0°C . Teplo tání ledu je $6,01$ kJ/mol, specifická tepelná kapacita kapalné vody je $4,18$ J/(g·K).
- Vypočtete minimální příkon motoru potřebný k provozu tepelného čerpadla. Toto čerpadlo má za 1 s převést teplo, které se získá ochlazením 1 m³ vody z 10°C na 4°C (pro určení účinnosti počítejte se střední teplotou 7°C), do tepelného zásobníku s vodou o teplotě 50°C . Jaký příkon by muselo mít elektrické topení, které by ohřívalo vodu z teploty 10°C na 50°C přímo? $C_{pm}(\text{voda}, \ell) = 75,3$ J·mol⁻¹·K⁻¹.
- Určete teoretickou spotřebu elektrické energie domácí mrazničky, určené k udržování potravin na teplotě -20°C v místnosti o teplotě 20°C . Uvažujte následující případy, kdy do mrazničky dáme: a) 2 kg vepřového masa o teplotě 50°C , b) 2 kg vepřového masa o teplotě 20°C . Předpokládejte, že teplota v mrazničce zůstane nezměněna. $C_p(\text{vepřové maso}) = 1,62$ J/(g·K).
- Do mrazničky, která udržuje teplotu -10°C , vnikne izolací 500 kJ/hod. Mraznička se nachází v místnosti o průměrné teplotě 25°C . Kolik kWh se ušetří za měsíc (30 dnů), umístí-li se mraznička do chladné chodby s průměrnou teplotou 8°C , kde vniká izolací do mrazničky pouze 350 kJ/hod.
- Kolikrát větší spotřebu vykazuje mraznička udržující teplotu -25°C oproti chladničce, v níž je teplota nastavena na 5°C . Předpokládejte, že teplo, které pronikne do chlazeného prostoru a které musí být odvedeno, je úměrné rozdílu teplot. Teplota místnosti je 25°C .
- Pro veličinu dz byl odvozen vztah $dz = \frac{x}{x^2+y^4}dx - \frac{x^2-y^4}{y(x^2+y^4)}dy$. Je možné nalézt závislost $z = z(x,y)$?
- Uvažujte funkci $z = z(x,y) = x^2y^2$ a odvoďte vztah pro totální diferenciál dz .
- Funkce $z = z(x,y) = (\ln x)/y$. Odvoďte vztah pro totální diferenciál dz .
- Molární objem ideálního plynu je $V_m = \mathbf{RT}/p$. V zemské atmosféře je závislost barometrického tlaku na výšce dána hypsometrickým vzorcem

$$\ln \frac{p}{p^0} = -\frac{M g h}{\mathbf{R} T},$$

kde $p^0 = 101,325$ kPa je tlak ve výšce $h=0$ a $M=0,029$ kg/mol je molární hmotnost vzduchu a g je gravitační zrychlení. Odvoďte totální diferenciál objemu dV_m pro

případ, že $V_m = V_m(T, h)$, tj. uvažujeme molární objem vzduchu jako funkci teploty a výšky. Předpokládejte, že vzduch se chová jako ideální plyn.

11. Jeden mol ideálního plynu expandoval adiabaticky vratně ze stavu $T_1 = 300 \text{ K}$, $p_1 = 200 \text{ kPa}$ na teplotu $T_2 = 250 \text{ K}$ ($\kappa = 1,4$). Určete změnu entropie tohoto plynu.
12. Označte děje, při kterých se entropie systému v plynné fázi vždy zvyšuje: a) komprese systému obsahujícího plyn, b) nevratná adiabatická expanze, c) ohřev za konstantního objemu, d) míšení plynů, e) samovolná endotermická chemická reakce za konstantní teploty a tlaku.
13. Systém přešel ze stavu A o parametrech T_A, p_A do stavu B o parametrech T_B, p_B a to vratně a adiabaticky. Existuje jiná vratná cesta pro přechod systému ze stavu A do stavu B, při níž by změna entropie byla stejná ?
14. Při zvýšení teploty o ΔT se změní entropie o hodnotu ΔS . Posuďte následující tvrzení. Nejvíce se změní entropie při ději: a) izochorickém, b) izobarickém, c) adiabatickém; naopak nejméně se změní při ději: d) izochorickém, e) izobarickém, f) adiabatickém.
15. Posuďte, zda je možno vypočítat změnu entropie uzavřeného systému za konstantního tlaku, spojenou s přechodem ze stavu o parametrech T_1, p, V_1 do stavu o parametrech T_2, p, V_2 podle vztahů :
 - a) $\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} (C_v/T) dT + \int_{V_1}^{V_2} (\partial p / \partial T)_{T=T_2} dV$,
 - b) $\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_v d \ln T + R \ln(V_2/V_1)$,
 - c) $\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_p d \ln T + R \ln(V_2/V_1)$,
 - d) $\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_p d \ln T$?
16. Vypočítejte změnu entropie 28 g oxidu uhelnatého při izobarickém ohřevu z 0°C na 300°C . Molární tepelná kapacita CO je rovna $C_{pm} = 29,0 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
17. Pět molů oxidu uhelnatého bylo zahříváno izobaricky vratně z počátečního stavu 250°C a $101,32 \text{ kPa}$ až objem systému dosáhl trojnásobku původního objemu. Vypočítejte ΔU , ΔH , Q , W , ΔS tohoto pochodu. Oxid uhelnatý se chová jako ideální plyn. $C_{pm}^\circ = 29 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
18. Závislost C_p na teplotě při nízkých teplotách se vyjadřuje Debyeovým vztahem $C_p^\circ = aT^3$. U tuhého oxidu siřičitého byla při teplotě 15 K určena tepelná kapacita $3,768 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Určete molární entropii SO_2 při 15 K (za předpokladu platnosti Debyeova vztahu pro $T \leq 15 \text{ K}$).
19. 1 mol ideálního plynu byl převeden izobaricky ze stavu $T_1 = 300 \text{ K}$, $p_1 = 0,1 \text{ MPa}$ do stavu $T_2 = 1300 \text{ K}$, $p_2 = 0,1 \text{ MPa}$. Vypočítejte pro tento děj Q , ΔH , ΔS .
 $C_{pm}^\circ = 40 + 0,2 T \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
20. Určete změnu entropie při vratném ohřevu 1 kg bezvodého síranu draselného z 25°C na 427°C za atmosférického tlaku. Teplotní závislost molární tepelné kapacity K_2SO_4 v uvedeném intervalu teplot vyjadřuje rovnice
 $C_{pm}^\circ = 120,37 + 99,58 \cdot 10^{-3} T - 17,82 \cdot 10^5 / T^2 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
21. Vypočítejte změnu entropie 1 mol fluorovodíku při ohřevu z teploty 300 K na teplotu 500 K za stálého tlaku 101 kPa . Molární tepelnou kapacitu HF za stálého tlaku ve stavu ideálního plynu v uvažovaném rozmezí teplot udává rovnice
 $C_{pm}^\circ = 26,903 + 3,43 \cdot 10^{-3} T + 1,088 \cdot 10^5 / T^2 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

22. Určete změnu entalpie a entropie vodíku při jeho zahřátí z teploty 300 K na teplotu 1300 K za konstantního tlaku. Molární tepelná kapacita H_2 ve stavu ideálního plynu je určena vztahem $C_{pm}^o = 28,7 + 1,2 \cdot 10^{-3}T - 0,9 \cdot 10^{-6}T^2 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Výpočet proveďte pro 1 mol vodíku.
23. Americká společnost pro petrochemii uvádí entalpii látek v ideálním plynném stavu ve tvaru polynomu $H = H^o + \alpha T + \beta T^2 + \gamma T^3$. Odvoďte odpovídající vztah pro výpočet změny entropie látky za konstantního tlaku při změně teploty z T_1 na T_2 .
24. Teplotní závislost tepelné kapacity určité látky vystihuje rovnice $C_p = a + bt + ct^2$, kde t je teplota ve $^{\circ}\text{C}$. Odvoďte vztah pro výpočet změny entropie dané látky za konstantního tlaku při ohřátí z teploty t_1 na teplotu t_2 .
25. Molární entropie fluoridu hořečnatého při standardním tlaku a teplotě 300 K je $57,62 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Molární tepelná kapacita této látky (v $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) je v závislosti na teplotě (v K) dána následující tabulkou. Vypočítejte molární entropii fluoridu hořečnatého při 1000 K a standardním tlaku.

T/K	300	400	500	600	700	800	900	1000
$C_{pm}^o/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	61,67	68,46	72,61	75,30	77,15	78,53	79,60	80,47

26. Vypočítejte změnu entropie, která doprovází zahřátí 1 mol $H_2S(g)$ z teploty 50°C na teplotu 100°C za konstantního objemu (počáteční tlak je $p=101,32 \text{ kPa}$) a následující izotermní expanzi do stavu, kterému odpovídá tlak $101,32 \text{ kPa}$. U sirovodíku předpokládejte, že se chová jako ideální plyn.
Data: $C_{pm}^o = 30 + 13,8 \cdot 10^{-3}T \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
27. Z termodynamické relace $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ plyne, že:
- entropie ideálního plynu s tlakem klesá,
 - v případě, že u reálné látky platí $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p > 0$, potom entropie se s tlakem zvyšuje,
 - entropie všech reálných látek s tlakem klesá,
 - v některých případech se může i entropie látky s tlakem zvyšovat.
- Označte správnou odpověď.
28. Uzavřený systém obsahující 1 mol ideálního plynu přejde izotermně a vratně z výchozího stavu A (p_A, V_A) do konečného stavu B (p_B, V_B). Změna entropie při tomto ději je rovna: a) $\Delta S = R \ln(V_B/V_A)$, b) $\Delta S = R \ln(p_B/p_A)$, c) $\Delta S = R \ln(p_A/p_B)$, d) $\Delta S = R \ln(V_B/V_A) + R \ln(p_A/p_B)$. Kterou variantu považujete za správnou?
29. Uzavřený systém obsahující 1 mol ideálního plynu přejde izotermně z výchozího stavu A ($p_1=200 \text{ kPa}$, $V_1=10 \text{ dm}^3/\text{mol}$) do stavu B ($p_2=100 \text{ kPa}$, $V_2=20 \text{ dm}^3/\text{mol}$). Určete změnu entropie systému.
30. Jeden mol ideálního plynu expandoval izotermně z tlaku $p_1=1 \text{ MPa}$ na tlak $0,1 \text{ MPa}$ při teplotě $T=300 \text{ K}$. Vypočítejte teplo, práci a změnu entropie při tomto ději za předpokladu, že proběhl: a) vratně, b) nevratně proti vnějšímu tlaku $0,1 \text{ MPa}$.
31. Určete konečné hodnoty teploty a příslušnou změnu entropie u jednoho molu argonu, kterému bylo předáno teplo $Q=1250 \text{ J}$ za těchto podmínek: a) při konstantním tlaku, b) za konstantní teploty, c) za konstantního objemu.

Výchozí stav je $T=300\text{ K}$, $p=100\text{ kPa}$. Argon se chová jako ideální plyn. Jeho molární tepelná kapacita je $C_{pm}^o = 20,8\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

32. Vypočtete změnu entropie jednoho molu čistého plynu při izotermní expanzi za teploty 300 K z objemu 200 cm^3 na objem 15 dm^3 . Předpokládejte platnost stavové rovnice: a) ideálního plynu, b) van der Waalsovy ($a = 0,55\cdot 10^6\text{ MPa}\cdot\text{cm}^6\cdot\text{mol}^{-2}$, $b = 64\text{ cm}^3/\text{mol}$).
33. Určete změnu entropie, která odpovídá izotermní kompresi 1 mol CO_2 při teplotě 298 K z objemu $0,1\text{ m}^3$ na objem tisíckrát menší: a) pro ideální plyn, b) pro plyn řídicí se van der Waalsovou rovnicí (konstanta $b = 4,267\cdot 10^{-5}\text{ m}^3/\text{mol}$).
34. Vypočtete změnu molární entropie u butanu, spojenou se zvýšením tlaku ze 100 na 200 kPa při teplotě 25°C . Předpokládejte, že stavové chování butanu popisuje stavová rovnice $V_m = \mathbf{RT}/p + B$, kde $B = [9\mathbf{RT}_c/(128 p_c)] [1 - 6 (T_c/T)^2]$. Kritické veličiny butanu jsou uvedeny v tab. VIII. Výsledek porovnejte s hodnotou, která plyne ze stavové rovnice ideálního plynu.
35. O jakou hodnotu se zvýší molární entropie methanolu při poklesu tlaku z 300 kPa na 100 kPa za teploty 400 K . Při výpočtu předpokládejte, že stavové chování methanolu popisuje rovnice $V_m = \mathbf{RT}/p + B$, kde $B/(\text{cm}^3/\text{mol}) = 14 - 3,958 \exp(1840/T)$. Výsledek porovnejte s hodnotou, která plyne ze stavové rovnice ideálního plynu.
36. Vypočtete změnu entropie pro 1 mol kapalného tetrachlormethanu při zvýšení tlaku z $0,1\text{ MPa}$ na tlak 1 MPa . Získanou hodnotu porovnejte s údajem, který bychom získali u ideálního plynu. Data: $\rho(20^\circ\text{C}) = 1,5938\text{ g}/\text{cm}^3$, $\alpha_p = \left(\frac{\partial \ln V_m}{\partial T}\right)_p = 1,219\cdot 10^{-3}\text{ K}^{-1}$, $M = 153,8\text{ g}/\text{mol}$. Při výpočtu předpokládejte, že $(\partial V_m/\partial T)_p$ nezávisí na tlaku.
37. Pro kapalný ethanol za standardního tlaku $p^o=101,32\text{ kPa}$ platí $\alpha_p = (\partial \ln V_m/\partial T)_p = 1,0414\cdot 10^{-3} + 1,5672\cdot 10^{-6}t + 5,148\cdot 10^{-8}t^2$, kde t je teplota v $^\circ\text{C}$, α_p v K^{-1} , $\rho(25^\circ\text{C}) = 0,78506\text{ g}/\text{cm}^3$ a $M = 46,02\text{ g}/\text{mol}$. Na základě těchto dat vypočtete změnu entropie, která je spojena s kompresí 1 mol kapalného ethanolu z tlaku $7,8\text{ kPa}$ na tlak $101,32\text{ kPa}$ při teplotě 25°C . Předpokládejte, že $(\partial V_m/\partial T)_p$ nezávisí na tlaku.
38. Jeden mol ideálního plynu ($C_{vm}^o = 25,10\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) expandoval adiabaticky z 340 K a 500 kPa na dvojnásobek původního objemu. Vypočtete konečnou teplotu, vykonanou práci a ΔU , ΔH , ΔS pro: a) vratnou expanzi, b) nevratnou expanzi proti stálému tlaku 100 kPa , c) nevratnou expanzi proti nulovému tlaku.
39. Můžeme změnu entropie počítat podle vztahu $\Delta S = Q/T$: a) při fázových přeměnách, b) při vratném ohřívání látky, c) u chemických reakcí, d) při vypařování kapalin za normální teploty varu, e) při vratných dějích za konstantní teploty?
40. 1 mol kapalně vody se nachází v zařízení opatřeném pístem a umístěném v termostatu, který udržuje teplotu 100°C . Na základě následujících dat vypočtete Q , W , ΔU , ΔH , ΔS , jestliže bylo vratně vypařeno $0,5\text{ mol}$ vody. Data: $\Delta H_{vyp}(100^\circ\text{C}) = 41\text{ kJ}/\text{mol}$, $V_m^{(l)} = 18,8\text{ cm}^3/\text{mol}$, $p^o = 101,32\text{ kPa}$. Pára se chová podle stavové rovnice ideálního plynu.

41. Vypočítejte změnu entropie při přechodu 1 mol ledu o teplotě 0°C na vodu o teplotě 20°C . Teplo tání ledu je $6,008 \text{ kJ/mol}$, molární tepelná kapacita kapalné vody je $75,3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
42. Entropie kapalné vody při 25°C je za normálního tlaku $69,91 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Pomocí následujících dat vypočtěte molární entropii:
 a) $\text{H}_2\text{O}(s)$ při teplotě -50°C ,
 b) vodní páry při teplotě 150°C a tlaku $101,32 \text{ kPa}$,
 c) nasycené vodní páry při teplotě 120°C .
 Data: $C_{pm}(\text{H}_2\text{O})/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$: (ℓ) = $75,30$, (s) = $37,84$, (g) = $34,34$;
 $\Delta H_{\text{tání}}(273,15 \text{ K}) = 6010 \text{ J/mol}$, $\Delta H_{\text{vyp}}(373,15 \text{ K}) = 40650 \text{ J/mol}$, tlak nasycených par při 120°C je $197,3 \text{ kPa}$. U vodní páry předpokládejte platnost stavové rovnice ideálního plynu.
43. Molární objem kapalné vody při 100°C a tlaku $101,32 \text{ kPa}$ je $18,8 \text{ cm}^3/\text{mol}$, molární objem vodní páry za těchto podmínek je $30,2 \text{ dm}^3/\text{mol}$. Výparné teplo vody při 100°C je 41 kJ/mol . Vypočtěte, jaká změna vnitřní energie, entalpie a entropie doprovází izotermní (100°C) vratnou přeměnu jednoho molu kapalné vody o tlaku $101,325 \text{ kPa}$ na vodní páru o tlaku 50 kPa . Určete rovněž teplo a práci. O páře předpokládejte, že se chová jako ideální plyn.
44. Změnu entropie vody při přechodu z kapalného stavu o teplotě 25°C a $p=101,32 \text{ kPa}$ do plynného stavu o teplotě $T_{ntv}=373,15 \text{ K}$, $p=101,32 \text{ kPa}$ můžeme počítat dvojím způsobem: a) ohřejeme kapalnou vodu na teplotu 100°C a při této teplotě ji vypaříme, b) u kapalné vody snížíme při teplotě 25°C tlak až na hodnotu tlaku nasycených par ($3,16 \text{ kPa}$), vodu vratně vypaříme, ohřejeme páru za konstantního tlaku na 100°C a nakonec ji stlačíme na tlak $101,32 \text{ kPa}$. Použijte připojená data a zjistěte, zda získáte stejné hodnoty. Vysvětlete případný rozdíl. Vliv tlaku na entropii kapalné vody zanedbejte.
 Data: $\Delta H_{\text{vyp}}(25^{\circ}\text{C}) = 44 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_{\text{vyp}}(100^{\circ}\text{C}) = 40,6 \text{ kJ/mol}$,
 $C_{pm}(\ell) = 75,3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $C_{pm}(g) = 33,9 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
45. Vypočtěte molární entropii plynného benzenu ve stavu ideálního plynu při 25°C a standardním tlaku $101,32 \text{ kPa}$. Kapalný benzen má za těchto podmínek molární entropii $175,65 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, výparné teplo za tlaku nasycených par při 25°C ($12,7 \text{ kPa}$) je 33050 J/mol . Při výpočtu zanedbejte vliv tlaku na entropii kapalného benzenu.
46. Vypočtěte změnu entropie a entalpie pro následující děj
 $\text{H}_2\text{O}(\ell, t = 100^{\circ}\text{C}, p = 90 \text{ kPa}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(g, t = 100^{\circ}\text{C}, p = 90 \text{ kPa})$.
 Předpokládejte, že objem kapalné vody nezávisí (aproximace) na teplotě a tlaku a že pro parní fázi platí stavová rovnice ideálního plynu.
 $\Delta H_{\text{vyp}}(100^{\circ}\text{C}, p = 101,325 \text{ kPa}) = 40,66 \text{ kJ/mol}$.
47. Vypočtěte změnu entropie, která doprovází přeměnu 1 mol kapalné vody při -5°C na 1 mol ledu při téže teplotě. Data: $\Delta H_{\text{tání}} = 6008 \text{ J/mol}$, $C_{pm}(\ell) = 75,3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $C_{pm}(s) = 37,7 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
48. Jeden mol NH_3 je převeden z kapalného stavu ($T = T_{nbv}=240 \text{ K}$, $p=101 \text{ kPa}$) do plynného o parametrech $T=473 \text{ K}$ a $p=202 \text{ kPa}$. Určete příslušnou změnu entropie. Data: $C_{pm}^{(g)} = 33,6 + 2,9\cdot 10^{-3}T \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $\Delta H_{\text{vyp}}(240 \text{ K}) = 23,25 \text{ kJ/mol}$. Páry NH_3 se chovají ideálně.

49. Při směšování dvou ideálních plynů (1 mol A a 1 mol B) za konstantní teploty a tlaku se zvyšuje entropie systému i tehdy, je-li toto směšování realizováno adiabaticky ($Q=0$). Vysvětlete a vypočtěte tuto změnu!
50. Vypočtěte směšovací entropii, která doprovází smísení: a) 0,4 mol dusíku a 0,6 mol vodíku při 300 K, b) x mol dusíku a 1 mol vodíku, kde x limituje k nule, $T=300$ K.
51. Vypočtěte molární entropii systému, který obsahuje 0,2 mol kyslíku a 0,8 mol dusíku při teplotě 25°C a při tlacích: a) 101,32 kPa, b) 200 kPa.
Absolutní entropie čistých látek při 25°C a tlaku 101,325 kPa jsou:
 $S_{O_2} = 205,029 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $S_{N_2} = 191,481 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
52. Z následujících údajů vypočtěte entropii 1 mol AgCl při teplotě 870 K a tlaku 0,1 MPa. Teplota tání je 728 K, $\Delta H_{tání} = 12,887 \text{ kJ/mol}$, $C_{pm}(\ell) = 66,94 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,
 $C_{pm}(s) = 62,26 + 4,18\cdot 10^{-3}\cdot T - 11,3\cdot 10^{-5}\cdot T^{-2} \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Molární entropie AgCl při 298 K a 0,1 MPa je $96,07 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
53. Na základě dat v př. 3.III vypočtěte molární entropie benzenu za normálního tlaku při následujících teplotách (v závorce je uvedena příslušná fáze): a) 0°C (s), b) 5°C (s, ℓ), c) 25°C (ℓ), d) 80°C (ℓ, g), e) 100°C (g). Při teplotě 0°C v tuhém stavu volte nulovou hodnotu entropie,
54. Vypočtěte hodnoty W , Q , ΔU , ΔS systému při nevratné izotermní ($T=300$ K) expanzi 1 mol ideálního plynu expandujícího z objemu 10 dm^3 proti tlaku 101,32 kPa.
55. Dva moly vody o teplotě 350 K byly smíchány adiabaticky při stálém tlaku s jedním molem vody o teplotě 290 K. Vypočtěte celkovou změnu entropie doprovázející toto "míšení". Předpokládejte, že molární tepelná kapacita vody $C_p = 75,25 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ je nezávislá na teplotě.
56. Vypočtěte změnu entropie, která doprovází "smísení" jednoho molu vody o teplotě $t = 50^\circ\text{C}$ s dále uvedeným látkovým množstvím vody v kapalném, tuhém či plynném stavu:
- | | | | |
|--------------------------------------|---------------------------|--------------------------------------|---------------------------|
| 1) 5 mol $\text{H}_2\text{O} (\ell)$ | $t = 20^\circ\text{C}$, | 2) 5 mol $\text{H}_2\text{O} (\ell)$ | $t = 0^\circ\text{C}$, |
| 3) 0,5 mol $\text{H}_2\text{O} (s)$ | $t = 0^\circ\text{C}$, | 4) 1 mol $\text{H}_2\text{O} (s)$ | $t = 0^\circ\text{C}$, |
| 5) 2 mol $\text{H}_2\text{O} (s)$ | $t = -20^\circ\text{C}$, | 6) 10 mol $\text{H}_2\text{O} (s)$ | $t = -20^\circ\text{C}$, |
| 7) 20 mol $\text{H}_2\text{O} (s)$ | $t = -20^\circ\text{C}$, | 8) 0,01 mol $\text{H}_2\text{O} (g)$ | $t = 150^\circ\text{C}$, |
| 9) 0,1 mol $\text{H}_2\text{O} (g)$ | $t = 150^\circ\text{C}$. | | |
- Ve všech případech uvažujte konstantní standardní tlak 101,325 kPa.
Data: $\Delta H_{výp}(100^\circ\text{C}) = 41 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_{tání}(0^\circ\text{C}) = 6 \text{ kJ/mol}$,
tepelné kapacity (v $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$): $\text{H}_2\text{O} (s) = 38$, $\text{H}_2\text{O} (\ell) = 75$, $\text{H}_2\text{O} (g) = 42$.
57. Jeden mol butanu o teplotě 300 K byl smísen za konstantního tlaku 101,32 kPa se dvěma moly butanu o teplotě 500 K. Určete konečnou teplotu a odpovídající změnu entropie. Při výpočtu použijte následující teplotní závislost tepelné kapacity butanu:
 $C_{pm}^o = 17,8 + 0,307 T - 95,9\cdot 10^{-6} T^2 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
58. K 60 g ledu o teplotě -8°C bylo přidáno takové množství vody o teplotě 25°C, aby při 0°C polovina ledu roztála. Vypočtěte hmotnost přidané vody a změnu entropie při tomto ději.
Data: $C_p(s) = 2,07 \text{ J/(g}\cdot\text{K)}$, $C_p(\ell) = 4,18 \text{ J/(g}\cdot\text{K)}$, $\Delta H_{tání} = 336,4 \text{ J/g}$.

59. V tepelně izolované nádobě se nachází 1 mol vody podchlazené na -15°C . Po přidání krystalizačního zárodku část vody ztuhne. Určete změnu entropie, která doprovází tento proces. Tlak během procesu zůstává konstantní 101,325 kPa.
Data: $C_{pm}(\ell) = 75,3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $C_{pm}(s) = 37,7 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,
 $\Delta H_{\text{tání}}(0^{\circ}\text{C}) = 6008 \text{ J/mol}$.
60. Určete změnu entropie, která doprovází převedení 1 mol kapalné vody podchlazené na -20°C do termodynamicky stabilního stavu (část vody se přemění v led) v tepelně izolované soustavě za konstantního tlaku.
Data: $C_{pm}(\ell) = 75,3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $C_{pm}(s) = 37,7 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,
 $\Delta H_{\text{tání}}(0^{\circ}\text{C}) = 6008 \text{ J/mol}$.
61. Na základě dále uvedených dat určete absolutní entropii Ag při 90 K. Při výpočtu aplikujte lichoběžníkové pravidlo. Předpokládejte, že v teplotním rozmezí 0 až 15 K platí pro tepelnou kapacitu Debyeův vztah.

T/K	15	30	50	70	90	110	130	150
$\frac{C_{pm}}{\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}$	0,70	4,77	11,65	16,33	19,13	20,96	23,13	22,87

62. Vypočtete absolutní molární entropii kapalného Cl_2 při jeho teplotě tání $T_t=172,12 \text{ K}$ na základě následujících dat:

T/K	15	30	50	70	90	110	130	150	170	172,12
$\frac{C_{pm}}{\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}$	3,7	16,7	29,7	36,3	40,6	43,8	47,2	51,0	55,0	55,2

Molární entalpie tání Cl_2 je 6400 J/mol. Při výpočtu aplikujte lichoběžníkové pravidlo.

63. Vypočtete změny entropie u následujících dějů - pokud je to fyzikálně možné:
a) $\text{H}_2\text{O}(\ell) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(g)$ $t=100^{\circ}\text{C}$, $p=101,325 \text{ kPa}$, $\Delta H_{\text{výp}} = 40,8 \text{ kJ/mol}$,
b) $\text{H}_2(g) + (1/2)\text{O}_2(g) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(g)$ $t=25^{\circ}\text{C}$, $p=101,32 \text{ kPa}$, $\Delta H_r^{\circ} = -241 \text{ kJ/mol}$,
c) $\text{H}_2(g, 300 \text{ K}) \rightarrow \text{H}_2(g, 1300 \text{ K})$ $p=101,32 \text{ kPa}$, $\Delta H_m = 29 \text{ kJ/mol}$, ($C_{pm}=\text{konst.}$)
d) $\text{H}_2(g, 101,32 \text{ kPa}) \rightarrow \text{H}_2(g, 10,13 \text{ kPa})$ $T=300 \text{ K}$, $\Delta H_m = 0$, (ideální plyn).
64. Při teplotě 25°C a tlaku 101,32 kPa jsou entropie isobutanu(1) a butanu(2) v ideálním plynném stavu rovny $S_1^{\circ} = 295,39$ a $S_2^{\circ} = 309,91 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Na základě těchto údajů vypočtete: a) změnu entropie při reakci butan \rightarrow isobutan za výše uvedených podmínek, b) entropii systému, který obsahuje 40 mol.% isobutanu a 60 mol.% butanu při teplotě 25°C a standardním tlaku, c) při jakém obsahu isobutanu bude dosahovat entropie systému své maximální hodnoty.
65. Vyjmenujte z následujících veličin (U , H , S , F , G) ty, které se zvyšují: a) s tlakem za konstantní teploty, b) s teplotou za konstantního tlaku. Předpokládejte platnost stavové rovnice ideálního plynu.
66. Zapište znaménka derivací (+, -, nebo 0 - pokud se příslušná veličina nemění) $\left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_p$ a $\left(\frac{\partial X}{\partial p}\right)_T$, platných pro ideální plyn. X je příslušná termodynamická veličina.

X	$\left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_p$	$\left(\frac{\partial X}{\partial p}\right)_T$
H		
S		
G		

67. Které z následujících termodynamických veličin nabývají v rovnováze minima: a) entropie za konstantní vnitřní energie a konstantního objemu, b) entropie za konstantní entalpie a tlaku, c) vnitřní energie za konstantní entropie a objemu, d) Gibbsova energie za konstantní teploty a tlaku. Označte správná tvrzení.
68. Systém přejde ze stavu charakterizovaného hodnotami T_1, p_1, V_1, H_1, S_1 do stavu o parametrech T_2, p_2, V_2, H_2, S_2 . Změna Gibbsovy energie, která bude odpovídat tomuto pochodu bude rovna ($\Delta V = V_2 - V_1, \Delta p = p_2 - p_1, \dots$):
 a) $\Delta H - T_1 \Delta S$, b) $\Delta H - T_1 \Delta S - S_1 \Delta T$, c) $\Delta H - T_2 \Delta S - S_1 \Delta T$, d) $\Delta H - \Delta(TS)$,
 e) $\Delta H - T_1 \Delta S - \Delta T \Delta S - S_1 \Delta T$, f) $\Delta H - T_2 \Delta S - \Delta S \Delta T - S_2 \Delta T$.
 Která z uvedených variant je správná?
69. Molární entropie butanu při 25°C a tlaku 101,32 kPa je rovna $309,91 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. O kolik vyšší či nižší bude molární Gibbsova energie butanu při teplotě 26°C a tlaku 101,32 kPa ve srovnání s molární Gibbsovou energií při teplotě 25°C a tlaku 101,32 kPa?
70. Pro jistou látku byla v literatuře nalezena závislost Gibbsovy energie na teplotě vyjádřená vztahem $G_m / (\text{J/mol}) = -85,4 - 36,5 T$, platným údajně při tlaku 100 kPa. Zjistěte jak závisí molární entropie této látky na teplotě. Jaké důsledky plynou z této závislosti?
71. 5 mol ideálního plynu je při konstantním atmosférickém tlaku ohřáto z teploty 100°C na teplotu 200°C . Určete změnu Gibbsovy energie.
 Data: $C_{pm}^o = 40 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $S_m^o(373,15 \text{ K}, 101,32 \text{ kPa}) = 150 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
72. Molární entropie methanu při 298,15 K a tlaku 101,32 kPa je $186,28 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ a jeho tepelná kapacita za těchto podmínek je $C_{pm}^o = 35,0 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Vypočítejte ΔG_m methanu při zvýšení teploty z 25°C na 100°C za konstantního tlaku.
73. Pět molů oxidu uhelnatého bylo z počátečního stavu 250°C a 101,32 kPa zahříváno izobaricky vratně až objem systému dosáhl trojnásobku původního objemu. Vypočítejte $\Delta U, \Delta H, Q, W, \Delta S, \Delta G$ tohoto pochodu. Oxid uhelnatý se chová jako ideální plyn. $C_{pm}^o = 29 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $S_m^o(t = 250^\circ\text{C}, p = 101,32 \text{ kPa}) = 250 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
74. Jeden mol ideálního plynu expandoval vratně z tlaku 1000 kPa na tlak 100 kPa při konstantní teplotě 300 K. Určete příslušnou změnu Helmholtzovy a Gibbsovy energie.
75. Jeden mol ideálního plynu expandoval izotermně při 25°C z tlaku 0,1 MPa na tlak 0,01 MPa. Určete změnu Gibbsovy energie plynu při: a) vratné, b) nevratné expanzi.
76. Vypočítejte změnu Gibbsovy energie spojenou se stlačením 1 mol plynu z tlaku 100 kPa na tlak 300 kPa při konstantní teplotě 80°C . Předpokládejte platnost tlakového viriálního rozvoje s druhým viriálním koeficientem $B = -1200 \text{ cm}^3/\text{mol}$.
77. Vypočítejte práci a změnu Helmholtzovy energie při izotermní vratné kompresi 1 mol oxidu uhličitého za předpokladu, že se řídí van der Waalsovou rovnicí a jeho molární objem se při teplotě $T=343,15 \text{ K}$ mění z 30 dm^3 na $0,1 \text{ dm}^3$. Konstanty van der Waalsovy rovnice: $a = 0,3653 \text{ m}^6\cdot\text{mol}^{-2}\cdot\text{Pa}$, $b = 42,8\cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$. Jaké hodnoty by odpovídaly ideálnímu plynu?

78. Jaká je změna molární Gibbsovy energie kapalné vody při zvýšení tlaku z 0,1 na 10,1 MPa ($T=300\text{ K}$)? Předpokládejte, že hustota kapalné vody je nezávislá na tlaku a má hodnotu $\rho = 0,998\text{ g/cm}^3$.
79. Jeden mol ideálního plynu byl převeden nevratně z počáteční teploty 500 K a tlaku 200 kPa do konečného stavu, daného teplotou 300 K a tlakem 100 kPa. Přitom systém vykonal práci 500 J. Vypočtete teplo, změnu entalpie, vnitřní energie, entropie a Helmholtzovy energie při tomto ději. Molární tepelná kapacita uvažovaného ideálního plynu je dána vztahem $C_{pm}^o = 5 + 0,3T\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ a molární entropie plynu v počátečním stavu je $150\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
80. Vypočtete ΔG při přechodu 1 mol dusíku z počátečního stavu $T_1 = 298,15\text{ K}$, $p_1 = 0,1\text{ MPa}$ do konečného stavu $T_2 = 500\text{ K}$, $p_2 = 0,2\text{ MPa}$. Uvažujte platnost stavové rovnice ideálního plynu. Data: $C_{pm}^o = 20 + 0,004T\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $S_m^o(T = 298,15\text{ K}, p = 0,1\text{ MPa}) = 189,15\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
81. Vypočtete hodnoty termodynamických veličin (C_{pm} , C_{vm} , U_m , H_m , S_m , F_m , G_m) butanu za následujících podmínek: a) $t=25^\circ\text{C}$, $p=100\text{ kPa}$, b) $T=1000\text{ K}$, $p=100\text{ kPa}$, c) $T=1000\text{ K}$, $p=10\text{ MPa}$.
Při výpočtu předpokládejte ideální stavové chování butanu a použijte následujících dat: $S_m^o(T = 298,15\text{ K}, p = 100\text{ kPa}) = 310,15\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $C_{pm}^o = 16,08 + 306,9\cdot 10^{-3}T - 94,8\cdot 10^{-6}T^2\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
Při $T = 298,15\text{ K}$ je $[H_m^o(T) - H_0^o]/T = 65,23\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, kde H_0^o představuje hodnotu entalpie tuhého butanu při absolutní nule.
82. Určitá látka je za laboratorních podmínek v kapalném stavu. Načrtněte závislost její molární Gibbsovy energie na tlaku při teplotě 100 a 120°C v rozsahu tlaků 10 až 1000 kPa. Uvažovaná látka má při 100°C tlak nasycených par 60 kPa a její normální teplota varu je 120°C. V parní fázi se látka chová ideálně.
83. Hustota kapalného ethanolu při normální teplotě varu 78,15°C je 0,7359 g/cm³. O parní fázi předpokládejte, že se chová podle stavové rovnice ideálního plynu. Určete poměr směrnic $(\partial G_m/\partial p)_T$ mezi parní a kapalnou fází při normální teplotě varu, tj. poměr $(\partial G_m/\partial p)_T^{(g)}/(\partial G_m/\partial p)_T^{(l)}$.
84. Vypočtete Q , W , ΔU , ΔH , ΔS , ΔG odpovídající vratnému převedení 1 mol vody při 100°C a $p=101,32\text{ kPa}$ z objemu $V_1 = 18\text{ cm}^3/\text{mol}$ (kapalná voda) na objem $V_2 = 30\text{ dm}^3/\text{mol}$ (pára). Zvětšení objemu probíhá za konstantního tlaku. Výparná entalpie vody při této teplotě je 41000 J/mol.
85. Normální teplota přeměny krystalických modifikací selenu je 125°C. Entropie modifikace α při teplotě 125°C je 30,93 J·mol⁻¹·K⁻¹, entropie druhé modifikace β je 41,96 J·mol⁻¹·K⁻¹. Za předpokladu, že rozdíl těchto entropií je nezávislý na teplotě (aproximace), vypočtete ΔG pro přechod 1 molu selenu z modifikace α na β při 25°C. Která forma je stabilnější při 25°C?
86. Vypočtete změnu Gibbsovy energie pro děj $\text{H}_2\text{O}(s, -10^\circ\text{C}) = \text{H}_2\text{O}(\ell, -10^\circ\text{C})$ na základě následujících údajů (tři samostatné alternativy):
a) Tlak nasycených par nad ledem při -10°C je 0,26 kPa, tlak nasycených par nad podchlazenou vodou při -10°C je 0,2865 kPa.
b) Molární entalpie tání vody při 0°C je 6008 J/mol. Tepelné kapacity ledu a kapalné

vody jsou 37,7 a 75,2 J·mol⁻¹·K⁻¹ .

c) Zjistěte navíc, jakou hodnotu bychom dostali pouze ze znalosti molární entalpie tání.

87. Změna entropie spojená s krystalisací 1 mol podchlazeného benzenu při teplotě -5°C je $-35,22 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Tlak par nad tuhým benzenem při této teplotě je 2,18 kPa. Teplo tání benzenu při -5°C je 9798 J/mol. Vypočtěte tlak nasycených par nad kapalným podchlazeným benzenem. Předpokládejte ideální chování par benzenu.
88. V případě plynných směsí se počítá se standardním stavem čistá plynná složka ve stavu ideálního plynu za teploty soustavy a tlaku p° (obvykle $p^{\circ}=101,325 \text{ kPa}$). V kapalných směsích se užívá jako standardní stav čistá složka v kapalné fázi při teplotě a tlaku systému. Odvoďte vztah mezi Gibbsovými energiemi čisté složky v obou stavech. Předpokládejte, že molární objem v kapalné fázi prakticky nezávisí na teplotě. U plynné fáze předpokládejte jednak ideální a jednak reálné chování.
89. Látka má při teplotě T_1 a tlaku p_1 fugacitu f_1 . Má-li tato látka při teplotě $T_2 > T_1$ a tlaku p_2 stejnou hodnotu fugacity, pak pro chemický potenciál této látky ve stavu 1 a 2 platí že: a) $\mu(1) > \mu(2)$, b) $\mu(2) < \mu(1)$, c) $\mu(2) = \mu(1)$, d) uvažovaný případ nemá fyzikální opodstatnění, protože při dvou různých tlacích nemůže být fugacita stejná. Označte správnou variantu.
90. Pro výpočet tlakové závislosti fugacitního koeficientu platí obecný vztah $\ln(f/p) = \int_0^p (z - 1) d \ln p$.
Z této relace vyplývá, že: a) fugacita je vždy menší než tlak, b) fugacita je menší než tlak v oblasti nízkých tlaků pro látky v plynné fázi, c) fugacita je menší než tlak v oblasti nízkých tlaků, je-li plyn pod Boyleovou teplotou, d) fugacita je v oblasti nízkých tlaků menší než tlak, je-li plyn pod inverzní teplotou. Které tvrzení je pravdivé?
91. Fugacitní koeficient reálného plynu je možné počítat ze vztahu $\ln(f/p) = \int_0^p (z - 1) d \ln p$.
Platí-li pro určitou látku $V_m = \mathbf{RT}/p + B$, kde $B = -831,4 \text{ cm}^3/\text{mol}$, určete fugacitu této látky při tlaku 0,2 MPa a teplotě 400 K.
92. Vypočtěte fugacitní koeficient a fugacitu methanu při 325 K a tlaku 8 MPa. Předpokládejte, že se methan řídí stavovou rovnicí $V_m = \mathbf{RT}/p + [b - a/(\mathbf{RT})]$ s konstantami $a = 0,2282 \cdot 10^6 \text{ cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{MPa}$, $b = 42,78 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Výsledek porovnejte s výpočtem podle generalizovaného diagramu $\varphi = \varphi(T_r, p_r)$.
93. Stavové chování dusíku při 0°C vystihuje viriální rovnice $pV_m/(\mathbf{RT}) = 1 + Bp + Cp^2$, $B = -5,514 \cdot 10^{-4} \text{ atm}^{-1}$, $C = 4,276 \cdot 10^{-6} \text{ atm}^{-2}$.
Vypočtěte fugacitu dusíku při této teplotě a tlaku 100 a 1000 atm (1 atm=101,32 kPa).
94. Na základě následujících dat vypočtěte fugacitu ethanu při teplotě 350 K pro zadané tlaky. Fugacitní koeficient ethanu při $T=350 \text{ K}$ a tlaku 0,1 MPa je $\varphi=0,9954$.

p/MPa	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
$z = pV_m/(\mathbf{RT})$	0,9954	0,9908	0,9862	0,9815	0,9769

95. Vypočtěte hodnotu $\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T}\right)_p$ oxidu uhličitého při teplotě 300 K za tlaku 1 MPa. K výpočtu použijte van der Waalovy rovnice ve tvaru s druhým viriálním koefi-

cientem, tj. $z = 1 + Bp/(RT)$; konstanty klasické rovnice mají pro CO_2 hodnoty $a = 0,3657 \cdot 10^6 \text{ cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{MPa}$, $b = 42,8 \text{ cm}^3 / \text{mol}$.

96. Při teplotě 100°C má voda tlak nasycených par $101,32 \text{ kPa}$. Fugacitní koeficient nasycené vodní páry v tomto stavu je $0,986$. Vypočtete fugacitu kapalně vody za tlaku $101,32 \text{ kPa}$ a za tlaku 10 MPa . Předpokládejte, že molární objem kapalně vody, jehož hodnota za daných podmínek je $18,8 \text{ cm}^3 / \text{mol}$, nezávisí na tlaku.
97. Při teplotě 75°C má voda tlak nasycených par $38,46 \text{ kPa}$. Fugacitní koeficient nasycené páry je $0,9924$, objem kapalně vody je $18,48 \text{ cm}^3 / \text{mol}$. Při jakém tlaku bude fugacita kapalně vody číselně rovna tlaku nasycených par vody při 75°C ?
98. Vypočtete fugacitu vody v kapalně fázi při 75°C za tlaku: a) $p = 0$, b) $p = p^\ominus$, c) $p = 10 \text{ MPa}$. Molární objem kapalně vody při 75°C je $18,48 \text{ cm}^3 / \text{mol}$ (předpokládejte, že nezávisí na teplotě). Tlak nasycených par vody a druhý viriální koeficient vodní páry jsou dány relacemi:
 $\ln p^\ominus / \text{kPa} = 16,569859 - 3984,92/[t/(^\circ\text{C}) + 233,426]$,
 $B/(\text{cm}^3 / \text{mol}) = 37,15 - (52270/T) \exp(1,709 \cdot 10^5/T^2)$.
99. Vypočtete změnu entropie a změnu Gibbsovy energie při smísení benzenu a toluenu. 1 mol vzniklé směsi obsahuje $30 \text{ mol.}\%$ benzenu. Směšování probíhá při 25°C a směs se chová jako ideální roztok.
100. Určete molární entalpii, entropii a Gibbsovu energii plynné směsi obsahující $20 \text{ mol.}\%$ vodíku, $60 \text{ mol.}\%$ dusíku a $20 \text{ mol.}\%$ NH_3 při teplotě $298,15 \text{ K}$ a tlaku $101,3 \text{ kPa}$. Při výpočtu použijte následující data:

Látka	$H_m^\ominus(298 \text{ K}, 101,3 \text{ kPa}) / (\text{kJ} / \text{mol})$	$S_m^\ominus(298 \text{ K}, 101,3 \text{ kPa}) / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
vodík	0	130,6
dusík	0	191,5
amoniak	-45,7	192,5

Při výpočtu předpokládejte ideální chování čistých plynů i směsi.

101. Určete molární Gibbsovu energii směsi ($T = 400 \text{ K}$, $p = 200 \text{ kPa}$), která obsahuje $40 \text{ mol.}\%$ látky A a $60 \text{ mol.}\%$ látky B. Při teplotě a tlaku systému mají molární Gibbsovy energie hodnotu $G_{m,A}^\bullet = -1000 \text{ J} / \text{mol}$ a $G_{m,B}^\bullet = 2000 \text{ J} / \text{mol}$.
102. Kolik g sacharosy musí být zoxidováno v těle horolezce, aby byla získána taková energie, kterou potřebuje horolezec vážící s krosnou 100 kg k výstupu na horu převyšující okolí o 1603 m . Spalné teplo sacharosy je $\Delta H_{sp}^\ominus = -5631 \text{ kJ} / \text{mol}$ ($M_{sach} = 342 \text{ g} / \text{mol}$). Empiricky bylo zjištěno, že lidské tělo dokáže z dodané energie přeměnit na práci maximálně 25% . Předpokládejte, že pro sacharosu je hodnota $\Delta H_{sp}^\ominus \doteq \Delta G_{sp}^\ominus$.
103. Pomocí dále uvedených dat vypočtete reakční entalpii, změnu entropie a změnu Gibbsovy energie u reakce (údaje se vztahují k teplotě 25°C a tlaku $p = 101,32 \text{ kPa}$)
 $2 \text{ H}_2(g) + \text{O}_2(g) = 2 \text{ H}_2\text{O}(g)$. Na základě změny Gibbsovy energie rozhodněte, kterým směrem bude reakce za dané teploty a tlaku probíhat. Výchozí i konečné látky jsou uvažovány ve standardním stavu.

Látka	$\Delta H_{sl}^\ominus / (\text{kJ} / \text{mol})$	$S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
$\text{H}_2(g)$	0	130,587
$\text{O}_2(g)$	0	205,029
$\text{H}_2\text{O}(g)$	-241,826	188,724

104. Následující tabulka udává pro dvě známé modifikace uhlíku hodnoty některých veličin při 25°C a 101,325 kPa:

	$\Delta H_{sp}^o / (\text{kJ/mol})$	$S_m^o / (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	$\rho / (\text{g/cm}^3)$
C(diamant)	-395,602	2,365	3,513
C(grafit)	-393,702	5,714	2,26

- Vypočtete: a) změnu Gibbsovy energie pro přechod grafitu na diamant při uvedených podmínkách, b) za jakých tlaků je při teplotě 25°C diamant stabilnější než grafit.
105. Vypočtete změnu vnitřní energie, entropie a Helmholtzovy energie odpovídající izotermní expanzi jednoho molu oxidu uhličitého z objemu 0,5 dm³ na objem 5 dm³ za teploty 340 K. Předpokládejte, že plyn se řídí van der Waalsovou rovnicí s parametry $a = 0,365 \cdot 10^6 \text{ cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{MPa}$, $b = 42,8 \text{ cm}^3 / \text{mol}$.
106. Dokažte, že platí: $\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$, $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = C_v + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$.
107. Pro závislost entalpie jakéhokoliv systému na tlaku platí vztah:
 $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T,x} = V_m - T \left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_{p,x}$,
kde symbol x naznačuje, že derivace je rovněž prováděna za konstantního složení. Z této relace vyplývá, že
A) pro ideální plyn : a) se entalpie s tlakem zvyšuje, b) se entalpie s tlakem nemění, c) se entalpie s tlakem snižuje,
B) pro tuhé a kapalné látky, u nichž je objemová roztažnost velmi malá (tj. $\beta_T = \frac{1}{V_m} \left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_{p,x} \rightarrow 0$):
d) se entalpie s tlakem snižuje, e) se entalpie s tlakem zvyšuje, f) se entalpie s tlakem nemění.
Označte správné varianty.
108. Plyn se řídí stavovou rovnicí $(V_m - b)p = \mathbf{RT}(1 + a/T^2)$ s konstantami: $a = 5,2 \text{ K}^2$, $b = 4 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 / \text{mol}$. Vypočítejte změnu entalpie při přechodu 1 mol plynu z tlaku 0,1 MPa na tlak 20 MPa při teplotě 298 K.
109. Dokažte, že pro plyn, řídící se van der Waalsovou rovnicí, je vnitřní energie a entalpie rovna: $U_m = U_m^o - a/V_m$, $H_m = H_m^o + \mathbf{RT}b/(V_m - b) - 2a/V_m$. Předpokládejte, že při nekonečně velkém objemu má látka vnitřní energii $U_m^o = H_m^o - \mathbf{RT}$ a entalpii H_m^o .
110. Závislost druhého viriálního koeficientu methanolu na teplotě v tlakovém viriálním rozvoji vystihuje rovnice $B / (\text{cm}^3 / \text{mol}) = 14 - 3,958 \exp[1840/T]$. Na základě tohoto vztahu vypočtete hodnotu $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$ při teplotě 400 K a tlaku 0,5 MPa a určete dále, o jakou hodnotu je entalpie methanolu při tomto tlaku nižší než při nulovém tlaku.
111. Odvoďte vztah pro výpočet molární tepelné kapacity C_{pm} a C_{vm} reálného plynu. Plyn se řídí stavovou rovnicí $pV_m = \mathbf{RT} + B(T)p$, kde $B(T) = b - a/(\mathbf{RT})$.
112. Stavové chování CO₂ za tlaků $p < 1 \text{ MPa}$ vystihuje rovnice
 $V_m = \mathbf{RT}/p + (9/128)[1 - 6(T_c/T)^2](\mathbf{RT}_c/p_c)$.
Při teplotě 40°C je tepelná kapacita CO₂ ve stavu ideálního plynu 37,6 J·mol⁻¹·K⁻¹. Určete teplo potřebné k ohřátí 1 molu CO₂ z teploty 40°C na 41°C za tlaku 0,01 MPa a 1 MPa. Data: $T_c = 304 \text{ K}$, $p_c = 7,4 \text{ MPa}$.

113. Jistá látka se řídí stavovou rovnicí $p = \mathbf{RT}/(V_m - b) - a/(TV_m^2)$ s konstantami $a = 466 \text{ m}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{Pa} \cdot \text{K}$, $b = 104 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$. Vypočtěte C_{vm} této látky při teplotě 440 K a objemu $300 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Závislost molární tepelné kapacity této látky ve stavu ideálního plynu na teplotě udává vztah $C_{pm}^o = 25 + 0,02T \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.
114. Na základě dat pro methanol uvedených v úloze 110 vypočtěte molární tepelnou kapacitu C_{pm} methanolu při teplotě $T=400 \text{ K}$ a tlaku 0,5 MPa. Tepelná kapacita methanolu ve stavu ideálního plynu je při této teplotě rovna $C_{pm}^o = 52,63 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.
115. Vypočtěte hodnotu C_{vm} pro kapalný tetrachlormethan při teplotě 30°C pomocí následujících dat: $M = 153,2 \text{ g/mol}$, $\rho = 1,5744 \text{ g/cm}^3$, $C_{pm} = 132 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $\alpha_p = \left(\frac{\partial \ln V_m}{\partial T}\right)_p = 1,242 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, $\beta_T = -\left(\frac{\partial \ln V_m}{\partial p}\right)_T = 1,12 \cdot 10^{-3} \text{ MPa}^{-1}$.
116. Plyn se při expanzi (škrcení) ochlazuje v případě, že je:
a) nad inverzní teplotou (za nízkého tlaku), b) pod inverzní teplotou (za nízkého tlaku), c) Jouleův-Thompsonův koeficient kladný, d) Jouleův-Thompsonův koeficient záporný. Které z uvedených variant odpovídají skutečnosti?
117. Dokažte, že v případě van der Waalovy rovnice $p = \mathbf{RT}/(V_m - b) - a/V_m^2$, platí pro inverzní teplotu při objemu V_m vztah $T_i = [2a/(\mathbf{R}b)][(V_m - b)/V_m]^2$. Na základě této relace vypočtěte inverzní teplotu a příslušný tlak u neonu při objemu: a) $V_m = \infty$, b) $V_m = 30000 \text{ cm}^3/\text{mol}$, c) $V_m = 300 \text{ cm}^3/\text{mol}$.
Konstanty v.d. Waalovy rovnice jsou pro neon rovny: $a = 2,087 \cdot 10^4 \text{ cm}^6 \cdot \text{MPa}/\text{mol}^2$, $b = 16,75 \text{ cm}^3/\text{mol}$.
118. Pro teplotní závislost druhého viriálního koeficientu methanolu se v literatuře doporučuje relace $B/(\text{cm}^3/\text{mol}) = 14 - 3,958 \cdot \exp[1840/T]$. Na základě tohoto vztahu vypočtěte inverzní teplotu methanolu.
119. Při jednom z pokusů, při kterém se měřila teplota ethanu po expanzi za konstantní entalpie (škrcení plynu) bylo zjištěno, že teplota a tlak před expanzí byly $T=450 \text{ K}$, $p=10 \text{ MPa}$ a po expanzi $T=440 \text{ K}$, $p=6,5 \text{ MPa}$. Na základě těchto dat určete: Jouleův-Thompsonův koeficient, hodnotu $(\partial H/\partial p)_T$ a konečnou teplotu při expanzi z uvedených počátečních podmínek na atmosférický tlak. Při výpočtu předpokládejte nezávislost Jouleova-Thompsonova koeficientu na teplotě a tlaku a pro tepelnou kapacitu použijte hodnotu $C_{pm}=89 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.
120. V literatuře se pro vodní páru při teplotě 160°C a pro tlaky 0,5 a 0,55 MPa uvádějí následující hodnoty objemu, entalpie a tepelné kapacity vodní páry.

$p/(\text{MPa})$	$V/(\text{m}^3/\text{kg})$	$H/(\text{kcal}/\text{kg})$	$C_p/(\text{kcal} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
0,5	0,3917	661,3	0,560
0,55	0,3544	660,3	0,575

Na základě těchto údajů určete Jouleův-Thompsonův koeficient vodní páry při 160°C a tlaku 0,525 MPa. (1 cal=4,184 J).

121. F. Din tabeloval následující hodnoty entalpie ethanu (v cal/mol) v poměrně širokém rozmezí tlaků (atm).

$p/(\text{atm})$	1	10	20	30	50	80	100	120	140
$H(T = 380 \text{ K})$	5320	5300	5277	5253	5207	5135	5089	5047	5006
$H(T = 360 \text{ K})$	5133	5111	5084	5058	5006	4926	4875	4827	4782

Na základě těchto údajů určete tlak po izoentalpické expanzi C_2H_6 ze stavu $T_1=380 \text{ K}$, $p_1=140 \text{ atm}$ na teplotu 360 K . Určete rovněž na základě těchto dat Jouleův-Thomsonův koeficient (předpokládejte jeho nezávislost na teplotě a tlaku).

$1 \text{ cal}=4,184 \text{ J}$, $1 \text{ atm}=101,325 \text{ kPa}$.

122. Vypočtete Jouleův-Thomsonův koeficient methanu při 325 K a 500 kPa . Methan se řídí viriální stavovou rovnicí $V_m = \mathbf{RT}/p + [b - a/(\mathbf{RT})]$, přičemž $a = 0,2282 \text{ m}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{Pa}$, $b = 42,78 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$. Jeho tepelná kapacita má za těchto podmínek hodnotu $C_{pm} = 37 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.
123. Vypočtete Jouleův-Thomsonův koeficient methanu při 325 K a 5 MPa . Methan se řídí viriální stavovou rovnicí $V_m = \mathbf{RT}/p + [b - a/(\mathbf{RT})]$ ($a = 0,2282 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$, $b = 42,78 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$). Methan ve stavu ideálního plynu má při této teplotě tepelnou kapacitu $C_{pm}^o = 36,74 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Vypočtenou hodnotu porovnejte s literárním údajem $3,4 \text{ MPa/K}$.
124. Vodík expanduje ze stavu $T_1=300 \text{ K}$, $p_1=10 \text{ MPa}$ na tlak $0,1 \text{ MPa}$ následujícími způsoby: a) za konstantní entalpie, tj. pomocí tzv. škrcení ($\mu_{JT} = -0,232 \text{ K/MPa}$; předpokládejte dále nezávislost Jouleova-Thomsonova koeficientu na teplotě a tlaku), b) vratně adiabaticky, tj. za konstantní entropie. Při výpočtu použijte hodnotu $C_{pm}^o = 28,3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ a pro jednoduchost předpokládejte ideální chování vodíku, c) nevratně adiabaticky proti konstantnímu vnějšímu tlaku $p=0,1 \text{ MPa}$ (pro jednoduchost předpokládejte ideální chování vodíku).
Pro všechny uvedené případy určete konečnou teplotu vodíku.

Výsledky:

- [$\eta = 2/3$], a) $W = -100$ kJ, $Q_2 = 150$ kJ,
b) $W_{dynamu} = 83,33$ kJ, $W_{prce\ dynamu} = 75,0$ kJ, $Q_2 = 125,0$ kJ.
- [Na tání je zapotřebí 667,77 kJ. Ochlazením vody získáme 418 kJ a tudíž všechny led neroztaje. Teplota chladnějšího zásobníku zůstane nezměněna a teplota teplejšího bude klesat ze 100°C až na 0°C.]
 $W = 61815$ J.
- $Q = 25,077$ MJ. Příkon tep. čerpadla je 3,849 MJ/s.
Příkon elektrického topení je 25,071 MJ/s.
- [$Q_a = 226,8$ kJ], $W_a = 35,84$ kJ, [$Q_b = 129,6$ kJ], $W_b = 20,48$ kJ.
- [$W_a = 66,502$ kJ/hod, $W_b = 23,94$ kJ/hod], úspora = 8,512 kWh/měs.
- $W_{mravn}/W_{chlavn} = 7,005$.
- $\left(\frac{\partial(x/(x^2+y^4))}{\partial y}\right) = -4xy^3/(x^2+y^4)^2$,
 $\left(\frac{\partial((y^4-x^2)/(y(x^2+y^4)))}{\partial x}\right) = -4xy^3/(x^2+y^4)^2$. Je.
- $dz = 2xy^2dx + 2yx^2dy$.
- $dz = [1/(xy)]dx - [(\ln x)/y^2]dy$.
- $dV_m = \left(\frac{\partial V_m}{\partial h}\right)_T dh + \left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_h dT = \frac{V_m M g}{R T} dh + \frac{R T - M g h}{T p} dT$
- $\Delta S_m = 0$. [Jedná se o vratný a adiabatický děj, tedy o děj izoentropický.]
- b), c), d), e).
- Ano, existuje jich nekonečně mnoho. Entropie je stavová funkce a její změna nezávisí na cestě. $\Delta S = 0$.
- b), f).
- a) ano, b) pouze v případě id.plynu, c) nikdy, d) ano.
- $\Delta S_m = 21,485$ J·mol⁻¹·K⁻¹ ($M = 28,01$ g/mol).
- [$V_1 = 214,6$ dm³, $T_2 = 1569,45$ K,] $\Delta U = 108,2$ kJ, $\Delta H = Q = 151,71$ kJ,
 $W = -43,49$ kJ, $\Delta S = 159,3$ J/K.
- $S_{15} = 1,256$ J·mol⁻¹·K⁻¹ .
- $Q = \Delta H = 200$ kJ/mol, $\Delta S = 258,653$ J·mol⁻¹·K⁻¹ .
- [$\Delta S_m = 134,585$ J·mol⁻¹·K⁻¹ , $n = 5,738$ mol], $\Delta S = 772,33$ J K⁻¹ kg⁻¹.
- $\Delta S_m = 14,8155$ J·mol⁻¹·K⁻¹ .
- $\Delta H_m^o = 29009$ J/mol, $\Delta S_m^o = 42,564$ J·mol⁻¹·K⁻¹ .

23. $[C_p^o = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \alpha + 2\beta T + 3\gamma T^2]$
 $\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} (C_p/T) dT = \alpha \ln(T_2/T_1) + 2\beta(T_2 - T_1) + (3/2)\gamma(T_2^2 - T_1^2).$
24. $[C_p = a + b(T - 273,15) + c(T - 273,15)^2 = a - 273,15b + 273,15^2 c + T(b - 2 \cdot 273,15) + cT^2 = \alpha + \beta T + \gamma T^2]$
 $\Delta S = \alpha \ln(T_2/T_1) + \beta(T_2 - T_1) + 0,5\gamma(T_2^2 - T_1^2) =$
 $= \alpha \ln \frac{t_2 + 273,15}{t_1 + 273,15} + \beta(t_2 - t_1) + 0,5 \cdot \gamma[(t_2 + 273,15)^2 - (t_1 + 273,15)^2].$
25. $[\Delta S_m = 88,171 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}]$, $S_m(1000 \text{ K}) = 145,79 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
26. S je stavová funkce a její změna nezávisí na cestě. Jednodušší je izobarický děj.
 $\Delta S_m = 5,006 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
27. Platí: a), d) pro vodu mezi 0°C až 4°C .
28. a), c).
29. $\Delta S_m = 5,763 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
30. a) $W = -5743 \text{ J/mol}$, $Q = 5743 \text{ J/mol}$, $\Delta S_m = 19,144 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
 b) $[V_{m1} = 2494,2 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $V_{m2} = 24942 \text{ cm}^3/\text{mol}]$, $W = -2244,8 \text{ J}$,
 $Q = 2244,8 \text{ J}$, $\Delta S_m = 19,144 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $(\Delta S > Q/T !)$
31. a) $[T_2 = 360,1 \text{ K}]$, $\Delta S_m = 3,798 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,
 b) $p_2 = 60,58 \text{ kPa}$, $\Delta S_m = 4,166 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,
 c) $T_2 = 400,11 \text{ K}$, $\Delta S_m = 3,595 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
32. a) $\Delta S_m = 35,895 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, b) $\Delta S_m = 39,066 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
33. a) $\Delta S_m = -57,431 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, b) $\Delta S_m = -62,052 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
34. $\Delta S_m = -6,299 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, (id.plyn $-5,763 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).
35. $\Delta S_m = 10,039 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, (id.plyn $9,134 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).
36. $[\left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p = V_m \alpha_p = 0,11763 \text{ cm}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$, $\Delta S_m = -0,1058 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,
 $\Delta S_m(\text{id.plyn}) = -19,143 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
37. $[\alpha_p = 1,113 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}]$, $\Delta S_m = -0,0061 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
38. a) $[\kappa = 1,3312]$, $T_2 = 270,25 \text{ K}$, $W = \Delta U_m = -1750,7 \text{ J/mol}$,
 $\Delta H_m = 2330,6 \text{ J/mol}$, $\Delta S_m = 0$,
 b) $T_2 = 317,5 \text{ K}$, $W = \Delta U_m = -565,3 \text{ J/mol}$, $\Delta H_m = -752,6 \text{ J/mol}$,
 $\Delta S_m = 4,042 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,
 c) $W = 0$, $\Delta U_m = 0$, $\Delta H_m = 0$, $\Delta S_m = 5,763 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
39. a) (probíhají-li vratně), b) nikoliv, c) nikoliv, d) ano, e) vždy.
40. $[V_{kon} = 15,318 \text{ dm}^3]$, $\Delta H = Q = 20,500 \text{ kJ}$, $\Delta U = 18950 \text{ J}$, $\Delta S = 54,938 \text{ J/K}$,
 $W = -1550 \text{ J}$.
41. $\Delta S_m = 27,316 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

42. a) $S_m = 33,663 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, b) $S_m = 200,062 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,
c) $S_m = 191,996 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
43. $\Delta H_m = 41000 \text{ J/mol}$, $\Delta U_m = 37942 \text{ J/mol}$, $\Delta S_m = 115,747 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,
 $Q = 43191 \text{ J/mol}$, $W = -5249 \text{ J/mol}$.
44. $\Delta S_a = 125,70 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $\Delta S_b = 126,352 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
Rozdíl je způsoben z části zanedbáním vlivu tlaku na entropii v plynné a kapalně fázi a nekonzistencí vstupních dat, která vznikla zaokrouhlením a zanedbáním teplotní závislosti některých veličin (např. $C_p \neq f(T)$ ap.). Správná hodnota je $\Delta S = 125,872 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
45. $S_m^{(g)}(p_{st}) = S_m^o = 269,234 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
46. $\Delta H_m = 40,66 \text{ J/mol}$ (entalpie kapalně ani plynné fáze nezávisí na tlaku),
 $\Delta S_m = 109,949 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (entropie kapaliny podle uvažované aproximace nezávisí na tlaku).
47. $\Delta S_m = -21,301 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
48. $\Delta S_m = 114,611 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
49. Jde o nevratný děj. $\Delta S = -R \sum n_i \ln x_i = 11,526 \text{ J/K}$.
50. a) $\Delta S_{sm} = 5,595 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, b) $\Delta S_{sm} = 0$.
51. a) $S_m = 198,351 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, b) $S_m = 192,697 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
52. $S_2 = 177,787 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
53. a) $S_m(s) = 0$, b) $S_m(s) = 0 + 122 \ln(278,15/273,15) = 2,213 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,
 $S_m(\ell) = 2,213 + 9838/278,15 = 37,582 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, c) $46,331 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,
d) $S_m(\ell) = 67,663 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $S_m(g) = 154,779 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,
e) $S_m(g) = 160,179 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
54. [$p_1 = 249,42 \text{ kPa}$, $V_2 = 24,61 \text{ dm}^3/\text{mol}$] , $W = -1481 \text{ J/mol}$, $Q = 1481 \text{ J/mol}$,
 $\Delta U_m = 0$, $\Delta S_m = 7,489 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
55. [$T = 330 \text{ K}$] , $\Delta S = 0,8677 \text{ J/K}$.
56. 1) [$t=25^\circ\text{C}$] , $\Delta S = 0,3031 \text{ J/K}$,
2) [$t=8,33^\circ\text{C}$] , $\Delta S = 0,9163 \text{ J/K}$,
3) [$t=7,98^\circ\text{C}$] , $\Delta S = 1,0822 \text{ J/K}$,
4) [$t=0^\circ\text{C}$, $0,6248 \text{ mol}$ roztaje,] $\Delta S = 1,1179 \text{ J/K}$,
5) [$t=0^\circ\text{C}$, roztaje $0,3716 \text{ mol}$] , $\Delta S = 1,3358 \text{ J/K}$,
6) [$t=0^\circ\text{C}$, ztuhne $0,6417 \text{ mol}$] , $\Delta S = 2,1928 \text{ J/K}$,
7) [$t=-6,83^\circ\text{C}$] , $\Delta S = 3,0066 \text{ J/K}$,
8) [$t=56,19^\circ\text{C}$] , $\Delta S = 0,1766 \text{ J/K}$,
9) [$t=100^\circ\text{C}$, $n^{(g)} = 0,01366 \text{ mol}$, $n^{(\ell)} = 1,08634 \text{ mol}$] , $\Delta S = 0,7748 \text{ J/K}$.
57. [$T = 440,92 \text{ K}$] , $\Delta S_m = 9,6888 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
58. $m = 106,08 \text{ g}$, $\Delta S = 1,8055 \text{ J/K}$.
59. [$n_s = 0,188 \text{ mol}$] , $\Delta S = 0,1179 \text{ J/K}$.

60. [$n_s = 0,2507 \text{ mol}$], $\Delta S = 0,2123 \text{ J/K}$.

61. [$S_{15} = 0,233 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$], $S_{90} = 14,817 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $(\int \overline{C_{pm}/T}dT)$.

62. [$\Delta S_{táni} = 37,18 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$], $S(172 \text{ K}, \ell) = 1,233 + 70.042 + 37,183 = 109,458 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

63. a) $\Delta S_m = 109,339 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, b) na základě ΔH_r^o nelze výpočet provést (nevratný děj), c) [$C_{pm} = 29 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$], $\Delta S_m = 42,52 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,
d) $\Delta S_m = 19,144 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

64. a) $\Delta S_r^o = -14,520 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, b) $S_m^o = 309,697 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, c) $x_1 = 0,1485$.

65. a) G , $(\frac{\partial G}{\partial p})_T = V > 0$, b) U , H , S .

66.

X	$(\frac{\partial X}{\partial T})_p$	$(\frac{\partial X}{\partial p})_T$
H	+	0
S	+	-
G	-	+

67. c), d) (entropie má maxima).

68. c), d), e).

69. $G_m^o(26^\circ\text{C}) - G_m^o(25^\circ\text{C}) = -S_m = -309,91 \text{ J/mol}$.

70. $S_m = 36,5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} = \text{konst.}$, $C_p = 0$. Odporuje skutečnosti.

71. [$\Delta H = 20000 \text{ J}$, $\Delta S = 47,486 \text{ J/K}$], $\Delta G = -77468 \text{ J}$.

72. [$\Delta H_m = 2625 \text{ J/mol}$, $\Delta S_m = 7,853 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$], $\Delta G_m = -14276 \text{ J/mol}$.

73. [$\Delta T = 1046 \text{ K}$, $V_1 = 214,6 \text{ dm}^3$]

Veličina	Vztah	[na 1 mol]	celkem
$Q = \Delta H$	$C_p \cdot \Delta T$	30343 J	151,71 kJ
ΔU	$C_v \cdot \Delta T$	21644 J	108,219 kJ
W	$-nR\Delta T$	-8713 J	-43,56 kJ
ΔS	$C_p \ln(T_2/T_1)$	31,860 $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	159,299 $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$
ΔG	$H_2 - H_1 - T_2 S_2 - (-T_1 S_1)$	-281234 J/mol	-1406,17 kJ

74. $\Delta F_m = -5743 \text{ J/mol}$, $\Delta G_m = -5743 \text{ J/mol}$.

75. $\Delta G_a = \Delta G_b = -5708 \text{ J/mol}$. [Změna stavových veličin nezávisí na cestě!!]

76. $\Delta G_m = 2985,6 \text{ J/mol}$.

77. $W_m = \Delta F_m = 14211 \text{ J/mol}$, id.plyn: $W_m = \Delta F_m = 16273 \text{ J/mol}$.

78. [$V_m = 18,05 \text{ cm}^3/\text{mol}$], $\Delta G_m = 180,5 \text{ J/mol}$.

79. $\Delta H_m = -25000 \text{ J/mol}$, $\Delta U_m = -23337 \text{ J/mol}$, $Q_m = -22837 \text{ J/mol}$,
 $\Delta S_m = -56,791 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $\Delta F_m = 23700 \text{ J/mol}$.

80. [$\Delta H_m = 4359 \text{ J/mol}$, $\Delta S_m = 5,3848 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$], $\Delta G_m = -36513 \text{ J/mol}$.

81.

	a)	b)	c)
$C_{pm}/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	99,15	228,18	228,18
$C_{vm}/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	90,84	219,86	219,86
$U_m/(\text{J/mol})$	$H_0^\circ+16969$	$H_0^\circ+131465$	$H_0^\circ+131467$
$H_m/(\text{J/mol})$	$H_0^\circ+19448$	$H_0^\circ+139781$	$H_0^\circ+139781$
$S_m/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	310,233	501,903	463,616
$F_m/(\text{J/mol})$	$H_0^\circ-75526$	$H_0^\circ-370436$	$H_0^\circ-332149$
$G_m/(\text{J/mol})$	$H_0^\circ-73047$	$H_0^\circ-362122$	$H_0^\circ-323835$

82. Stoupající křivka se zlomy u fázových přechodů.

83. $(\partial G_m/\partial p)_T = V_m$, poměr = $\mathbf{RT}/(pV_m^{(\ell)}) = 460,5$.84. $Q = \Delta H_m = 41000 \text{ J/mol}$, $\Delta S_m = 109,9 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $W_m = -3038 \text{ J/mol}$,
 $\Delta U_m = 37962 \text{ J/mol}$, $\Delta G_m = 0$.85. [125°C : (rovnováha) $\Delta G_m = 0$, $\Delta S_m = 11,03 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
 $\implies \Delta H_m = 4391 \text{ J/mol}$]
 25°C : $\Delta G_m = 1103 \text{ J/mol}$, Se(α) je stabilnější!86. a) $\Delta G_m = 212,34 \text{ J}$,b) [$\Delta H_m = 5633 \text{ J/mol}$, $\Delta S_m = 20,597 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$], $\Delta G_m = 213,00 \text{ J/mol}$,c) $\Delta G_m = 219,95 \text{ J/mol}$.87. [$\Delta G_{\text{tání}}(268,15 \text{ K}) = 353,76 \text{ J/mol} = \mathbf{RT} \ln(f^{(\ell)}/f^{(s)}) \doteq \mathbf{RT} \ln(p^{(\ell)}/p^{(s)})$],
 $p^{(\ell)} = p^\ominus(-5^\circ\text{C}) = 2,555 \text{ kPa}$.88. (g, ideal) $G_m = G^\circ(p^\circ) + \mathbf{RT} \ln(p/p^\circ)$ (g, real) $G_m = G^\circ(p^\circ) + \mathbf{RT} \ln(p/p^\circ) + \mathbf{RT} \ln \varphi$ $G_m(\ell, p) = G_m(g, p = p^\ominus) + V_m(\ell)(p - p^\ominus) \implies$ (g, ideal) $G_m(T, p, \ell) = G^\circ(p^\circ) + \mathbf{RT} \ln(p^\ominus/p^\circ) + V_m(\ell)(p - p^\ominus)$ (g, real) $G_m(T, p, \ell) = G^\circ(p^\circ) + \mathbf{RT} \ln(p/p^\circ) + \mathbf{RT} \ln \varphi + V_m(\ell)(p - p^\ominus)$.

89. b)

90. c).

91. [$\varphi = 0,9512$], $f = 0,1902 \text{ MPa}$.92. [$B = -41,67 \text{ cm}^3/\text{mol}$], $\varphi = 0,8839$, $f = 7,071 \text{ MPa}$.
[$T_r = 1,7$, $p_r = 1,74$], $\varphi = 0,93$, $f = 7,44 \text{ MPa}$.93. $p = 100 \text{ atm} = 10,13 \text{ MPa}$, [$\varphi = 0,9668$], $f = 9,796 \text{ MPa}$,
 $p = 1000 \text{ atm} = 101,3 \text{ MPa}$, [$\varphi = 4,887$], $f = 495,18 \text{ MPa}$.

94.

p/MPa	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
$(z - 1)/p$	-0,046	-0,046	-0,046	-0,046	-0,046
f/MPa	0,09954	0,1982	0,2959	0,3927	0,4886

95. $(\partial \ln f/\partial T)_p = [p/(\mathbf{RT}^2)](-b + 2a/(\mathbf{RT})) = 3,336 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$.96. $f^{(\ell)}(101,32 \text{ kPa}) = f^{(g)} = 99,91 \text{ kPa}$, $f^{(\ell)}(10 \text{ MPa}) = 106,08 \text{ kPa}$.

97. $p = 1233 \text{ kPa}$.
98. [$p^\ominus = 38,46 \text{ kPa}$, $B = -577,8 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $V_m^{(\ell)} = 18,48 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $\varphi^\ominus = 0,9924$],
 a) $f^{(\ell)}(p = 0) = 38,16 \text{ kPa}$, b) $f^{(\ell)}(p = 38,46 \text{ kPa}) = 38,17 \text{ kPa}$,
 c) $f^{(\ell)}(p = 10 \text{ MPa}) = 40,36 \text{ kPa}$.
99. $\Delta S_{sm} = 5,0787 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $\Delta G_{sm} = -1514,2 \text{ J/mol}$.
100. [$G_{m,1}^o = -38938 \text{ J/mol}$, $G_{m,2}^o = -57096 \text{ J/mol}$, $G_{m,3}^o = -103094 \text{ J/mol}$,
 $\Delta S_{sm} = 7,901 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$],
 $H_m = -9140 \text{ J/mol}$, $S_m = 187,42 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $G_m = -65020 \text{ J/mol}$.
101. $G_m = -1438 \text{ J/mol}$.
102. [$W = 1,5725 \text{ MJ}$]. Bude zapotřebí 382 g sacharosy.
103. $\Delta H_r^o = -483,652 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S_r^o = -88,755 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,
 $\Delta G_r^o = -457189,7 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Reakce bude probíhat doprava ($\Delta G_r^o < 0$).
104. a) $\text{C}(gr) \rightarrow \text{C}(dia)$ [$\Delta H_r^o = 1,9 \text{ kJ}$, $\Delta S_r^o = -3,349 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$],
 $\Delta G_r^o(p = 0,1013 \text{ MPa}) = 2898 \text{ J/mol}$,
 b) [$\Delta V_r = -1,8956 \text{ cm}^3/\text{mol}$], $p > 1523 \text{ MPa}$.
105. $\Delta U_m = 657 \text{ J/mol}$, $\Delta S_m = 19,816 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $\Delta F_m = -6080 \text{ J/mol}$.
106. $dH = TdS + Vdp$, $\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T + V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$,
 $\implies \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V + V\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = T\frac{C_v}{T} + V\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$.
107. b), e).
108. $\Delta H_m = 797,5 \text{ J/mol}$.
109. $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = \frac{a}{V_m^2}$, $U_m = U_m^o + \int_\infty^{V_m} \frac{a}{V_m^2} dV_m = U_m^o - \frac{a}{V_m}$
 $H_m - H_m^o = U_m + pV_m - [U_m^o + \mathbf{RT}] = U_m^o - a/V_m + \mathbf{RT}V_m/(V_m - b) - a/V_m$
 $- U_m^o - \mathbf{RT} = \mathbf{RT}b/(V_m - b) - 2a/V_m$.
110. $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -2191 \text{ J MPa}^{-1} \text{ mol}^{-1} = -2191 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $H_p - H^o = -1095 \text{ J/mol}$.
111. $V_m = \frac{\mathbf{RT}}{p} + b - \frac{a}{\mathbf{RT}}$, $\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p = \frac{\mathbf{R}}{p} + \frac{a}{\mathbf{RT}^2}$, $\left(\frac{\partial^2 V_m}{\partial T^2}\right)_p = -\frac{2a}{\mathbf{RT}^3}$, $\left(\frac{\partial V_m}{\partial p}\right)_T = -\frac{\mathbf{RT}}{p^2}$
 $\Delta C_{pm} = C_{pm} - C_{pm}^o = -T \int_0^p \left(\frac{\partial^2 V_m}{\partial T^2}\right)_p dp = \frac{2ap}{\mathbf{RT}^2}$,
 $C_{vm} = C_{pm} - T \frac{(\mathbf{R}/p + a/(\mathbf{RT}^2))^2}{\mathbf{RT}/p^2} = C_{vm}^o - \frac{a^2 p^2}{\mathbf{R}^3 T^4}$.
112. $p = 0,01 \text{ MPa}$: $Q_{0,01} = 37,626 \text{ J/mol}$
 $p = 1 \text{ MPa}$: $Q_1 = 40,202 \text{ J/mol}$.
113. [$C_{vm}^o = 25,486 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$], $C_{vm} = 41,533 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
114. $C_{pm} = 67,57 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
115. $C_{vm} = 91,4 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
116. b), c).

117. Pro inverzní teplotu platí $V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = 0$. Tuto relaci lze snadno převést na vztah $V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = 0$. Vyjádříme-li si příslušné derivace z van der Waalsovy rovnice, dostaneme po úpravě vztah uvedený v zadání úlohy.
 a) $V_m = \infty$, $T_i = 299,7 \text{ K}$, $p = 0$, b) $V_m = 30000 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $T_i = 299,4 \text{ K}$, $p = 0,083 \text{ MPa}$, c) $V_m = 300 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $T_i = 267,2 \text{ K}$, $p = 7,61 \text{ MPa}$.
118. $T_i \doteq 2553,3 \text{ K}$.
119. $\mu_{JT} = 2,857 \text{ K/MPa}$, $(\partial H_m / \partial p)_T = -254,3 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $T_2 = 421,71 \text{ K}$.
120. $\mu_{JT} = 35,2 \text{ K/MPa}$.
121. $p_2 = 5,066 \text{ MPa}$ ($= 50 \text{ atm}$), $\mu_{JT} = 2,193 \text{ K/MPa}$.
122. $\mu_{JT} = 3,409 \text{ K/MPa}$.
123. [$\Delta C_p = 2,59 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $C_{pm}(0,5 \text{ MPa}) = 39,35 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$] ,
 $\mu_{JT} = 3,21 \text{ K/MPa}$. Shodu můžeme považovat za velmi dobrou.
124. a) $T_2 = 302,30 \text{ K}$, b) [$\kappa = 1,416$] , $T_2 = 77,55 \text{ K}$, c) [$V_1 = 249,4 \text{ cm}^3/\text{mol}$] ,
 $T_2 = 212,75 \text{ K}$.
 Pozn. Skutečnosti, že při adiabatickém ději se dá dosáhnout nižší teploty než při izoentalpickém ději, se využívá u moderních zkapalňovačů plynů.

Kapitola 5

Termodynamika roztoků

5.I Entalpie, entropie a Gibbsova energie ideální plyné směsi

U plyné směsi, která obsahuje 30 mol.% látky A a 70 mol.% látky B vypočtete molární entalpii, entropii a Gibbsovu energii při teplotě 298,15 K a tlaku 1000 kPa. Předpokládejte platnost stavové rovnice ideálního plynu jak pro čisté látky, tak i pro směs. Načrtněte H_m a G_m při konstantní teplotě v závislosti na x_1 za standardního tlaku a za tlaku 1000 kPa. Při výpočtu použijte následujících dat ($p^\circ = 100$ kPa):

Látka	$H_m^\circ(298,15 \text{ K}, p^\circ)/(\text{J/mol})$	$S_m^\circ(298,15 \text{ K}, p^\circ)/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
A(1)	1000	150
B(2)	10000	200

Řešení: Pro molární entalpii ideální směsi ideálních plynů platí

$$\begin{aligned} H_m^\circ(T, p^\circ, \mathbf{x}) &= H_m^*(T, p, \mathbf{x}) = H_m^*(T, \mathbf{x}) = \sum_{i=1}^k x_i H_{m,i}^\circ = \\ &= 0,3 \cdot 1000 + 0,7 \cdot 10000 = 7300 \text{ J/mol.} \end{aligned} \quad (5.1)$$

Entalpie ideálního plynu nezávisí na tlaku a proto získaná hodnota platí pro jakýkoliv tlak.

Závislost molární entropie směsi ideálních plynů na teplotě, tlaku a složení je vyjádřena rovnicí

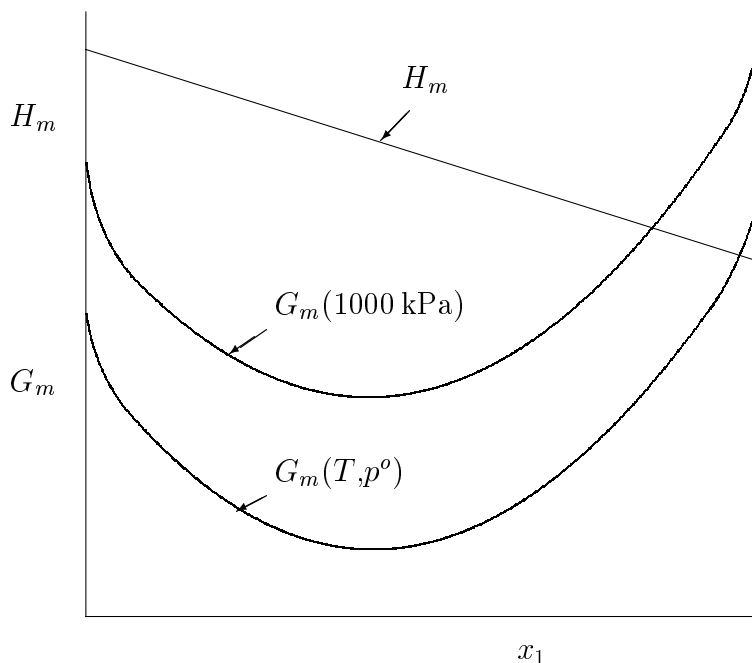
$$S_m^*(T, p, \mathbf{x}) = \sum_{i=1}^k x_i S_{m,i}^\circ(T, p^\circ) - R \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i - R \ln \frac{p}{p^\circ}. \quad (5.2)$$

Z této rovnice po dosazení zadaných údajů získáme požadovanou entropii směsi

$$\begin{aligned} S_m^*(T, p, \mathbf{x}) &= 0,3 \cdot 150 + 0,7 \cdot 200 - 8,314[0,3 \ln 0,3 + 0,7 \ln 0,7] - 8,314 \ln \frac{1000}{100} = \\ &= 170,932 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}. \end{aligned}$$

Molární Gibbsovu energii určíme z definičního vztahu, tj.

$$G_m^*(T, p, \mathbf{x}) = H_m^*(T, p, \mathbf{x}) - T S_m^*(T, p, \mathbf{x}), \quad (5.3)$$



Obrázek 5.1: Průběh molární entalpie a molární Gibbsovy energie v závislosti na složení ($T = 298,15 \text{ K}$, $p^o = 100 \text{ kPa}$)

takže pro teplotu $298,15 \text{ K}$ a tlak 1000 kPa bude

$$G_m^*(T, p, \mathbf{x}) = 7300 - 298,15 \cdot 170,932 = -43663 \text{ J/mol.}$$

Průběhy H_m^* a G_m^* jsou schematicky načrtnuty na obr.5.1.

5.II Entalpie a entropie ideální a reálné směsi reálných plynů

Vypočítejte molární entalpii, entropii a Gibbsovu energii plyné směsi, která obsahuje $30 \text{ mol.}\%$ látky A a $70 \text{ mol.}\%$ látky B, považovanou za :

a) ideální směs ideálních plynů za tlaku standardního tlaku $p^o = 100 \text{ kPa}$, b) ideální směs ideálních plynů za tlaku $p = 5000 \text{ kPa}$, c) ideální směs reálných plynů za tlaku 5000 kPa , d) reálnou směs reálných plynů za tlaku 5000 kPa , platí-li za tohoto tlaku pro výše uvedenou směs $H_d = H_m(T, p) - H^*(T, p, \text{id.sm}) = -500 \text{ J/mol}$, $S_d = S_m(T, p) - S^*(T, p, \text{id.sm}) = -2 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Navíc na základě dat v bodu d) určete dodatkovou entalpii a dodatkovou Gibbsovu energii. Výpočet proveďte pro teplotu $T = 298,15 \text{ K}$. Při výpočtu použijte následujících údajů ($p^o = 100 \text{ kPa}$):

Látka	$H_{m,i}^o(T, p^o)$ J/mol	$H_{d,i}^*(T, p)$ J/mol	$S_{m,i}^o(T, p^o)$ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$S_{d,i}^*(T, p)$ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
A(1)	1000	250	150	-0,5
B(2)	10000	-1000	200	-3

Řešení: První dvě úlohy řešíme na základě vztahů (5.1) až (5.3)

$$\begin{aligned} \text{a) } H_m^o(T, p^o, \mathbf{x}) &= 0,3 \cdot 1000 + 0,7 \cdot 10000 = 7300 \text{ J/mol,} \\ S_m^o(T, p^o, \mathbf{x}) &= 150 \cdot 0,3 + 0,7 \cdot 200 - 8,314[0,3 \ln 0,3 + 0,7 \ln 0,7] = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= 190,079 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} , \\
G_m^o(T, p^o, \mathbf{x}) &= -49372 \text{ J/mol}, \\
\text{b) } H_m^*(T, p, \mathbf{x}) &= H_m^o(T, p^o, \mathbf{x}) = 7300 \text{ J/mol}, \\
S_m^*(T, p, \mathbf{x}) &= 190,079 - 8,314 \ln \frac{5000}{100} = 157,554 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} , \\
G_m^*(T, p, \mathbf{x}) &= 7300 - 298,15(157,554) = -39675 \text{ J/mol}.
\end{aligned}$$

c) Pro ideální směs reálných plynů platí

$$\begin{aligned}
H_m(T, p, \text{id.sm.}) &= H_m^*(T, p) + \sum_{i=1}^k x_i H_{d,i}^\bullet = \sum_{i=1}^k x_i H_{m,i}^\bullet = & (5.4) \\
&= 0,3(1000 + 250) + 0,7(10000 - 1000) = 6675 \text{ J/mol},
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
S_m(T, p, \text{id.sm.}) &= S_m^*(T, p) + \sum_{i=1}^k x_i S_{d,i}^\bullet = & (5.5) \\
&= 157,554 + 0,3(-0,5) + 0,7(-3) = 155,304 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} ,
\end{aligned}$$

$$G_m(T, p, \text{id.sm.}) = H_m(T, p, \text{id.sm.}) - T S_m(T, p, \text{id.sm.}) = -39629 \text{ J/mol}.$$

ad d) Hodnoty příslušné reálné směsi určíme podle relací

$$\begin{aligned}
H_m(T, p, \mathbf{x}) &= H_m^*(T, p, \mathbf{x}) + H_d = & (5.6) \\
&= 7300 - 500 = 6800 \text{ J/mol},
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
S_m(T, p, \mathbf{x}) &= S_m^*(T, p, \mathbf{x}) + S_d = & (5.7) \\
&= 157,554 - 2 = 155,554 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} ,
\end{aligned}$$

$$G_m(T, p, \mathbf{x}) = H_m(T, p, \mathbf{x}) - T S_m(T, p, \mathbf{x}) = -39578 \text{ J/mol}.$$

Dodatková entalpie a dodatková Gibbsova energie¹ jsou určeny vztahy

$$\begin{aligned}
H^E &= H_m(T, p, \mathbf{x}) - H_m(T, p, \text{id.sm.}) = H_d(T, p, \mathbf{x}) - \sum_{i=1}^k x_i H_{d,i}^\bullet = & (5.8) \\
&= 6800 - 6675 = 125 \text{ J/mol},
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
G^E &= G_m(T, p, \mathbf{x}) - G_m(T, p, \text{id.sm.}) = G_d(T, p, \mathbf{x}) - \sum_{i=1}^k x_i G_{d,i}^\bullet = & (5.9) \\
&= -39578 - (-39629) = 51 \text{ J/mol}.
\end{aligned}$$

5.III Entalpie, entropie a Gibbsova energie směsi kapalin

Určete molární entalpii, entropii a Gibbsovu energii směsi kapalných látek obsahující 30 mol.% látky A a 70 mol.% látky B při teplotě 300 K a tlaku 100 kPa. Pro uvedenou směs jsou k dispozici hodnoty: $H^E(x_1 = 0,3) = -500 \text{ J/mol}$, $S^E(x_1 = 0,3) = -2 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Za předpokladu, že dodatkovou Gibbsovu energii vystihuje vztah $G^E = B_G x_1 x_2$, určete parametr B_G . Při výpočtu použijte následujících dat :

¹Tyto veličiny se však u plynů používají jen zřídka.

Látka	$H_{m,i}^\bullet / (\text{J/mol})$	$S_{m,i}^\bullet / (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
A(1)	-280000	70
B(2)	-240000	127

Řešení: Molární entalpie, entropie a Gibbsova energie směsi je určena relacemi

$$H_m = \sum_{i=1}^k x_i H_{m,i}^\bullet + H^E = \quad (5.10)$$

$$= 0,3(-280000) + 0,7(-240000) - 500 = -252500 \text{ J/mol},$$

$$S_m = \sum_{i=1}^k x_i S_{m,i}^\bullet - R \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i + S^E = \quad (5.11)$$

$$= 0,3(70) + 0,7(127) - 8,314[0,3 \ln 0,3 + 0,7 \ln 0,7] - 2 =$$

$$= 112,979 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1},$$

$$G_m = H_m - TS_m = -286394 \text{ J/mol}.$$

Dodatková Gibbsova energie je rovna

$$G^E = H^E - TS^E = \quad (5.12)$$

$$= -500 - 300(-2) = 100 \text{ J/mol}.$$

Parametr B_G bude mít hodnotu

$$B_G = \frac{G^E}{x_1 x_2} = \frac{100}{0,3 \cdot 0,7} = 476,2 \text{ J/mol}.$$

5.IV Koeficient izotermické stlačitelnosti u ideální směsi

Odvoďte vztah pro koeficient izotermické objemové stlačitelnosti u směsi, která splňuje Amagatův zákon, tj. u ideální směsi.

Řešení: Koeficienty izotermické stlačitelnosti směsi a i -té čisté látky jsou dány relacemi

$$\beta_T = -\frac{1}{V_m} \left(\frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_{T, \bar{x}} \quad \beta_i = -\frac{1}{V_{m,i}^\bullet} \left(\frac{\partial V_{m,i}^\bullet}{\partial p} \right)_T.$$

Při aplikaci Amagatova zákona je

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_{T, \bar{x}} = \sum_{i=1}^k x_i \left(\frac{\partial V_{m,i}^\bullet}{\partial p} \right)_T = \sum_{i=1}^k x_i (-\beta_i V_{m,i}^\bullet).$$

Koeficient izotermické stlačitelnosti u ideální směsi můžeme tudíž psát ve tvaru

$$\beta_T = -\frac{1}{(\sum_{j=1}^k x_j V_{m,j}^\bullet)} \sum_{i=1}^k x_i V_{m,i}^\bullet (-\beta_i) = \sum_{i=1}^k \frac{x_i V_{m,i}^\bullet}{\sum_{j=1}^k x_j V_{m,j}^\bullet} \beta_i = \sum_{i=1}^k \phi_i \beta_i,$$

kde

$$\phi_i = \frac{x_i V_{m,i}^\bullet}{\sum_{j=1}^k x_j V_{m,j}^\bullet},$$

je objemový zlomek i -té složky.

5.V Určení dodatkového objemu na základě hustoty roztoku a čistých látek

Směs, která obsahuje 40 mol.% ethanolu(1) a 60 mol.% vody(2) má hustotu $\rho = 0,87991 \text{ g/cm}^3$. Hustoty čistých látek při téže teplotě (25°C) jsou $\rho_2 = 0,99708 \text{ g/cm}^3$, $\rho_1 = 0,78506 \text{ g/cm}^3$. Na základě těchto dat vypočtete dodatkový objem dané směsi. Molární hmotnosti čistých látek jsou 18,016 a 46,069 g/mol.

Řešení: Molární objemy čistých látek určíme ze vztahu $V_{m,i} = M_i/\rho_i^\bullet$ a dostaneme

$$V_{m,2}^\bullet = 18,068 \text{ cm}^3/\text{mol}, \quad V_{m,1}^\bullet = 58,682 \text{ cm}^3/\text{mol}.$$

Molární objem směsi získáme z rovnice

$$V_m = \frac{\sum_{i=1}^k x_i M_i}{\rho} = \frac{0,4 \cdot 46,069 + 0,6 \cdot 18,016}{0,87991} = 33,227 \text{ cm}^3/\text{mol}.$$

Dodatkový objem směsi bude podle definice roven

$$V^E = V_m - \sum_{i=1}^k x_i V_{m,i}^\bullet = 33,227 - 0,4(58,682) - 0,6(18,068) = -1,087 \text{ cm}^3/\text{mol}.$$

5. VI Výpočet směšovacího a rozpouštěcího (integrálního²) tepla

Při smísení $n_A = 2$ mol látky A a $n_B = 3$ mol látky B v kapalně fázi bylo nutno do systému dodat teplo $Q = 3000 \text{ J}$, aby teplota zůstala konstantní (25°C). Tlak během směšování byl 100 kPa. Určete směšovací entalpii a rozpouštěcí entalpii látek A a B.

Řešení: Směšovací teplo (\equiv dodatková entalpie) je definováno jako teplo, které doprovází vznik směsi z čistých látek při dané teplotě a tlaku, vztažené na 1 mol vzniklé směsi, tj.

$$H^E = \frac{Q}{n_A + n_B} = \frac{3000}{2 + 3} = 600 \text{ J/mol}.$$

Naproti tomu rozpouštěcí teplo je definováno jako teplo, které je spojeno se smísením či rozpuštěním 1 mol čisté látky v příslušném množství „rozpuštědla“ při dané teplotě a tlaku. Pro látku A bude tedy rozpouštěcí teplo rovno

$$H_{rA} = \frac{Q}{n_A} = \frac{3000}{2} = 1500 \text{ J/mol}.$$

V případě látky B bychom získali $H_{rB} = 1000 \text{ J/mol}$.

5.VII Výpočet tepla při směšování různých roztoků

V připojené tabulce jsou uvedeny dodatkové entalpie směsi ethanolu(1) a benzenu(2) při teplotě 25°C pro několik složení. Na základě těchto hodnot určete teplo, které je nutno dodat směsi vznikající při 25°C smísením: 2 mol roztoku I obsahujícího 5 mol.% ethanolu a 3,5 mol směsi II obsahující 60 mol.% ethanolu. Tlak systému se během mísení nemění.

²Pod integrálními hodnotami rozumíme takové veličiny, které jsou spojeny s konečnou změnou složení.

x_1	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	0,95
$H^E/(J/mol)$	476	665	829	869	842	761	647	500	335	164	82

Řešení: Vzhledem k tomu, že děj probíhá za konstantního tlaku, je vyměněné teplo rovno změně entalpie a proto

$$Q = H_{kon} - H_{vch} = n_{kon}H_{kon}^E - n_I H_I^E - n_{II} H_{II}^E, \quad (5.13)$$

kde n_{kon} , H_{kon}^E ap. označuje látkové množství a směšovací teplo vzniklé směsi a veličiny s indexem I a II se týkají uvažovaných výchozích roztoků³. Pro výpočet potřebujeme znát látkové množství a složení vzniklé směsi, které určíme z látkové bilance

$$n_{kon} = n_I + n_{II} = 2 + 3,5 = 5,5 \text{ mol}, \quad x_{1,kon} = \frac{n_{1,kon}}{n_{kon}} = \frac{2 \cdot 0,05 + 3,5 \cdot 0,6}{5,5} = 0,4.$$

Z tabulky uvedené v zadání vyplývá, že tomuto konečnému složení odpovídá směšovací teplo $H_{kon}^E = 842 \text{ J/mol}$. Po dosazení tabelovaných hodnot do rovnice (5.13) dostaneme

$$Q = 5,5 \cdot 842 - 2 \cdot 476 - 3,5 \cdot 647 = 1414,5 \text{ J/mol}.$$

5.VIII Výpočet parciálního molárního objemu na základě definice

K dostatečně velkému objemu roztoku sacharosy(2) ve vodě(1) byl přidán 1 g sacharosy. Objem roztoku se zvětšil o hodnotu $\Delta V = 0,63 \text{ cm}^3$. Hustota čisté sacharosy je $\rho = 1,59 \text{ g/cm}^3$ a molární hmotnost sacharosy je $342,2 \text{ g/mol}$. Vypočítejte parciální molární objem sacharosy v tomto roztoku a molární objem čisté sacharosy (v tuhém stavu).

Řešení: Molární objem čisté sacharosy je

$$V_{m2}^\bullet = \frac{M}{\rho} = \frac{342,2}{1,59} = 215,2 \text{ cm}^3/\text{mol}.$$

Pokud je objem roztoku dostatečně velký, můžeme zanedbat změnu koncentrace při přidání 1 g sacharosy a parciální molární objem sacharosy je potom dán vztahem

$$\bar{V}_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_s} \right)_{T,p,n_1} \doteq \frac{\Delta V}{\Delta n} = \frac{0,63}{1/342,2} = 215,6 \text{ cm}^3/\text{mol}.$$

5.IX Stanovení parciálních molárních objemů ze závislosti objemu systému na molalitě

Závislost celkového objemu soustavy $\text{H}_2\text{O}(1) + \text{NaBr}(2)$ na molalitě \underline{m}_2 je dána rovnicí

$$V = V_1^o + a \underline{m}_2 + b \underline{m}_2^{3/2} + c \underline{m}_2^2, \quad (5.14)$$

kde V je objem roztoku (v cm^3), který obsahuje 1 kg vody a \underline{m}_2 mol NaBr. Při teplotě 25°C a tlaku $101,32 \text{ kPa}$ platí: $V_1^o = 1002,93 \text{ cm}^3/\text{kg}$, $a = 23,19 \text{ kg cm}^3/\text{mol}$, $b = 2,2 \text{ cm}^3 \text{ kg}^{3/2}/\text{mol}^{3/2}$, $c = -0,018 \text{ cm}^3 \text{ kg}^2/\text{mol}^2$. Na základě těchto údajů určete závislost veličin \bar{V}_1 a \bar{V}_2 na molalitě \underline{m}_2 a jejich hodnoty pro $\underline{m}_2 = 2 \text{ mol/kg}$.

³Protože směšování probíhá také za konstantní teploty, můžeme změnu entalpie počítat pomocí směšovacích entalpií.

Řešení: Protože molalita \underline{m}_2 udává látkové množství složky 2 rozpuštěné v 1 kg vody, určíme parciální molární objem NaBr v roztoku z definiční rovnice

$$\bar{V}_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{T,p,n_1} = \left(\frac{\partial V}{\partial \underline{m}_2} \right)_{T,p} = \quad (5.15)$$

$$= a + (3/2)b\sqrt{\underline{m}_2} + 2c\underline{m}_2 = 23,19 + 3,3\sqrt{\underline{m}_2} - 0,36\underline{m}_2. \quad (5.16)$$

Parciální molární objem vody získáme nejspíše ze vztahu

$$V = n_1^o \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2 = n_1^o \bar{V}_1 + \underline{m}_2 \bar{V}_2, \quad (5.17)$$

kde $n_1^o = 1000/18,016 = 55,51$ mol je látkové množství vody v 1 kg. Pro \bar{V}_1 potom z rovnice (5.17) vyplývá

$$\bar{V}_1 = \frac{V - \underline{m}_2 \bar{V}_2}{n_1^o} = \frac{V_1^o - (1/2)b\underline{m}_2^{3/2} - c\underline{m}_2^2}{n_1^o} = \quad (5.18)$$

$$= 18,07 - 0,019\underline{m}_2^{3/2} + 0,0032\underline{m}_2^2. \quad (5.19)$$

Dosadíme-li do rovnice (5.16) a (5.19), dostaneme hodnoty

$$\bar{V}_1 = 17,95 \text{ cm}^3/\text{mol}, \quad \bar{V}_2 = 27,14 \text{ cm}^3/\text{mol}.$$

5.X Určení parciálních molárních objemů ze závislosti molárního objemu na složení

Pro systém aceton(1)+benzen(2) byla při teplotě 25°C zjištěna tato závislost molárního objemu na složení:

$$V_m = x_1 V_{m1}^\bullet + x_2 V_{m2}^\bullet + b x_1 x_2, \quad (5.20)$$

kde $V_{m1}^\bullet = 73,936 \text{ cm}^3/\text{mol}$ a $V_{m2}^\bullet = 89,412 \text{ cm}^3/\text{mol}$ jsou molární objemy čistých látek a $b = -0,27 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Vypočtěte parciální molární objemy obou látek v ekvimolární směsi.

Řešení: Parciální molární objemy jsou určeny relacemi

$$\bar{V}_1 = V_m + (1 - x_1) \left(\frac{\partial V_m}{\partial x_1} \right)_{T,p}, \quad \bar{V}_2 = V_m - x_1 \left(\frac{\partial V_m}{\partial x_1} \right)_{T,p}, \quad (5.21)$$

z nichž po dosazení výrazu

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial x_1} \right)_{T,p} = V_{m1}^\bullet - V_{m2}^\bullet + b(x_2 - x_1),$$

získaného derivací rovnice (5.20), (po úpravě) dostaneme

$$\bar{V}_1 = V_{m1}^\bullet + b(1 - x_1)^2, \quad \bar{V}_2 = V_{m2}^\bullet + b x_1^2. \quad (5.22)$$

Na základě těchto vztahů pak pro $x_1 = 0,5$ obdržíme konkrétní hodnoty parciálních molárních objemů obou složek

$$\bar{V}_1 = 73,936 + (-0,27)0,5^2 = 73,868 \text{ cm}^3/\text{mol}, \quad \bar{V}_2 = 89,344 \text{ cm}^3/\text{mol}.$$

5.XI Určení parciálních molárních entalpií z integrálního rozpouštěcího tepla

V tab.5.1 je uvedeno integrální rozpouštěcí teplo H_{rozp} kyseliny sírové, tj. teplo, které se vymění s okolím při rozpuštění 1 mol H_2SO_4 v určitém množství vody při teplotě $25^\circ C$ a normálním tlaku. Z tabelovaných dat je zřejmé, že velikost tohoto tepelného efektu závisí na poměru látkových množství vody a kyseliny sírové $n_{rel} = n_{H_2O}/n_{H_2SO_4}$. Na základě těchto údajů vypočtete teplo spojené s rozpuštěním 1 mol kyseliny sírové v nekonečném množství roztoku kyseliny sírové, který obsahuje 1 mol H_2SO_4 na 20 mol vody. Určete rovněž teplo, které se uvolní, přidáme-li 1 mol kyseliny sírové do velkého množství vody, tj. při $n_{rel} \rightarrow \infty$.

Tabulka 5.1: Integrální rozpouštěcí teplo kyseliny sírové v kJ/mol v závislosti na relativním látkovém množství vody

n_{rel}	H_{rozp}	n_{rel}	H_{rozp}
0,5	-15,73	20	-71,50
1,0	-28,07	50	-73,35
5,0	-58,03	100	-73,97
10,0	-67,03	1000	-78,58
		∞	-96,19

Řešení: Protože látkové množství kyseliny sírové je stále konstantní, můžeme při výpočtu parciální molární dodatkové entalpie vody \bar{H}_1^E aplikovat definiční vztah pro parciální molární veličiny

$$\bar{H}_1^E = \left(\frac{\partial H}{\partial n_1} \right)_{T,p,n_2} = \left(\frac{\partial H_{rozp}}{\partial n_{rel}} \right)_{T,p}. \quad (5.23)$$

Aproximujeme-li hodnotu $(\partial H_{rozp}/\partial n_{rel})_{T,p}$ aritmetickým průměrem dvou poměrů diferencí, pak pro $n_{rel} = 20$ dostaneme

$$\begin{aligned} \bar{H}_1^E &= \left(\frac{\partial H_{rozp}}{\partial n_{rel}} \right)_{T,p} \doteq \frac{1}{2} \left[\frac{H_{rozp,i+1} - H_{rozp,i}}{n_{rel,i+1} - n_{rel,i}} + \frac{H_{rozp,i} - H_{rozp,i-1}}{n_{rel,i} - n_{rel,i-1}} \right] = \\ &= \frac{1}{2} \left[\frac{-73,35 + 71,50}{50 - 20} + \frac{-71,50 + 67,03}{20 - 10} \right] = -0,254 \text{ kJ/mol}. \end{aligned} \quad (5.24)$$

Parciální molární rozpouštěcí teplo kyseliny sírové, tj. teplo, které je spojeno s rozpuštěním 1 mol kyseliny sírové ve velkém množství roztoku kyseliny sírové, určíme ze vztahu

$$H_{rozp} = n_1 \bar{H}_1^E + n_2 \bar{H}_2^E \quad (5.25)$$

a pro $n_1 = n_{rel} = 20$, $n_2 = 1$ mol, $\bar{H}_1^E = -0,254$ kJ/mol získáme

$$\bar{H}_2^E = H_{rozp} - n_1 \bar{H}_1^E = -71,50 - 20(-0,254) = -66,42 \text{ kJ/mol}. \quad (5.26)$$

Pro $n_{rel} = \infty$ platí $(\partial H_{rozp}/\partial n_{rel})_{T,p} = 0$ a $\lim_{n_{rel} \rightarrow \infty} \bar{H}_2^E = H_{rozp}$. Při rozpuštění jednoho molu kyseliny sírové ve velkém množství vody přejde do okolí teplo o hodnotě 96,19 kJ, které se označuje jako první rozpouštěcí teplo.

5.XII Aplikace Gibbsovy-Duhemovy rovnice

Pro aktivitu vody(1) ve vodném roztoku sacharosu(2) byla při teplotě 100°C zjištěna následující závislost na složení

$$\ln a_1 = \ln x_1 + b(1 - x_1)^2, \quad (5.27)$$

kde $b = -5$. Určete závislost aktivity sacharosu na složení pro standardní stavy:
a) čistá složka za teploty a tlaku soustavy (pro $x_2 = 1,0$ platí $a_2 = 1,0$ resp. $\gamma_2 = 1,0$), b) nekonečně zředěný vodný roztok (pro $x_1 = 1,0$ platí $a_2 = x_2$ resp. $\gamma_2^{[x]} = 1,0$).

Řešení: Úlohu budeme řešit s použitím Gibbsovy-Duhemovy rovnice

$$x_1 \left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial x_1} \right)_{T,p} + (1 - x_1) \left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial x_1} \right)_{T,p} = 0, \quad (5.28)$$

z níž explicitně vyjádříme výraz obsahující aktivitu a_2 (dále uvažujeme konstantní teplotu a konstantní tlak)

$$\frac{d \ln a_2}{dx_1} = -\frac{x_1}{1 - x_1} \frac{d \ln a_1}{dx_1} = -\frac{x_1}{1 - x_1} \left[\frac{1}{x_1} - 2b(1 - x_1) \right] = -\frac{1}{1 - x_1} + 2bx_1.$$

Integrací této rovnice obdržíme vztah

$$\ln a_2 = \int \left[-\frac{1}{1 - x_1} + 2bx_1 \right] dx_1 = \ln(1 - x_1) + bx_1^2 + \text{konst.} \quad (5.29)$$

Hodnotu integrační konstanty určíme podle zvoleného standardního stavu.

ad a) V prvním případě bude platit $x_1 = 0$ ($x_2 = 1$), $a_2 = 1,0$ a z rovnice (5.29) dostaneme

$$\ln a_2 = \ln 1 = \ln 1 + b \cdot 0 + \text{konst.},$$

tj. konst.=0, a tedy platí

$$\ln a_2 = \ln(1 - x_1) + bx_1^2 = \ln(1 - x_1) - 5x_1^2.$$

ad b) V druhém případě je $x_1 = 1$ ($x_2 = 0$), $a_2 = x_2$, a z rovnice (5.29) dostaneme konst.= $-b$, a tedy

$$\ln a_2^{[x]} = \ln(1 - x_1) + b(x_1^2 - 1) = \ln(1 - x_1) - 5(x_1^2 - 1).$$

5.XIII Výpočet fugacitních koeficientů složek plynné směsi

Vypočítejte parciální tlaky a fugacity obou složek v systému dusík(1)+diethylether(2) při $y_1 = 0,99$, $p = 5$ MPa a teplotě 25°C. Molární objem plynné fáze můžeme vyjádřit vztahem

$$V_m = \mathbf{RT}/p + B = \mathbf{RT}/p + B_{11}y_1^2 + 2B_{12}y_1y_2 + B_{22}y_2^2. \quad (5.30)$$

Při 25°C platí $B_{11} = -5$ cm³/mol, $B_{22} = -1165$ cm³/mol, $B_{12} = -67$ cm³/mol.

Řešení: Parciální tlaky složek mají hodnoty

$$p_1 = py_1 = 5 \cdot 0,99 = 4,95 \text{ MPa}, \quad p_2 = 0,05 \text{ MPa}.$$

Fugacitní koeficienty složek určíme podle vztahu

$$\ln \varphi_i = \ln \frac{f_i}{p_i} = \ln \frac{f_i}{py_i} = \frac{1}{RT} \int_0^p \left[\bar{V}_i - \frac{RT}{p} \right] dp. \quad (5.31)$$

Parciální molární objemy potřebné k řešení této rovnice odvodíme použitím závislosti (5.30) a relací (5.21) a dostaneme

$$\bar{V}_1 = \frac{RT}{p} + B_{11} + y_2^2[2B_{12} - B_{11} - B_{22}], \quad \bar{V}_2 = \frac{RT}{p} + B_{22} + y_1^2[2B_{12} - B_{11} - B_{22}]. \quad (5.32)$$

Fugacitní koeficienty obou složek jsou potom určeny vztahy

$$\begin{aligned} \ln \varphi_1 &= \ln \frac{f_1}{py_1} = \left[B_{11} + y_2^2(2B_{12} - B_{11} - B_{22}) \right] \frac{p}{RT}, \\ \ln \varphi_2 &= \ln \frac{f_2}{py_2} = \left[B_{22} + y_1^2(2B_{12} - B_{11} - B_{22}) \right] \frac{p}{RT}. \end{aligned} \quad (5.33)$$

Dosazením konkrétních hodnot dostaneme

$$\ln \varphi_1 = \left[-5 + 0,01^2(-2 \cdot 67 + 1165 + 5) \right] \frac{5}{8,314 \cdot 298,15} = -0,00947$$

a odtud $\varphi_1 = 0,9906$ a $f_1 = 5 \cdot 0,99 \cdot 0,9906 = 4,903$ MPa. Podobně pro druhou složku získáme $\varphi_2 = 0,7392$ a $f_2 = 0,0369$ MPa.

5.XIV Výpočet fugacity složky ve směsi s použitím Lewisova - Randallova pravidla

Vypočítejte fugacitu složek ve směsi methanu ($x_1 = 0,89$) a butanu ($x_2 = 0,11$) za tlaku $p = 6,9$ MPa a teploty $87,8^\circ\text{C}$. Použijte Lewisova-Randallova pravidla a generalizovaného diagramu fugacitních koeficientů.

Řešení: Při použití Lewisova-Randallova pravidla určíme fugacity složek ve směsi tak, že za dané teploty a tlaku (bez ohledu na složení) určíme fugacity čistých látek f_i^\bullet a fugacity složek ve směsi jsou určeny relací

$$f_i = x_i f_i^\bullet. \quad (5.34)$$

Použijeme-li generalizovaného diagramu fugacitních koeficientů, je nutno ještě určit redukovanou teplotu a redukovaný tlak jednotlivých složek. Při použití dat z tab. III (příloha) dostaneme pro methan tyto hodnoty: $T_r = 360,95/190,6 \doteq 1,90$, $p_r = 6,9/4,60 = 1,50$, jimž v diagramu na obr. 4.6, str.141 odpovídá $\varphi_1 = 0,95$, a tak

$$f_1 = 6,9 \cdot 0,89 \cdot 0,95 = 5,83 \text{ MPa}.$$

Pro butan analogicky určíme

$$\begin{aligned} T_r &= \frac{360,95}{425,1} = 0,848, & p_r &= \frac{6,9}{3,8} = 1,86, & \varphi_2 &= 0,30, \\ f_2 &= 6,9 \cdot 0,11 \cdot 0,30 = 0,228 \text{ MPa} \end{aligned}$$

5.XV Výpočet chemického potenciálu, aktivity a aktivitního koeficientu ze závislosti dodatkové Gibbsovy energie na složení

U systému benzen(1)+cyklohexan(2) byla na základě dat o rovnováze mezi kapalnou a parní fází při 70°C určena závislost

$$G^E / (\text{J/mol}) = Bx_1x_2 = 1000x_1x_2. \quad (5.35)$$

Za předpokladu, že při této teplotě jsou molární Gibbsovy energie čistých látek v kapalném stavu rovny hodnotám $G_{m1}^\bullet = 117550 \text{ J/mol}$, $G_{m2}^\bullet = 18284 \text{ J/mol}$, potom u směsi obsahující 40 mol.% benzenu vypočtete: a) molární Gibbsovu energii směsi, b) chemické potenciály složek, c) aktivitní koeficienty a aktivity složek. d) Řešte úlohy v bodech a) až c) pro případ $G_{m1}^\bullet = G_{m2}^\bullet = 0$.

Řešení: ad a) Molární Gibbsova energie je dána vztahem

$$\begin{aligned} G_m &= \sum_{i=1}^k x_i G_{m,i}^\bullet + RT \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i + G^E = \\ &= 0,4 \cdot 117550 + 0,6 \cdot 18284 + 8,314 \cdot 343,15 [0,4 \ln 0,4 + 0,6 \ln 0,6] + \\ &+ 0,4 \cdot 0,6 \cdot 1000 = 56310,33 \text{ J/mol}. \end{aligned} \quad (5.36)$$

ad b) Pro chemický potenciál i -té složky u binárního systému plyne ze vztahu (5.36) relace

$$\mu_i = G_{m,i}^\bullet + RT \ln x_i + B(1 - x_i)^2, \quad (5.37)$$

z níž po dosazení dostaneme

$$\begin{aligned} \mu_1 &= 117550 + 8,314 \cdot 343,15 + 1000(1 - 0,4)^2 = 115295,87 \text{ J/mol}, \\ \mu_2 &= 16986,64 \text{ J/mol}. \end{aligned}$$

ad c) Aktivitní koeficient a aktivita jsou určeny relacemi

$$\ln \gamma_i = \frac{B}{RT} (1 - x_i)^2, \quad a_i = x_i \gamma_i. \quad (5.38)$$

Po dosazení konkrétních hodnot získáme

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= \frac{1000}{8,314 \cdot 343,15} (1 - 0,4)^2 = 0,12618, \quad \gamma_1 = 1,1345, \quad a_1 = 0,4538, \\ \gamma_2 &= 1,0577, \quad a_2 = 0,6346. \end{aligned}$$

ad d) Po dosazení nulových hodnot molární Gibbsovy energie čistých látek do vztahů (5.36) a (5.37) dostaneme

$$G_m = -1680,06 \text{ J/mol}, \quad \mu_1 = -2254,13 \text{ J/mol}, \quad \mu_2 = -1297,35 \text{ J/mol}.$$

Hodnoty aktivitních koeficientů a aktivit zůstávají stejné.

5.XVI Výpočet středních aktivitních koeficientů elektrolytu pomocí limitního Debyeova-Hückelova zákona

Vypočítejte střední aktivitní koeficient při teplotě 25°C :

- a) jodidu cesného v roztoku o koncentraci 0,01 mol/dm³,
- b) chloridu draselného v roztoku o molalitě 0,01 mol/kg, který dále obsahuje 0,01 mol/kg NaCl,
- c) chloridu draselného v roztoku o molalitě 0,01 mol/kg, který dále obsahuje 0,01 mol/kg CuSO₄,
- d) síranu hlinitého v roztoku o molalitě 0,001 mol/kg.

Řešení: Pro střední aktivitní koeficienty elektrolytů ve zředěných roztocích platí Debyeův-Hückelův limitní zákon:

$$\ln \gamma_{\pm} = -Az_+z_-\sqrt{I}, \quad (5.39)$$

kde A je konstanta závislá na teplotě (pro 25°C má hodnotu 1,1762 mol^{-1/2}·kg^{1/2}), z_+ a z_- jsou nábojová čísla iontů vzniklých disociací elektrolytu a I je iontová síla, definovaná vztahem

$$I = \frac{1}{2} \sum_i \underline{m}_i z_i^2, \quad (5.40)$$

kde z_i značí nábojové číslo i -tého iontu a \underline{m}_i jeho molalitu.

ad a) V tomto případě je udána koncentrace c v molech na 1 dm³ roztoku. Je proto nutné přepočítat tento údaj na molalitu \underline{m} (látkové množství, vztážené na 1 kg rozpouštědla, zpravidla vody). Pokud je hustota roztoku stejná jako hustota vody (tj. u zředěných roztoků), přepočet se provádí podle vztahu

$$\underline{m} = \frac{1000 c}{1000 - c M} = \frac{1000 \cdot 0,01}{1000 - 0,01 \cdot 259,8094} = 0,010026 \text{ mol/kg}. \quad (5.41)$$

(Nahradit molalitu látkovou koncentrací je možné pouze u velmi zředěných roztoků). Pro iontovou sílu platí

$$I = \frac{1}{2}(0,010026 \cdot 1 + 0,010026 \cdot 1) = 0,010026 \text{ mol/kg}$$

a dosazením do Debyeova-Hückelova zákona (5.39) dostaneme střední aktivitní koeficient:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{\pm} &= -1,1762 \cdot 1 \cdot 1 \cdot \sqrt{0,010026} = -0,11777 \\ \gamma_{\pm} &= 0,8889 \end{aligned}$$

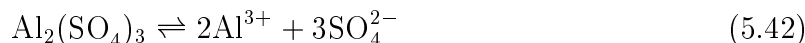
ad b) V tomto případě musíme zahrnout do výpočtu iontové síly všechny ionty, vzniklé disociací obou sloučenin. Tedy platí

$$\begin{aligned} I &= \frac{1}{2}(0,01 \cdot 1 + 0,01 \cdot 1 + 0,01 \cdot 1 + 0,01 \cdot 1) = 0,02 \text{ mol/kg} \\ \ln \gamma_{\pm} &= -1,1762 \cdot 1 \cdot 1 \cdot \sqrt{0,02} = -0,1663 \\ \gamma_{\pm} &= 0,8467 \end{aligned}$$

ad c) I v tomto případě je nutné zahrnout do výpočtu iontové síly všechny ionty přítomné v roztoku, přestože síran měďnatý zde působí jen jako indiferentní elektrolyt. Platí tedy

$$\begin{aligned} I &= \frac{1}{2}(0,01 \cdot 1 + 0,01 \cdot 1 + 0,01 \cdot 4 + 0,01 \cdot 4) = 0,05 \text{ mol/kg} \\ \ln \gamma_{\pm} &= -1,1762 \cdot 1 \cdot 1 \cdot \sqrt{0,05} = -0,2630 \\ \gamma_{\pm} &= 0,7687 \end{aligned}$$

ad d) Při výpočtu iontové síly síranu hlinitého je třeba vzít v úvahu, že při disociaci této soli vzniká různý počet aniontů a kationtů a molality iontů v roztoku nejsou proto rovny molalitě rozpuštěné látky. Disociace probíhá podle rovnice



a

$$\underline{m}_{\text{Al}^{3+}} = 2\underline{m}_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} \quad , \quad \underline{m}_{\text{SO}_4^{2-}} = 3\underline{m}_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} \cdot$$

Iontová síla má proto hodnotu

$$I = \frac{1}{2}(0,002 \cdot 9 + 0,003 \cdot 4) = 0,015 \text{ mol/kg}$$

a pro střední aktivitní koeficient dostaneme

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{\pm} &= -1,1762 \cdot 2 \cdot 3 \cdot \sqrt{0,015} = -0,8643 \\ \gamma_{\pm} &= 0,4213 \end{aligned}$$

5.XVII Iontová síla, střední aktivita, aktivitní koeficient

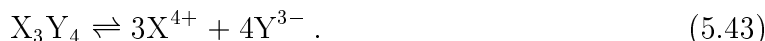
Při teplotě 25°C bylo v 750 g vody rozpuštěno 63 mg sloučeniny X_3Y_4 o molární hmotnosti 140 g/mol.

a) Vypočítejte iontovou sílu, střední aktivitní koeficient a střední iontovou aktivitu pro tento roztok. Předpokládejte, že X_3Y_4 se ve vodném roztoku chová jako silný elektrolyt.

b) Jaké budou hodnoty těchto veličin v případě, že v uvedeném roztoku rozpustíme ještě 0,015 mol síranu draselného?

Předpokládejte platnost limitního Debyeova-Hückelova zákona, jehož konstanta má při této teplotě hodnotu $1,1762 \text{ mol}^{-1/2}\text{kg}^{1/2}$.

Řešení: X_3Y_4 jako silný elektrolyt je ve vodném roztoku zcela disociován



Molalitu X_3Y_4 vypočteme z navážky ($m_{\text{X}_3\text{Y}_4} = m_2 = 0,063 \text{ g}$, $m_{\text{H}_2\text{O}} = m_1 = 0,75 \text{ kg}$):

$$\underline{m}_{\text{X}_3\text{Y}_4} = \frac{m_2}{M_2 \cdot m_1} = \frac{0,063}{140 \cdot 0,75} = 6 \cdot 10^{-4} \text{ mol/kg}.$$

Rovněž síran draselný je silný elektrolyt, který ve vodném roztoku zcela disociuje



a jeho molalita je

$$\underline{m}_{\text{K}_2\text{SO}_4} = \frac{n_{\text{K}_2\text{SO}_4}}{m_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{0,015}{0,75} = 0,02 \text{ mol/kg}.$$

Iontová síla. Při výpočtu iontové síly je nutno vzít v úvahu, že při disociaci soli v roztoku může vznikat různý počet kationtů a aniontů a molality obou iontů v roztoku nejsou pak rovny molalitě rozpuštěné látky.

ad a) Ze stechiometrie reakce 5.43 plyne

$$\underline{m}_{\text{X}^{4+}} = 3\underline{m}_{\text{X}_3\text{Y}_4}, \quad z_+ = 4 \quad \text{a} \quad \underline{m}_{\text{Y}^{3-}} = 4\underline{m}_{\text{X}_3\text{Y}_4}, \quad z_- = 3$$

a pak

$$\begin{aligned}
 I &= \frac{1}{2} \sum_i \underline{m}_i z_i^2 = \frac{1}{2} (\underline{m}_{X^4} z_+^2 + \underline{m}_{Y^{3-}} z_-^2) = \\
 &= \frac{1}{2} (3\underline{m}_{X_3Y_4} 4^2 + 4\underline{m}_{Y_3Y_4} 3^2) = \\
 &= 0,0252 \text{ mol/kg}.
 \end{aligned}$$

ad b) Iontová síla roztoku je dána molalitami všech iontů, tedy včetně K_2SO_4 :

$$\begin{aligned}
 I &= \frac{1}{2} \sum_i \underline{m}_i z_i^2 = \frac{1}{2} (\underline{m}_{X^{4+}} z_+^2 + \underline{m}_{Y^{3-}} z_-^2 + \underline{m}_{K^+} z_+^2 + \underline{m}_{SO_4^{2-}} z_-^2) \\
 &= \frac{1}{2} (3\underline{m}_{X_3Y_4} 4^2 + 4\underline{m}_{X_3Y_4} 3^2 + 2\underline{m}_{K_2SO_4} 1^2 + \underline{m}_{K_2SO_4} \cdot 2^2) \\
 &= 42\underline{m}_{X_3Y_4} + 3\underline{m}_{K_2SO_4} = 0,0852 \text{ mol/kg}.
 \end{aligned}$$

Střední aktivitní koeficient. Podle limitního Debyeova-Hückelova zákona (5.39) dostaneme:

$$\begin{aligned}
 a) \quad \ln \gamma_{\pm} &= -1,1762 \cdot 4 \cdot 3 \cdot \sqrt{0,0252} = -2,2402, \\
 \gamma_{\pm} &= 0,1064, \\
 b) \quad \ln \gamma_{\pm} &= -1,1762 \cdot 4 \cdot 3 \cdot \sqrt{0,0852} = -4,1192, \\
 \gamma_{\pm} &= 0,01626.
 \end{aligned}$$

Střední iontová aktivita. Střední iontová aktivita elektrolytu typu $A_{\nu^+}B_{\nu^-}$

$$a_{\pm} = (a_+^{\nu^+} \cdot a_-^{\nu^-})^{1/(\nu^+ + \nu^-)}, \quad (5.45)$$

kde $a_+ = \gamma_+ \cdot (\underline{m}_+ / \underline{m}^o)$ a $a_- = \gamma_- \cdot (\underline{m}_- / \underline{m}^o)$. Pro $\underline{m}^o = 1 \text{ mol/kg}$ dostaneme

$$\begin{aligned}
 a_{\pm} &= \left[\left(\gamma_+ \cdot 3 \frac{\underline{m}_{X_3Y_4}}{\underline{m}^o} \right)^3 \cdot \left(\gamma_- \cdot 4 \frac{\underline{m}_{X_3Y_4}}{\underline{m}^o} \right)^4 \right]^{1/(3+4)} = \\
 &= (\gamma_+^3 \cdot \gamma_-^4)^{1/7} \cdot \left[3^3 \cdot 4^4 \cdot \left(\frac{\underline{m}_{X_3Y_4}}{\underline{m}^o} \right)^7 \right]^{1/7}.
 \end{aligned} \quad (5.46)$$

Střední aktivitní koeficient je geometrickým průměrem aktivitních koeficientů jednotlivých druhů iontů

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu^+} \cdot \gamma_-^{\nu^-})^{1/(\nu^+ + \nu^-)} = (\gamma_+^3 \cdot \gamma_-^4)^{1/7}, \quad (5.47)$$

takže pro případ, že v roztoku jsou pouze ionty X^{4+} a Y^{3-} platí ($6912 = 3^3 \cdot 4^4$)

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot \sqrt[7]{6912} \cdot \frac{\underline{m}_{X_3Y_4}}{\underline{m}^o} = 0,1064 \cdot 3,536 \cdot \frac{6 \cdot 10^{-4}}{1} = 2,306 \cdot 10^{-4}.$$

Jsou-li v roztoku ionty X^{4+} , Y^{3-} , K^+ a SO_4^{2-} , je hodnota středního aktivitního koeficientu jiná a platí

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot \sqrt[7]{6912} \cdot \frac{\underline{m}_{X_3Y_4}}{\underline{m}^o} = 0,01626 \cdot 3,536 \cdot 6 \cdot 10^{-4} = 3,450 \cdot 10^{-5}.$$

Za přítomnosti síranu draselného je tedy střední iontová aktivita menší.

Úlohy:

1. Kolik binárních, ternárních a kvaternárních systémů lze teoreticky vytvořit z pěti nezávislých složek.
2. Zjistěte počet binárních a ternárních systémů, které by mohly teoreticky vzniknout ze čtyř, pěti a šesti nezávislých složek.
3. Je pravda, že při vzniku ideální směsi z čistých složek za konstantní teploty a tlaku jsou nulové následující veličiny: a) ΔH , b) ΔU , c) ΔS , d) ΔG , e) ΔV ? Která odpověď je správná?
4. Odvoďte vztah pro koeficient izobarické objemové roztažnosti u směsi, která splňuje Amagatův zákon.
5. Na základě molárních tepelných kapacit pro čisté látky odvoďte vztah pro C_{vm} směsi, která splňuje Amagatův zákon.
Návod: Vyjděte ze vztahu: $C_{vm} = C_{pm} + T \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p^2 / \left(\frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_T = C_{pm} - TV_m \alpha^2 / \beta$.
6. Vypočtete molární entalpii, entropii a Gibbsovu energii při teplotě 300 K a tlaku 10 MPa pro plynnou směs, která obsahuje 40 mol.% látky A a 60 mol.% látky B. Předpokládejte platnost stavové rovnice ideálního plynu. Při výpočtu použijte následujících dat ($p^\circ = 100$ kPa):

Látka	$H_{m,i}^\circ(300 \text{ K}, p^\circ) / (\text{J/mol})$	$S_{m,i}^\circ(300 \text{ K}, p^\circ) / (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
A	1000	150
B	10000	200

7. Vypočtete molární entalpii, entropii a Gibbsovu energii při teplotě 300 K a tlaku 10 MPa pro plynnou směs, která obsahuje 40 mol.% látky A a 60 mol.% látky B. Předpokládejte, že se tato směs chová ideálně (podle Amagatova zákona). Při výpočtu použijte následujících dat, která se vztahují ke standardnímu tlaku $p^\circ = 100$ kPa.

Látka	$H_{m,i}^\circ(T, p^\circ)$ J/mol	$H_{d,i}^\bullet(T, p)$ J/mol	$S_{m,i}^\circ(T, p^\circ)$ J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	$S_{d,i}^\bullet(T, p)$ J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
A	1000	500	150	-1
B	10000	-2000	200	-5

H_d a S_d je tzv. doplňková entalpie a entropie. Doplňková entalpie je definována vztahem $H_d(T, p) = H_m(\text{real}, T, p) - H_m(\text{id.plyn}, T, p)$. Analogickým vztahem je definována doplňková entropie.

8. Určete molární entalpii, entropii a Gibbsovu energii kapalné směsi obsahující 40 mol.% látky A a 60 mol.% látky B při teplotě 300 K a tlaku 100 kPa. Při výpočtu použijte následujících dat:

Látka	$H_{m,i}^\bullet / (\text{J/mol})$	$S_{m,i}^\bullet / (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
A	-280000	70
B	-240000	127

Pro uvedenou směs dále platí:

$$H^E(x_A=0,4) = -700 \text{ J/mol}, \quad S^E(x_A=0,4) = -3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} .$$

9. Jaké hodnoty molární entalpie, entropie a Gibbsovy energie bychom získali u směsi definované v př. 8, pokud bychom vycházeli z hodnot $H_{m,i}^\bullet = S_{m,i}^\bullet = 0$, kde $i = 1, 2$?
10. Molární objemy vody(1) a ethanolu(2) při 20°C mají hodnoty $V_{m1}^\bullet = 18,05 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $V_{m2}^\bullet = 58,31 \text{ cm}^3/\text{mol}$. U směsi, která obsahuje 40 mol.% ethanolu byl zjištěn dodatkový objem $V^E = -1,10 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Za předpokladu, že pro tento systém je možné aplikovat vztah (jen jako hrubé přiblížení skutečnosti) $V^E = B_v x_1 x_2$, kde B_v nezávisí na složení, odhadněte hustotu směsi, která obsahuje 9 mol.% ethanolu (zbytek je voda). Při výpočtu použijte $M_1 = 18,016 \text{ g/mol}$, $M_2 = 46,07 \text{ g/mol}$. Jakou hodnotu bychom získali za předpokladu platnosti Amagatova zákona? Výsledek srovnajte s experimentálně získanou hodnotou $\rho = 0,9685 \text{ g/cm}^3$.
11. Při smísení $n_A = 2 \text{ mol}$ látky A a $n_B = 3 \text{ mol}$ látky B, jejichž teplota byla 25°C, bylo nutno do systému dodat teplo $Q = 3000 \text{ J}$, aby teplota systému zůstala konstantní (25°C). Tlak během směšování byl 100 kPa. Určete: a) molární směšovací entalpii, b) molární rozpouštěcí entalpii látky A.
12. Bylo odváženo 27,6 g ethanolu(1) a 109,2 g benzenu(2) a obě látky přeneseny do kalorimetru. Po vytemperování na teplotu 25°C byla proražena membrána, která oddělovala obě látky. Pokles teploty při směšování byl kompenzován elektrickým ohřevem. Bylo použito proudu o intenzitě 0,5 A a topného tělíska o odporu 100 Ω , jímž po dobu 69,6 s procházel proud. Na základě těchto údajů vypočtete směšovací teplo a integrální rozpouštěcí teplo ethanolu v benzenu. Hodnoty molární hmotnosti ethanolu a benzenu jsou 46,0 a 78,1 g/mol.
13. Pro systém voda(1) + triethylamin(2) při 25°C platí $H^E = -6400 x_1 x_2 \text{ J/mol}$, $C_{pm} = x_1 C_{pm,1}^\bullet + x_2 C_{pm,2}^\bullet = 75 x_1 + 217 x_2 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, kde tepelné kapacity $C_{pm,i}^\bullet$ nezávisí na teplotě. Na základě těchto údajů vypočtete: a) změnu teploty při vzniku ekvimolární směsi z čistých látek, b) složení směsi, při kterém smícháním čistých látek o teplotě 25°C docílíme největší změny teploty a tuto změnu určete.
14. Závislost dodatkové entalpie binární směsi látek A a B na složení vystihuje vztah $H^E/(\text{J/mol}) = 4000 x_A x_B$. Určete dodatkové teplo směsi, která obsahuje 25 mol.% látky A a rozpouštěcí (integrální) teplo látky A při tomto složení. Za předpokladu platnosti uvedené závislosti určete, při jakém složení bude směšovací a rozpouštěcí teplo látky A maximální.
15. Směšovací teplo ethanolu(1) a benzenu(2) při teplotě 25°C je pro několik složení uvedeno v tabulce. Na základě těchto hodnot určete teplo, které je nutno dodat směsi, vzniklé při 25°C smísením: a) 4 mol roztoku obsahujícího 5 mol.% ethanolu a 1 mol směsi obsahující 80 mol.% ethanolu, b) 4 mol roztoku obsahujícího 10 mol.% ethanolu a 1 mol směsi obsahující 60 mol.% ethanolu, c) 2 mol roztoku obsahujícího 5 mol.% ethanolu a 1,4 mol směsi obsahující 90 mol.% ethanolu, d) 2 mol roztoku obsahujícího 5 mol.% ethanolu a 2,25 mol směsi obsahující 90 mol.% ethanolu.

x_1	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	0,95
$H^E/(\text{J/mol})$	476	665	829	869	842	761	647	500	335	164	82

16. Na základě kalorimetrického měření byla u binárního systému látek A a B při teplotě 300 K a $x_A=0,4$ zjištěna směšovací entalpie $H^E=-720$ J/mol a na základě fázových rovnováh při téže složení $G^E=240$ J/mol. Vyjděte z uvedených hodnot a určete u tohoto systému: a) dodatkovou entropii S^E při $x_A=0,4$, b) směšovací entropii při stejném složení. c) Za předpokladu, že koncentrační závislost dodatkové entalpie a dodatkové Gibbsovy energie lze vystihnout vztahy $H^E = B_H x_A x_B$ a $G^E = B_G x_A x_B$, vypočtete hodnoty B_H , B_G a odpovídající B_S .
17. Na základě výsledků korelace dodatkových veličin v př.16 určete hodnoty H^E , G^E uvažovaného systému při teplotě 300 K a $x_A=0,75$. Odhadněte navíc dodatkovou Gibbsovu energii u tohoto systému při teplotě 310 K a $x_A=0,75$.
18. V termochemických tabulkách se pro cyklohexan ve stavu ideálního plynu při teplotě 25°C a tlaku 101,325 kPa uvádí hodnota $G_m^o = 31,76$ kJ/mol. Určete molární Gibbsovu energii cyklohexanu v kapalném stavu za tlaku 101,32 kPa, jestliže víte, že při této teplotě je tlak nasycených par cyklohexanu 13,01 kPa. Předpokládejte, že páry cyklohexanu se chovají podle stavové rovnice ideálního plynu, a u kapalného cyklohexanu zanedbejte vliv tlaku na Gibbsovu energii.
19. V termochemických tabulkách se pro plynný cyklohexan ve stavu ideálního plynu při teplotě 25°C a tlaku 101,325 kPa uvádí hodnota Gibbsovy energie $G_m^o=31,76$ kJ/mol a entropie $S_m^o=298,23$ J·mol⁻¹·K⁻¹. Při teplotě 25°C má cyklohexan tlak nasycených par 13,01 kPa a výparnou entalpii 33344 J/mol. Na základě těchto dat vypočtete molární Gibbsovu energii cyklohexanu v kapalném stavu při teplotě 25 a 70°C. Předpokládejte, že páry cyklohexanu se chovají podle stavové rovnice ideálního plynu a zanedbejte vliv tlaku na Gibbsovu energii a entropii v kapalném stavu. Za jakého dalšího předpokladu je možné provést výpočet?
20. Kterou z následujících rovnic můžete použít k vyjádření objemu binárního reálného roztoku při konstantních hodnotách T a p ?
- $V = n_1 V_{m,1}^\bullet + n_2 V_{m,2}^\bullet$,
 - $V = n_1 \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{T,p,n_2} + n_2 \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{T,p,n_1} + \Delta V_{\text{směš.}}$,
 - $V = n_1 \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{T,p,n_2} + n_2 \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{T,p,n_1}$,
 - $V = n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2$,
 - $V = n_1 V_{m,1}^\bullet + n_2 V_{m,2}^\bullet + \Delta V_{\text{směš.}}$
- kde n_1 , n_2 jsou látková množství složek, \bar{V}_1 , \bar{V}_2 jsou parciální molární objemy složek a $V_{m,1}^\bullet$, $V_{m,2}^\bullet$ jsou molární objemy čistých složek za teploty a tlaku systému.
21. Látky A a B mají při určité teplotě, jistém tlaku a složení $x_A=0,25$ hodnoty parciálních molárních objemů $\bar{V}_A = 20$ cm³/mol, $\bar{V}_B = 50$ cm³/mol. Jaký objem bude mít systém, který obsahuje čtyři moly této směsi?
22. Do velké nádrže obsahující směs ethanolu (30 mol.%) a vody (70 mol.%) bylo přidáno 1000 cm³ ethanolu ($\rho(\text{čistý ethanol}) = 0,8$ g/cm³). Objem roztoku se zvětšil o 700 cm³. Určete parciální molární objem ethanolu. K jaké koncentraci se bude vztahovat?
23. Hustota čistého ethanolu(2) při 25°C je 0,7851 g/cm³. Přidáme-li do nádrže obsahující tisíc litrů roztoku ethanolu ve vodě další 2 mol C₂H₅OH, zvětší se objem roztoku o 108,3 cm³. Na základě těchto údajů vypočtete: a) molární objem čistého ethanolu, b) parciální molární objem ethanolu ve vodě při velkém zředění, c) zvětšení

objemu roztoku při ideálním chování ethanolu a vody. Ethanol má molární hmotnost 46,07 g/mol.

24. Ve směsi ethanol(1) + voda(2), v níž je molární zlomek vody $x_2=0,4$, má parciální molární objem ethanolu hodnotu $\bar{V}_1 = 57,2 \text{ cm}^3/\text{mol}$; hustota tohoto roztoku je $\rho = 0,8494 \text{ g/cm}^3$. Vypočtěte parciální molární objem vody v této směsi. $M_1 = 46,07 \text{ g/mol}$, $M_2 = 18,016 \text{ g/mol}$.
25. U systému aceton(1) + chloroform(2) o teplotě 25°C byly zjištěny následující hodnoty parciálních molárních objemů:

x_1	0,0	0,34	0,60	1,0
$\bar{V}_1/(\text{cm}^3/\text{mol})$	72,74	73,85	74,06	73,99
$\bar{V}_2/(\text{cm}^3/\text{mol})$	80,66	80,44	80,41	80,85

Na základě těchto hodnot vypočtěte: a) hustotu (v g/cm^3) a molární objem této směsi při $x_1=0,34$, b) směšovací objem při $x_1=0,34$. Při výpočtu uvažujte molární hmotnosti $M_1 = 58,08 \text{ g/mol}$, $M_2 = 119,38 \text{ g/mol}$.

26. Objem systému (v cm^3) voda(1) + chlorid sodný(2), obsahujícího při 25°C 1 kg vody, je v závislosti na molalitě NaCl dán vztahem
 $V = a + b \underline{m}_2 + c \underline{m}_2^{3/2} + d \underline{m}_2^2 = 1001,38 + 16,625 \underline{m}_2 + 1,774 \underline{m}_2^{3/2} + 0,119 \underline{m}_2^2$.
 Na základě této závislosti určete: a) parciální molární objem NaCl ve vodném roztoku při $\underline{m}_2=0,0; 0,1; 0,5; 1,0$ a $\underline{m}_2 = 2,0 \text{ mol kg}^{-1}$. b) Při stejných koncentracích určete rovněž parciální molární objem vody.
27. Závislost objemu systému, který obsahuje 1 kg vody a n mol methanolu (při teplotě 20°C), na látkovém množství methanolu vystihuje vztah
 $V = V_1^o + a n + b n^2 [\text{cm}^3]$,
 kde $V_1^o = 1001,4 \text{ cm}^3$, $a = 40 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $b = 2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-2}$. Na základě této závislosti určete parciální molární objemy obou látek při molalitě methanolu $\underline{m}_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1 \text{ mol/kg}$.
28. Načrtněte graf, vysvětlující princip úsekové metody určování parciálních molárních objemů u binární směsi. Kdy budou mít obě látky stejné parciální molární objemy?
29. Pro směs $\text{CO}_2(1) + \text{H}_2(2)$ při teplotě 40°C platí vztah (u CO_2 do tlaku 1 MPa a u H_2 do tlaku 10 MPa)
 $V_m = \mathbf{RT}/p + B_{11} x_1^2 + B_{22} x_2^2 + 2 B_{12} x_1 x_2$,
 kde $B_{11} = -119 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $B_{22} = 14 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $B_{12} = -1 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Na základě těchto dat určete u směsi obsahující 90 mol.% CO_2 parciální molární objemy složek při uvedené teplotě a tlaku 2 MPa.
30. Směs methanu(1) a neopentanu(2) o teplotě 90°C a tlaku 1 MPa obsahuje 40 mol.% methanu. Vypočtěte parciální molární objem obou složek a při výpočtu aplikujte tlakový viriální rozvoj s druhým viriálním koeficientem.
 Data (v cm^3/mol): $B_{11} = -24$, $B_{22} = -566$, $B_{12} = -106$.
31. Vypočtěte kolik methanu musí obsahovat směs methan(1) + neopentan(2), udržovaná na teplotě 90°C při tlaku 1 MPa, aby parciální molární objem methanu byl

právě roven hodnotě objemu plynoucí ze stavové rovnice ideálního plynu, tj. RT/p . Předpokládejte, že stavové chování směsi popisuje tlakový viriální rozvoj s druhým viriálním koeficientem. Načrtněte rovněž závislost $V_m = f(x_1)$ pro tento případ. Data jsou uvedena u př. 30.

32. Dodatek objemu směsi, která obsahuje 42,5 mol.% ethanolu(2) (zbytek je voda(1)), má při teplotě 25°C maximální hodnotu $V_{max}^E = -1,087 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Určete parciální molární objemy obou složek za uvedených podmínek.
Data: $\rho_1 = 0,99708 \text{ g/cm}^3$, $\rho_2 = 0,78506 \text{ g/cm}^3$, $M_2 = 46,07 \text{ g/mol}$, $M_1 = 18,016 \text{ g/mol}$.
33. Přidáme-li 1 mol vody do relativně velkého objemu vodného roztoku obsahujícího 40 mol.% methanolu, zvýší se objem systému o $17,35 \text{ cm}^3$. Pokud do stejného systému přidáme 1 mol methanolu, zvýší se jeho objem o $39,0 \text{ cm}^3$. Určete hustotu roztoku, který obsahuje 40 mol.% methanolu. Molární hmotnosti vody a methanolu jsou 18,016 a 32,032 g/mol.
34. U systému 1-butanol(1) + 1-pentylamin(2) byla na základě naměřených směšovacích tepel při 15°C vypočtena parciální molární směšovací tepla \overline{H}_i^E . Hodnoty \overline{H}_i^E jsou pro několik složení uvedeny v následující tabulce.

x_1	0,0	0,1	0,25	0,4	0,5	0,6	1,0
$\overline{H}_1^E / (\text{J/mol})$	-7785	-7983	-6693	-4559	-3116	-1872	0
$\overline{H}_2^E / (\text{J/mol})$	0	0,27	-303	-1353	-2537	-4059	-10100

Na základě těchto dat určete následující tepelné efekty: a) směšovací teplo při $x_1=0,1$, b) teplo vyměněné s okolím po přidání 2 mol 1-butanolu k velkému množství 1-pentylaminu, c) teplo spojené s přidáním 1 mol 1-pentylaminu k velkému množství směsi o složení $x_1=0,4$, d) teplo spojené se smísením 4 mol směsi o složení $x_1=0,25$ se 3 mol směsi o složení $x_1=0,6$.

35. Závislost směšovací entalpie systému benzen(1) + 2,2-dimethylbutan(2) na složení při 25°C lze aproximovat vztahem $H^E / (\text{J/mol}) = H^M = 3630 x_1 x_2$. Na základě tohoto vztahu určete teplo spojené s následujícími ději:
a) přidání 2 mol benzenu do nekonečně velkého množství 2,2-dimethylbutanu,
b) přidání 1 mol benzenu k nekonečně velkému množství směsi benzenu a 2,2-dimethylbutanu o složení $x_1=0,5$,
c) přidání 4 mol 2,2-dimethylbutanu k 6 mol uvažované směsi o složení $x_1=0,5$.
36. Na základě následujících dat vypočtete diferenciální směšovací teplo 1-butylchloridu(1) ve směsi butylchloridu a 1-heptanolu, která obsahuje 10 mol.% 1-butylchloridu a zbytek 1-heptanol.

x_1	0,05	0,1	0,15	0,20	0,25	0,30
$H^E / (\text{J/mol})$	112	225	332	431	525	615

37. Dodatekovou entalpii binární směsi látek A a B lze určit podle rovnice $H^E / (\text{J/mol}) = 4000 x_A x_B$. Určete integrální a diferenciální rozpouštěcí teplo látky A ve směsi, která obsahuje 25 mol.% látky A.

38. Vypočtete teplo, které vymění s okolím vodný roztok téměř zaplňující velkou nádrž a obsahující 2 mol KCl(2) na 1 kg vody, jestliže do nádrže přidáme: a) 100 g vody, b) 100 g KCl. Molární hmotnost KCl a vody jsou 74,55 a 18,016 g/mol. K výpočtu použijte následující tabelární údaje $\overline{H}_i - H_{mi}^\bullet$ v kJ/mol.

\underline{m}_{KCl}	0	0,1	0,5	1,0	2,0	3,0	4,8
$\overline{H}_2 - H_2^\bullet(s)$	17,23	17,70	17,28	16,85	15,61	14,73	13,65
$\overline{H}_1 - H_1^\bullet(\ell)$	0	-0,0003	0,0013	0,0077	0,04	0,078	0,156

39. Na základě dat v př. 38 určete teplo, které doprovází rozpuštění 1 mol KCl v roztoku obsahujícím 1 kg vody a 2 mol KCl. Rozpuštění probíhá při teplotě 25°C.
40. Závislost směšovacího tepla na složení u systému benzen(1) + heptan(2) při 25°C vystihuje rovnice $H^E = x_1 x_2 [A - B(1 - 2x_1)]$, kde $A = 3675$ J/mol, $B = 1010$ J/mol. Vypočtete hodnoty diferenciálních směšovacích entalpií při složení, které odpovídá maximu na křivce $H^E = f(x_1)$.
41. Vypočtete fugacity a fugacitní koeficienty složek směsi methan(1) + neopentan(2) obsahující 40 mol.% methanu při teplotě 90°C a tlaku 1 MPa. Použijte dat z př. 30.
42. Určete maximální a minimální hodnoty fugacitních koeficientů složek směsi methanu(1) a neopentanu(2) při teplotě 90°C a tlaku 1 MPa. Použijte dat v př. 30.
43. Pro chemický potenciál první složky u binární plyné směsi platí relace $\mu_1 = \mu_1^\circ + RT \ln(px_1/p^\circ) + RT \ln \varphi_1$, kde μ_1° je chemický potenciál čisté složky ve stavu ideálního plynu při teplotě T , standardním tlaku p° , x_1 je molární zlomek první složky ve směsi a φ_1 je fugacitní koeficient této složky. Posuďte zda je možné, aby v případě reálného chování obou složek byl fugacitní koeficient jednotkový. Při řešení úlohy vyjděte z definice fugacitního koeficientu a ze závislosti molárního objemu na složení.
44. Při jakém složení směsi, obsahující methan(1) a neopentan(2) za teploty 90°C a tlaku 1 MPa, bude fugacitní koeficient methanu jednotkový? Použijte dat z př. 30.
45. Určete fugacitní koeficienty a fugacity složek ve směsi $N_2(x_1 = 0,076) + H_2(x_2 = 0,230) + NH_3(x_3 = 0,694)$ při teplotě 723 K a tlaku 101 MPa pomocí Lewisova-Randallova pravidla. Při výpočtu aplikujte generalizovaný diagram fugacitních koeficientů.
46. V př. 41 byly vypočteny exaktním způsobem fugacitní koeficienty methanu a neopentanu při teplotě 90°C a tlaku 1 MPa v binární směsi obsahující 40 mol.% methanu. Vypočtete znovu tyto fugacitní koeficienty podle Lewisova-Randallova pravidla (potřebná data najdete v př. 30). Určete rovněž procentickou odchylku v získaných fugacitních koeficientech. Při jakém složení dostaneme nulové odchylky?
47. V ternárním systému, u jehož složek můžeme aplikovat Lewisovo-Randallovo pravidlo, určete molární zlomky složek, odpovídající následujícím případům: a) $f_1 = 0,2$ MPa, b) $f_1 = 1$ MPa, c) $f_2 = 0,2$ MPa, d) $f_3 = 0,6$ MPa. Pro čisté látky platí: $f_1^\bullet = 2$ MPa, $f_2^\bullet = 1,25$ MPa, $f_3^\bullet = 3$ MPa.

48. U systému voda(1) + sacharosa(2) máme možnost z měření parciálního tlaku vody nad roztokem určit aktivitu vody ($a_1 = p_1/p_1^\ominus$, kde p_1^\ominus je tlak nasycených par vody). Jaká by byla hodnota aktivity sacharosy (bez ohledu na složení) v případě, kdy platí $x_1 = p_1/p_1^\ominus$. Uvažujte v obou případech standardní stav čistá složka za teploty a tlaku systému.
49. Pro jistou směs platí při teplotě 298,15 K a tlaku 100 kPa pro všechna složení $H^E(x_1) = f(x_1) = 0$. Za uvedených podmínek byla při $x_1=0,1$ určena hodnota aktivního koeficientu $\gamma_1 = 1,5$. Na základě těchto údajů určete co možno nejpřesněji γ_1 při teplotě 308,15 K a tlaku 100 kPa.
50. U jistého systému byly při teplotě 300 K, tlaku 0,1 MPa a složení $x_1=0,2$ zjištěny hodnoty těchto veličin: $\gamma_1 = 2,325$, $\overline{H}_1^E = 500 \text{ J/mol}$ a $\overline{V}_1 = 85 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Molární objem čisté látky 1 je za daných podmínek $V_{m1}^\bullet = 83 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Na základě těchto dat vypočtete: a) aktivní koeficient γ_1 při 320 K a tlaku 0,1 MPa, b) aktivní koeficient γ_1 při teplotě 300 K a tlaku 10 MPa, c) tlak, na který musíme zkomprimovat uvažovanou směs, abychom při zvýšení teploty o 5°C nezměnili aktivitu látky. Při řešení předpokládejte, že se při těchto malých změnách teploty a tlaku hodnoty \overline{H}_1^E a \overline{V}_1 nemění.
51. U systému ethanol(1) + benzen(2), který obsahuje 10 mol.% ethanolu, byly při teplotě 300 K a standardním tlaku zjištěny hodnoty parciálních molárních směšovací entalpií $\overline{H}_1^E = 3100 \text{ J/mol}$, $\overline{H}_2^E = 390 \text{ J/mol}$. Určete o kolik procent se změní aktivní koeficienty složek u tohoto systému při zvýšení teploty o 10 K, za předpokladu, že uvedené entalpie nezávisí na teplotě. Poznámka: Využijte relace $d \ln \gamma_1 = \frac{d\gamma_1}{\gamma_1}$.
52. Za konstantní teploty a tlaku je změna Gibbsovy energie měřítkem nevratnosti fyzikálních i chemických dějů. Čím bude hodnota této veličiny zápornější, tím spontánněji může daný děj probíhat. Při směšování dvou látek 1 a 2 se změna molární Gibbsovy energie rozděluje na část ideální a reálnou. Ideální část je dána relací $\Delta G_{id} = \mathbf{RT} \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i$, pro reálnou část platí vztah $\Delta G_{real} = G^E = \mathbf{RT} \sum_{i=1}^k x_i \ln \gamma_i$. Uvažte, kdy je směšování nebo rozpouštění čistých látek při vzniku binárního roztoku spontánnější: a) u systémů s kladnými odchylkami od ideální směsi, b) u systémů se zápornými odchylkami od ideální směsi. Který z těchto systémů má při velkých odchylkách od ideality sklon k odměsení složek (vytvoření omezeně mísitelného systému)?
53. Dokažte, že pro binární ideální směs ($\mu_i = \mu_i^\bullet + \mathbf{RT} \ln x_i$) je splněna Gibbsova-Duhemova rovnice $\sum_{i=1}^2 x_i \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_1} \right)_{T,p} = 0$.
54. U systému voda(1) + sacharosa(2) máme možnost z měření tlaku nad roztokem zjistit aktivitu vody ($a_1 = p/p_1^\ominus$). Je možno z těchto měření určit aktivitu sacharosy? Naznačte případně postup.
55. U systému ethanol(1) + voda(2) byly při teplotě 70°C , tlaku 66,3 kPa a složení $x_1=0,4$ zjištěny aktivní koeficienty obou látek $\gamma_1 = 1,296$ a $\gamma_2 = 1,380$. Na základě těchto údajů vypočtete dodatkovou a směšovací Gibbsovu energii.

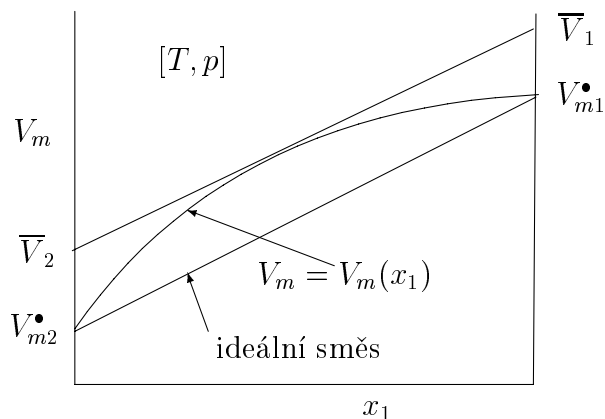
56. Dokažte, že při složení, které odpovídá maximu na křivce $G^E = f(x_1)$ za konstantní teploty a tlaku, mají aktivitní koeficienty obou složek binárního systému stejnou hodnotu.
57. U tzv. regulárního dvousložkového roztoku platí pro aktivitu první složky vztah $\ln a_1 = \ln x_1 + b(1 - x_1)^2$, kde parametr b je závislý na teplotě a tlaku. Při jakém složení může platit, že $a_1 = 1,0$, a to: a) z hlediska fyzikálního, b) z hlediska matematického?
58. Ze vztahu pro dodatkovou Gibbsovu energii jistého binárního systému $G^E = x_1 x_2 [A + B T]$, kde $A=3900 \text{ J/mol}$, $B=-5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, určete při teplotě 300 K a $x_1=0,25$ diferenciální směšovací entalpie obou látek. Na základě získaných hodnot vypočtete o kolik procent se změny aktivitní koeficienty obou složek při zvýšení teploty o 10 K. Pozn. Při výpočtu aplikujte vztah: $d\gamma_i/\gamma_i = d \ln \gamma_i$.
59. S pomocí dat uvedených v př.58 vypočtete při teplotě 300 K a $x_1=0,25$ hodnoty G^E , H^E , S^E a aktivitní koeficienty složek.
60. Koncentrační a teplotní závislost dodatkové Gibbsovy energie systému diethylether(1) + chloroform(2) lze vystihnout vztahem $G^E/(\text{J/mol}) = x_1 x_2 [-3520 + 7,4 T]$. Zjistěte jak se mění veličiny G^E , H^E , S^E a aktivitní koeficienty s teplotou. Určete rovněž hodnoty těchto veličin při teplotě 300 K a $x_1=0,6$.
61. Jak velké chyby (v procentech - základ je ideální směs) se dopustíme při určení aktivity tetrachlormethanu(2) ve směsi s cyklohexanem(1) za předpokladu platnosti ideálního chování při teplotě 300 K a $x_1=0,95$? Pro tento systém byl z experimentálních dat zjištěn vztah $G^E/(\text{J/mol}) = x_1 x_2 [560 - 0,94 T]$.
62. Vypočítejte střední aktivitní koeficient a střední aktivitu $\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2$ (málo rozpustná sůl) v nasyceném roztoku při 20°C , jehož molalita při této teplotě je $1,04 \cdot 10^{-6} \text{ mol/kg}$. Konstanta limitního Debyeova-Hückelova zákona A při této teplotě má hodnotu $1,167 \text{ kg}^{1/2}\cdot\text{mol}^{-1/2}$ (pro přirozený logaritmus).
63. Pro střední aktivitní koeficient síranu chromitého v roztoku o molalitě 0,5 mol/kg byla při teplotě 25°C experimentálně stanovena hodnota $\gamma_{\pm} = 0,019$. Jaká je střední aktivita elektrolytu? Standardní stav: $m^\circ = 1 \text{ mol/kg}$.
64. Střední aktivita silného elektrolytu $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ ve vodném roztoku o molalitě rovné 0,1 mol/kg je $a_{\pm} = 0,094$. Jaká je hodnota středního aktivitního koeficientu? Standardní stav: $m^\circ = 1 \text{ mol/kg}$.
65. Experimentální hodnota středního aktivitního koeficientu pro $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ve vodném roztoku jisté koncentrace je 0,139, střední aktivita elektrolytu je 0,042. Vypočítejte:
a) kolik gramů $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ obsahuje 200 g tohoto roztoku,
b) iontovou sílu.
66. Jak koncentrovaný roztok jodidu draselného je třeba připravit, aby střední iontová aktivita KI byla 0,04? Jaká bude hodnota středního aktivitního koeficientu? Standardní stav: $m^\circ = 1 \text{ mol/kg}$. Při výpočtu použijte limitního Debyeova-Hückelova zákona ($t = 25^\circ\text{C}$, $A = 1,176 \text{ kg}^{1/2}\cdot\text{mol}^{-1/2}$) a řešte postupnými aproximacemi.

67. Vypočítejte střední aktivitní koeficient HCl a H₂SO₄ ve vodných roztocích o molalitě 0,001 mol.kg⁻¹. Předpokládejte úplnou disociaci a platnost limitního Debyeova-Hückelova zákona ($t = 25^\circ\text{C}$, $A = 1,176 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$).
68. Vypočítejte střední aktivitní koeficient a aktivitu síranu měďnatého ve vodném roztoku o molalitě 0,005 mol/kg při teplotě 0°C, který navíc obsahuje ještě 0,007 mol/kg síranu draselného. Předpokládejte úplnou disociaci a platnost limitního Debyeova-Hückelova zákona ($A = 1,132 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$).
69. Kolik molů chloridu draselného je nutno přidat do roztoku síranu draselného o molalitě 0,001 mol.kg⁻¹, který obsahuje celkem 0,5 kg vody, aby střední aktivitní koeficient síranu draselného poklesl na hodnotu 0,792? Předpokládejte platnost limitního Debyeova-Hückelova zákona ($t = 25^\circ\text{C}$, $A = 1,176 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$).
70. Chlorid kovu v roztoku o molalitě 0,01 mol/kg má střední aktivitní koeficient $\gamma_{\pm} = 0,421$. Stanovte mocenství kovu. Předpokládejte platnost limitního Debyeova-Hückelova zákona ($t = 25^\circ\text{C}$, $A = 1,176 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$).

Výsledky:

- Počet binárních systémů: $\binom{5}{2} = 10$,
Počet ternárních systémů: $\binom{5}{3} = 10$,
Počet kvaternárních systémů: $\binom{5}{4} = 5$.
- $k = 4$, $n_B = 6$, $n_T = 4$,
 $k = 5$, $n_B = 10$, $n_T = 10$,
 $k = 6$, $n_B = 15$, $n_T = 20$.
- a), b), e).
- $V = \sum_{i=1}^k x_i V_i^\bullet$, $\alpha = (1/V) \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = [1/(\sum_{j=1}^k x_j V_j^\bullet)] \sum_{i=1}^k x_i \left(\frac{\partial V_i^\bullet}{\partial T} \right)_p =$
 $= \sum_{i=1}^k \frac{1}{\sum_{j=1}^k x_j V_j^\bullet} \frac{V_i^\bullet x_i}{1} \frac{1}{V_i^\bullet} \left(\frac{\partial V_i^\bullet}{\partial T} \right)_p = \sum_{i=1}^k \frac{x_i V_i^\bullet}{\sum_{j=1}^k x_j V_j^\bullet} \alpha_i = \sum_{i=1}^k \phi_i \alpha_i$.
- $C_{vm} = \sum_{i=1}^k x_i C_{pmi}^\bullet - T (\sum_{i=1}^k x_i V_{mi}^\bullet) \frac{(\sum_{j=1}^k \phi_j \alpha_j^\bullet)^2}{\sum_{j=1}^k \phi_j \beta_j^\bullet}$, $C_{pmi}^\bullet = C_{vmi}^\bullet + T V_{mi}^\bullet (\alpha_i^\bullet)^2 / \beta_i^\bullet$,
 $C_{vm} = \sum_{i=1}^k x_i C_{vmi}^\bullet + T \sum_{i=1}^k x_i V_{mi}^\bullet \frac{(\alpha_i^\bullet)^2}{\beta_i^\bullet} - T (\sum_{i=1}^k x_i V_{mi}^\bullet) \frac{(\sum_{j=1}^k \phi_j \alpha_j^\bullet)^2}{\sum_{j=1}^k \phi_j \beta_j^\bullet}$.
- $H_m = H_m^o = 6400 \text{ J/mol}$, $S_m = 147,308 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $G_m = -37792,4 \text{ J/mol}$.
- $H_m = 5400 \text{ J/mol}$, $S_m = 143,908 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $G_m = -37772,4 \text{ J/mol}$.
- $H_m = -256700 \text{ J/mol}$, $S_m = 106,795 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $G_m = -288738,5 \text{ J/mol}$.
- $H_m = H^E = -700 \text{ J/mol}$, $S_m = S^M = 2,595 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,
 $G_m = G^M = -1478,6 \text{ J/mol}$, $G^E = 200 \text{ J/mol}$.

10. [$B_v = -4,58 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $V^E = -0,375 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $M = 20,54 \text{ g/mol}$,
 $V_m = 21,298 \text{ cm}^3/\text{mol}$], $\rho = 0,9644 \text{ g/cm}^3$ (odchylka 0,40%).
[Amagatův z.: $V_m = 21,67 \text{ cm}^3/\text{mol}$], $\rho = 0,9478 \text{ g/cm}^3$ (odchylka 2,14%).
11. $H^E = 600 \text{ J/mol}$, $H_{rozp,A} = 1500 \text{ J/mol}$.
12. [$x_1 = 0,3$, $Q = 1740 \text{ J}$], $H^E = 870,8 \text{ J/mol}$, $H_{rozp,eth} = 2900 \text{ J/mol}$.
13. a) $\Delta T_{x_1=0,5} = 10,95 \text{ K}$. b) $x_1 = 0,6297$, $\Delta T_{x_1=0,6297} = 11,70 \text{ K}$.
14. $H^E = 750 \text{ J/mol}$, $H_{rozp,A} = 3000 \text{ J/mol}$.
 $H^E(\text{max}) = 1000 \text{ J/mol}$ je při $x_A = x_B = 0,5$,
 $H_{rozp,A}(\text{max}) = 4000 \text{ J/mol}$ je při $x_A = 0$, tj. tzv. první rozpouštěcí teplo.
15. a) [$n_{kon} = 5 \text{ mol}$, $x_{1,kon} = 0,2$], $Q = \Delta H = 1906 \text{ J}$.
b) [$n_{kon} = 5 \text{ mol}$, $x_{1,kon} = 0,2$], $Q = \Delta H = 838 \text{ J}$.
c) [$n_{kon} = 3,4 \text{ mol}$, $x_{1,kon} = 0,4$], $Q = \Delta H = 1681,2 \text{ J}$.
d) [$n_{kon} = 4,45 \text{ mol}$, $x_{1,kon} = 0,5$], $Q = \Delta H = 1913,2 \text{ J}$.
16. a) $S^E = -3,2 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, b) $S^M = 2,395 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,
c) $B_H = -3000 \text{ J/mol}$, $B_G = 1000 \text{ J/mol}$, $B_S = -13,33 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
17. $H^E = -562,5 \text{ J/mol}$, $G^E = 187,5 \text{ J/mol}$, [$S^E = -2,50 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$].
 $G^E(310 \text{ K}) = 212,5 \text{ J/mol}$.
Pozn. Poslední výsledek je jen určitým přiblížením, protože zanedbává závislost dodatkové entropie na teplotě.
18. $G_m^\bullet = 26672 \text{ J/mol}$.
19. $G_m(298,\ell) = 26672 \text{ J/mol}$, $S_m(298,\ell) = 203,459 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,
 $G_m(343,\ell) = 17516 \text{ J/mol}$. Není uvažován vliv teploty na entropii cyklohexanu v kapalném stavu.
20. c), d), e).
21. $V = 170 \text{ cm}^3$.
22. $\bar{V}_1 = 40,31 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Tento parciální molární objem bude příslušet roztoku, který obsahuje 30 mol.% ethanolu.
23. a) $V_m^\bullet = 58,68 \text{ cm}^3/\text{mol}$, b) $\bar{V}_2 = 54,15 \text{ cm}^3/\text{mol}$, c) $\Delta V = 117,36 \text{ cm}^3$.
24. [$M = 34,85 \text{ g/mol}$, $V_m = 41,027 \text{ cm}^3/\text{mol}$], $\bar{V}_2 = 16,77 \text{ cm}^3/\text{mol}$.
25. a) [$M = 98,538 \text{ g/mol}$, $V_m = 78,200 \text{ cm}^3/\text{mol}$], $\rho = 1,2601 \text{ g cm}^{-3}$,
b) [$V_{Amagat} = 78,392 \text{ cm}^3/\text{mol}$], $V^E = -0,192 \text{ cm}^3/\text{mol}$.
- 26.
- | $m_2/(\text{mol/kg})$ | 0 | 0,1 | 0,5 | 1 | 2 |
|--------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\bar{V}_1/(\text{cm}^3/\text{mol})$ | 18,04 | 18,04 | 18,03 | 18,02 | 17,99 |
| $\bar{V}_2/(\text{cm}^3/\text{mol})$ | 16,62 | 17,49 | 18,62 | 19,52 | 20,86 |
27. $\bar{V}_2 = 44 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $\bar{V}_1 = 18,005 \text{ cm}^3/\text{mol}$.



Obrázek 5.2: Princip úsekové metody určování parciálních molárních objemů

28. Úseky na ose y u tečny ke křivce $V_m = V_m(x_1)$. Pokud bude mít křivka $V_m = V_m(x_1)$ extrém. Viz obr. 5.2
29. $[\delta_{12} = 2B_{12} - B_{11} - B_{22} = 103 \text{ cm}^3/\text{mol}]$, $\bar{V}_1 = 1183,8 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $\bar{V}_2 = 1399,23 \text{ cm}^3/\text{mol}$.
30. $[\delta_{12} = 378 \text{ cm}^3/\text{mol}]$, $\bar{V}_1 = 3131,3 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $\bar{V}_2 = 2513,7 \text{ cm}^3/\text{mol}$.
31. $x_2 = 0,252$, $x_1 = 0,748$.
32. $[V_{m2}^{\bullet} = 18,068 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $V_{m1}^{\bullet} = 58,682 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $V_m = 34,243 \text{ cm}^3/\text{mol}]$,
 $\bar{V}_1 = 57,596 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $\bar{V}_2 = 16,982 \text{ cm}^3/\text{mol}$.
33. $[M = 23,622 \text{ g/mol}$, $V_m = 26,01 \text{ cm}^3/\text{mol}]$, $\rho = 0,9082 \text{ g/cm}^3$.
34. a) $Q = H^E = -798,1 \text{ J/mol}$, b) $Q = -15570 \text{ J}$, c) $Q = -1353 \text{ J}$,
d) $Q = -2605,4 \text{ J}$.
- 35.
- | x_1 | 0 | 0,3 | 0,5 | 1,0 |
|------------------------------|------|--------|-------|------|
| $H^E [\text{J/mol}]$ | 0 | 762,3 | 907,5 | 0 |
| $\bar{H}_1^E [\text{J/mol}]$ | 3630 | 1778,7 | 907,5 | 0 |
| $\bar{H}_2^E [\text{J/mol}]$ | 0 | 326,7 | 907,5 | 3630 |
- a) $Q = 7260 \text{ J}$, b) $Q = 907,5 \text{ J}$, c) $x_{1, \text{kon}} = 0,3$, $Q = 2178 \text{ J}$.
36. $(\frac{\partial H^E}{\partial x_1})_{T,p} = 2200 \text{ J/mol}$, $\bar{H}_1^E = 2205 \text{ J/mol}$, $\bar{H}_2^E = 5 \text{ J/mol}$.
37. $H_{\text{rozp}, A} = 3000 \text{ J/mol}$, $\bar{H}_A^E = 2250 \text{ J/mol}$.
38. a) $[n_1 = 5,55 \text{ mol}]$, $Q_a = 0,222 \text{ kJ}$,
b) $[n_{KCl} = 1,341 \text{ mol}]$, $Q_b = 20,93 \text{ kJ}$.
39. $Q = 15,08 \text{ kJ/mol}$.
40. $x_{1, \text{max}} = 0,565$, $H^E(x_1 = 0,565) = 935 \text{ J/mol} = \bar{H}_1^E = \bar{H}_2^E$.
41. $[\delta_{12} = 378 \text{ cm}^3/\text{mol}]$, $\varphi_1 = 1,0378$, $f_1 = 0,4151 \text{ MPa}$,
 $\varphi_2 = 0,8458$, $f_2 = 0,5075 \text{ MPa}$.

42. Methan: max. $x_2 = 1$, $\varphi_1 = 1,1244$,
 min. $x_2 = 0$, $\varphi_1 = 0,9921$.
 Neopentan: max. $x_1 = 1$, $\varphi_2 = 0,9396$,
 min. $x_1 = 0$, $\varphi_2 = 0,82906$.

43. $\mathbf{RT} \ln \varphi_1 = \int_0^p [\bar{V}_1 - \mathbf{RT}/p] dp$. Fugacitní koeficient bude jednotkový v případě, že bude platit podmínka:

$$\bar{V}_1 = V_m + x_2 \left(\frac{\partial V_m}{\partial x_1} \right)_{T,p} = \mathbf{RT}/p.$$

44. $x_2 = 0,252$, $x_1 = 0,748$.

- 45.

Látka	x_i	T_c/K	p_c/MPa	T_r	p_r	φ_i^\bullet	f_i/MPa
N ₂	0,076	126,2	3,39	5,72	29,8	1,7	13,1
H ₂	0,230	41,2	1,297	34,7	77,9	-	-
NH ₃	0,694	405,6	11,35	1,78	8,98	0,88	61,8

U vodíku nebylo možno hodnoty z generalizovaného diagramu odečíst.

46. Methan: $\varphi = 0,9921$, (4,40%).

Neopentan: $\varphi = 0,8290$, (1,96%).

Nulová odchylka u methanu bude v případě čistého methanu a u neopentanu v případě čistého neopentanu. Pro oba fugacitní koeficienty nulovou odchylku nedostaneme u reálné směsi prakticky nikdy.

47. a) $x_1 = 0,1$, b) $x_1 = 0,5$, c) $x_2 = 0,16$, d) $x_3 = 0,2$, resp. $x_2 = 0,8 - x_1$.

48. $a_2 = x_2$.

49. $(\partial \ln \gamma_1 / \partial T)_p = -H_1^E / (\mathbf{RT}^2) = 0$, $\gamma_1 = 1,5$.

50. a) $\gamma_1(T_2) = 2,296$, b) $\gamma_1(p_2) = 2,343$, c) $p_2 = 4,266$ MPa.

51. $d\gamma_1/\gamma_1 = -0,0414$, klesne o 4,14%, $d\gamma_2/\gamma_2 = -0,0052$, klesne o 0,52%.

52. b). Spontánněji se budou mísit látky se zápornými odchylkami ($\gamma_i < 1,0$).

Nemísitelnost je pravděpodobnější u systému s kladnými odchylkami ($\gamma_i > 1,0$).

53. $x_1(\partial\mu_1/\partial x_1)_{T,p} + x_2(\partial\mu_2/\partial x_1)_{T,p} = x_1\mathbf{RT}(1/x_1) + x_2\mathbf{RT}(-1/x_2) = 0$.

54. Po zvolení standardního stavu pomocí Gibbsovy-Duhemovy rovnice.

55. $G^E = 847,2$ J/mol, $G^M = -1072,9$ J/mol.

56. $\ln \gamma_1 = [1/(\mathbf{RT})] [G^E + x_2(\partial G^E / \partial x_1)_{p,T}] = G^E / (\mathbf{RT}) = \ln \gamma_2$.

57. Z fyzikálního hlediska pouze při $x_1 = 1,0$. Z matematického hlediska ještě při složení, které splňuje relaci $\ln x_1 = -b(1 - x_1)^2$, tj. např. pro tyto případy:

x_1	0,01	0,1	0,2	0,28467	0,3	0,4	0,5	0,6
b	4,698	2,842	2,5147	2,4554	2,457	2,545	2,772	3,193

Toto druhé řešení je bez fyzikálního významu, protože vypočtené hodnoty již zapadají do koncentrační oblasti, která odpovídá rozpadu na dvě kapalně fáze.

58. $\overline{H}_1^E = 2193,7 \text{ J/mol}$, $\overline{H}_2^E = 243,7 \text{ J/mol}$,
 $d\gamma_1/\gamma_1 = -0,0293$, sníží o 2,93%,
 $d\gamma_2/\gamma_2 = -0,00326$, sníží o 0,33%.
59. $G^E = 450 \text{ J/mol}$, $S^E = 0,9375 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $H^E = 731,25 \text{ J/mol}$,
 $\gamma_1 = 1,718$, $\gamma_2 = 1,062$.
60. $S^E = -1,776 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $G^E = -312 \text{ J/mol}$, $H^E = -844,8 \text{ J/mol}$,
 $\gamma_1 = 0,920$, $\gamma_2 = 0,8289$
 G^E a aktivní koeficienty s teplotou stoupají. H^E, S^E se s teplotou nemění.
61. [$a_{2,id} = 0,05$, $\gamma_2 = 1,1058$, $a_2 = 0,05529$.] Aktivita je vyšší o 11%.
62. [$I = 1,56 \cdot 10^{-5} \text{ mol/kg}$], $\gamma_{\pm} = 0,9727$, $a_{\pm} = 2,5805 \cdot 10^{-6}$.
63. $a_{\pm} = 0,02423$.
64. $\gamma_{\pm} = 0,592$.
65. [$M = 368,347 \text{ g/mol}$, $\underline{m} = 0,09967 \text{ mol/kg}$], a) 7,343 g, b) $I = 0,9967 \text{ mol/kg}$.
66. $\underline{m} = 0,05235 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, $\gamma_{\pm} = 0,7641$.
67. [$I_{HCl} = 0,001 \text{ mol/kg}$, $I_{H_2SO_4} = 0,003 \text{ mol/kg}$], $\gamma_{\pm}(\text{HCl}) = 0,9635$,
 $\gamma_{\pm}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,8791$.
68. [$I = 0,041 \text{ mol/kg}$], $\gamma_{\pm} = 0,3858$, $\underline{m}_{\pm} = 0,007746 \text{ mol/kg}$, $a_{\pm} = 0,002988$.
69. [$I = 0,00983 \text{ mol/kg}$, 0,006823 mol na 1 kg vody], 0,0034115 mol.
70. [$I = 0,005(z_k + z_k^2)$, $\ln \gamma_{\pm} = \ln 0,421 = -1,1762 \cdot z_k \cdot \sqrt{0,005(z_k + z_k^2)}$], $z_k = 3$
(řešeno zkusmo).

Kapitola 6

CHEMICKÉ ROVNOVÁHY

6.I Výpočet rovnovážné konstanty

Dehydrogenace methanolu na formaldehyd probíhá v plynné fázi podle rovnice



Za atmosférického tlaku 101,325 kPa a teploty 750 K bylo v rovnovážné směsi nalezeno 42,8 mol.% formaldehydu. Vypočítejte rovnovážnou konstantu reakce pro standardní stav $f^\circ = 101,325 \text{ kPa}$ za předpokladu ideálního chování.

Řešení: Pro rovnovážnou konstantu uvedené reakce platí vztah

$$K = \frac{a_{\text{HCHO}} \cdot a_{\text{H}_2}}{a_{\text{CH}_3\text{OH}}} \quad (6.1)$$

Tuto rovnovážnou konstantu vyjádříme pro standardní stav čisté plynné látky za teploty soustavy a tlaku 101,325 kPa. Změna stechiometrických koeficientů při reakci je rovna +1. Jestliže předpokládáme ideální chování plynů, dostaneme

$$K = \frac{n_{\text{HCHO}} \cdot n_{\text{H}_2}}{n_{\text{CH}_3\text{OH}}} \frac{p}{f^\circ \sum_i n_i}$$

V našem případě je standardní fugacita f° rovna celkovému tlaku. Dále sestavíme látkovou bilanci, abychom mohli látková množství jednotlivých složek vyjádřit jedinou proměnnou - stupněm přeměny x . Jako základ výpočtu zvolíme 1 mol methanolu. Pro látkové množství methanolu v rovnováze platí

$$n_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1 - 1 \cdot x = 1 - x.$$

Látkovou bilanci uspořádáme do tabulky¹:

Látka	Nástřik	Rovnováha	Látka	Nástřik	Rovnováha
Methanol	1	$1 - 1 \cdot x$	Formaldehyd	0	$1 \cdot x$
Vodík	0	$1 \cdot x$	$\sum_i n_i$	1	$1 + 1 \cdot x$

¹V tomto případě je stupeň přeměny číselně roven látkovému množství zreagované výchozí složky a jedničku budeme pro jednoduchost vynechávat. Obecně to však neplatí. Podrobněji je tento problém osvětlen v následujícím příkladu.

Po dosazení z tabulky má rovnice pro rovnovážnou konstantu tvar

$$K = \frac{x^2}{(1-x)(1+x)} = \frac{x^2}{1-x^2}.$$

Nyní vypočítáme stupeň přeměny z obsahu formaldehydu v rovnovážné směsi. Platí vztah²

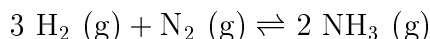
$$x_{HCHO} = 100 \frac{n_{HCHO}}{\sum_i n_i} = 100 \frac{x}{x+1} = 42,8 \text{ mol.}\%$$

Odtud vypočítáme stupeň přeměny $x = 0,7483$ a po dosazení do rovnice pro rovnovážnou konstantu získáme výsledek

$$K = \frac{0,7483^2}{(1-0,7483)(1+0,7483)} = 1,272.$$

6.II Vyjádření stupně přeměny při různém složení nástřiku

Reakce dusíku s vodíkem na amoniak probíhá podle rovnice

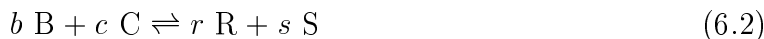


V rovnovážné směsi bylo nalezeno 25 mol.% amoniaku. Reakce byla studována za atmosférického tlaku při různých teplotách a různém složení nástřiku:

1. stechiometrické složení (teplota 446 K),
2. 100 %ní přebytek vodíku (teplota 436 K),
3. molární poměr vodíku k dusíku 1:2 (teplota 357 K),
4. 6 molů vodíku, 4 moly dusíku, 1 mol amoniaku (teplota 439 K).

Za předpokladu ideálního chování složek vypočítejte hodnotu rovnovážné konstanty reakce pro standardní stav $f^\circ = 101,325 \text{ kPa}$.

Řešení: Uvažujme obecnou chemickou reakci



Změny látkových množství jednotlivých složek jsou ve stejném vzájemném poměru jako stechiometrické koeficienty složek v reakci. Tedy platí

$$-\frac{\Delta n_B}{\nu_B} = -\frac{\Delta n_C}{\nu_C} = \frac{\Delta n_R}{\nu_R} = \frac{\Delta n_S}{\nu_S} \quad (6.3)$$

Změny látkových množství jednotlivých složek můžeme vyjádřit dvojím způsobem.

Prvý způsob je založen na použití stupně přeměny x , definovaného jako úbytek látkového množství klíčové složky (od počátečního do rovnovážného stavu reakce), vztažený na počáteční látkové množství této složky. Klíčová složka je ta výchozí látka, které je na počátku reakce v systému relativně nejméně vzhledem ke stechiometrii reakce, tj. není v nadbytku. Pro stupeň přeměny platí

$$x = \frac{n_{poc} - n_{rovn}}{n_{poc}} = \frac{\Delta n}{n_{poc}}. \quad (6.4)$$

²Pozor na rozlišení symbolu pro stupeň přeměny (x bez indexu) a symbolu pro molární zlomek (x_A , zde např. x_{HCHO}).

Látkové množství libovolné výchozí složky v rovnováze je potom dáno vztahem (index k označuje klíčovou složku)

$$n_B = n_{B,poc} - \Delta n_B = n_{B,poc} - x \frac{\nu_B}{\nu_k} n_{k,poc} . \quad (6.5)$$

Analogicky platí pro látkové množství produktu v rovnováze vztah

$$n_R = n_{R,poc} + x \frac{\nu_R}{\nu_k} n_{k,poc} . \quad (6.6)$$

Alternativním vyjádřením změny látkových množství je použití rozsahu reakce ξ , definovaného jako změna látkového množství složky, vydělená jejím stechiometrickým koeficientem³. Pro látkové množství výchozí složky v rovnováze pak platí

$$n_B = n_{B,poc} - \Delta n_B = n_{B,poc} - \nu_B \xi . \quad (6.7)$$

a látkové množství produktu v rovnováze je dáno vztahem

$$n_R = n_{R,poc} + \nu_R \xi . \quad (6.8)$$

Jestliže jsou látková množství výchozích látek na počátku reakce číselně rovna jejich stechiometrickým koeficientům, jsou stupeň přeměny x a rozsah reakce ξ číselně totožné (např. v předchozím příkladu). V obecném případě jsou mezi oběma veličinami následující rozdíly:

Stupeň přeměny x	Rozsah reakce ξ
Intenzivní veličina	Extenzivní veličina
Bezrozměrná veličina	Veličina s rozměrem mol
Hodnota vždy od nuly do jedné	Hodnota nezáporná (velikost podle nástříku)
Nutno určit klíčovou složku	Určit klíčovou složku není potřeba

Oba způsoby vyjádření látkových množství vedou samozřejmě ke stejnému výsledku. Rozsah reakce se běžně používá v chemické kinetice, stupně přeměny je využito v elektrochemii k popisu iontových rovnováh (jako stupně disociace α).

1. Stechiometrický nástřík

Klíčovou složkou může být kterákoli z výchozích látek. Zvolíme jako klíčovou složku dusík a výpočet vztáhneme na 1 mol dusíku. Pro látkové množství vodíku v rovnováze platí

$$n_{H_2} = n_{H_2,poc} - x \frac{\nu_{H_2}}{\nu_{N_2}} n_{N_2,poc} = 3 - x \cdot 3 \cdot 1 .$$

Analogicky sestavíme rovnice pro látková množství ostatních složek. Látkovou bilanci uspořádáme do tabulky:

Látka	Nástřík	Rovnováha	Látka	Nástřík	Rovnováha
Dusík	1	$1 - x$	Amoniak	0	$2x$
Vodík	3	$3 - 3x$	$\sum_i n_i$	4	$4 - 2x$

³V chemické technologii se pro tuto veličinu používá rovněž termín konverze.

Stupeň přeměny reakce zjistíme ze známého obsahu amoniaku v rovnovážné směsi. Pro molární zlomek amoniaku platí vztah

$$x_{NH_3} = \frac{2x}{4 - 2x} = 0,25,$$

z něž vypočítáme hodnotu stupně přeměny $x = 0,4$. Rovnice pro rovnovážnou konstantu uvažované reakce má za daných podmínek tvar

$$K = \frac{n_{NH_3}^2 (\sum_i n_i)^2}{n_{H_2}^3 n_{N_2}} \left(\frac{f^o}{p} \right)^2 = \frac{(2x)^2 (4 - 2x)^2}{(3 - 3x)^3 (1 - x)}.$$

Po dosazení stupně přeměny vypočítáme hodnotu $K = 1,8729$.

Při použití rozsahu reakce vyjdeme z nástřiku 1 mol dusíku a 3 mol vodíku a látková bilance má tedy tvar

Látka	Nástřik	Rovnováha	Látka	Nástřik	Rovnováha
Dusík	1	$1 - \xi$	Amoniak	0	2ξ
Vodík	3	$3 - 3\xi$	$\sum_i n_i$	4	$4 - 2\xi$

Rozsah reakce je tedy číselně roven stupni přeměny.

2. 100 %ní přebytek vodíku

Klíčovou složkou je v tomto případě dusík, neboť druhá složka (vodík) je v nadbytku. Jako základ výpočtu zvolíme 1 mol dusíku. Látkovou bilanci sestavíme do tabulky:

Látka	Nástřik	Rovnováha	Látka	Nástřik	Rovnováha
Dusík	1	$1 - x$	Amoniak	0	$2x$
Vodík	6	$6 - 3x$	$\sum_i n_i$	7	$7 - 2x$

Stupeň přeměny vypočítáme opět z molárního zlomku amoniaku v rovnovážné směsi

$$\frac{2x}{7 - 2x} = 0,25$$

a dostaneme hodnotu stupně přeměny $x = 0,7$. Rovnovážnou konstantu vypočítáme ze vztahu

$$K = \frac{(2x)^2 (7 - 2x)^2}{(6 - 3x)^3 (1 - x)} = 3,454.$$

Při vyjádření látkového množství pomocí rozsahu reakce je nejjednodušší vyjít z jednoho molu dusíku. Látková bilance má potom tvar

Látka	Nástřik	Rovnováha	Látka	Nástřik	Rovnováha
Dusík	1	$1 - \xi$	Amoniak	0	2ξ
Vodík	6	$6 - 3\xi$	$\sum_i n_i$	7	$7 - 2\xi$

I v tomto případě jsou tedy stupeň přeměny a rozsah reakce číselně totožné.

3. Poměr vodíku k dusíku 1:2

V tomto případě je klíčovou složkou vodík, jako základ výpočtu zvolíme 1 mol vodíku. Pro látkové množství dusíku v rovnováze tedy platí

$$n_{N_2} = n_{N_2, poc} - x \frac{\nu_{N_2}}{\nu_{H_2}} n_{H_2, poc} = 2 - x \cdot \frac{1}{3}.$$

Látková bilance je uvedena v tabulce:

Látka	Nástřik	Rovnováha	Látka	Nástřik	Rovnováha
Dusík	2	$2 - x/3$	Amoniak	0	$x(2/3)$
Vodík	1	$1 - x$	$\sum_i n_i$	3	$3 - x(2/3)$

Z obsahu amoniaku v rovnovážné směsi vyčíslíme stupeň přeměny $x = 0,9$ a hodnotu rovnovážné konstanty vypočítáme ze vztahu

$$K = \frac{[x(2/3)]^2 [3 - x(2/3)]^2}{(1 - x)^3 (2 - x/3)} = 1219,76.$$

S použitím rozsahu reakce je látková bilance reakce následující:

Látka	Nástřik	Rovnováha	Látka	Nástřik	Rovnováha
Dusík	2	$2 - \xi$	Amoniak	0	2ξ
Vodík	1	$1 - 3\xi$	$\sum_i n_i$	3	$3 - 2\xi$

Z obsahu amoniaku v rovnovážné směsi vypočítáme hodnotu rozsahu reakce $\xi = 0,3$. Pro rovnovážnou konstantu reakce tedy platí

$$K = \frac{(2\xi)^2 (3 - 2\xi)^2}{(2 - \xi)(1 - 3\xi)^3} = 1219,76.$$

4. Obecné složení nástřiku

Stechiometrický poměr látkového množství vodíku k dusíku je 3:1, v našem případě je však aktuální poměr 6:4, a tak je dusík z hlediska stechiometrie v nadbytku. Klíčovou složkou je tedy vodík a jako základ výpočtu zvolíme 6 molů vodíku. Pro látkové množství dusíku v rovnováze platí

$$n_{N_2} = n_{N_2,poc} - x \frac{\nu_{N_2}}{\nu_{H_2}} n_{H_2,poc} = 4 - x \cdot \frac{1}{3} \cdot 6.$$

Pro látkové množství amoniaku v rovnováze dostaneme

$$n_{NH_3} = n_{NH_3,poc} + x \frac{\nu_{NH_3}}{\nu_{H_2}} n_{H_2,poc} = 1 + x \cdot \frac{2}{3} \cdot 6.$$

Látkovou bilanci soustavy uspořádáme do tabulky:

Látka	Nástřik	Rovnováha	Látka	Nástřik	Rovnováha
Dusík	4	$4 - x \cdot 6/3$	Amoniak	1	$1 + x(2/3) \cdot 6$
Vodík	6	$6 - 6 \cdot x$	$\sum_i n_i$	11	$11 - x(2/3) \cdot 6$

Z obsahu amoniaku v rovnovážné směsi vypočítáme stupeň přeměny $x = 0,35$ a pro hodnotu rovnovážné konstanty získáme

$$K = \frac{[1 + x(2/3) \cdot 6]^2 [11 - x(2/3) \cdot 6]^2}{(6 - 6x)^3 [4 - x(6/3)]} = 2,7118.$$

Při použití rozsahu reakce má látková bilance tvar

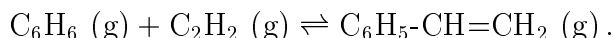
Látka	Nástřik	Rovnováha	Látka	Nástřik	Rovnováha
Dusík	4	$4 - \xi$	Amoniak	1	$1 + 2\xi$
Vodík	6	$6 - 3\xi$	$\sum_i n_i$	11	$11 - 2\xi$

Z obsahu amoniaku v rovnovážné směsi určíme hodnotu rozsahu reakce $\xi = 0,7$ a pro rovnovážnou konstantu dostaneme

$$K = \frac{(1 + 2\xi)^2(11 - 2\xi)^2}{(4 - \xi)(6 - 3\xi)^3} = 2,7118.$$

6.III Výpočet rovnovážného složení

Acetylen reaguje s benzenem za vzniku styrenu podle rovnice



Rovnovážná konstanta této reakce v plynné fázi má při teplotě 1040 K hodnotu 4,457 pro standardní stav $f^\circ = 101,325$ kPa. Vypočítejte složení rovnovážné směsi za atmosférického tlaku:

1. při ekvimolárním nástřiku výchozích složek
2. při 100% ním přebytku acetylenu
3. obsahuje-li vstupní směs 35 mol.% acetylenu, 40 mol.% benzenu, 25 mol.% styrenu.

Řešení: Při volbě standardního stavu $f^\circ = 101,325$ kPa a pro ideální chování systému má v daném případě rovnovážná konstanta tvar

$$K = \frac{n_{\text{styren}}}{n_{\text{benzen}} \cdot n_{\text{acetylen}}} \frac{f^\circ \sum_i n_i}{p}.$$

Celkový tlak je roven fugacitě plynů ve standardním stavu f° .

1. Ekvimolární nástřik

Jako klíčovou složku můžeme zvolit kteroukoliv z výchozích látek. Za základ výpočtu vezmeme 1 mol benzenu. Látkovou bilanci uspořádáme do tabulky:

Látka	Nástřik	Rovnováha	Látka	Nástřik	Rovnováha
Benzen	1	$1 - x$	Styren	0	x
Acetylen	1	$1 - x$	$\sum_i n_i$	2	$2 - x$

Po dosazení má rovnice pro rovnovážnou konstantu tvar

$$K = \frac{x(2 - x)}{(1 - x)^2} = 4,457.$$

Po úpravě dostaneme kvadratickou rovnici

$$5,457x^2 - 10,914x + 4,457 = 0$$

a jejím řešením stupeň přeměny $x = 0,5719$. (Druhý kořen rovnice $x_2 = 1,4281$ nemá fyzikální význam - podle definice stupně přeměny se jedná o veličinu, která nabývá hodnot

od nuly do jedné.) Z hodnoty stupně přeměny vypočítáme rovnovážné složení. Pro molární zlomek styrenu platí

$$x_{styren} = 100 \frac{n_{styren}}{\sum_i n_i} = 100 \frac{x}{2-x} = 40,04 \text{ mol.}\%$$

Analogicky pro obsah acetyleny a benzenu:

$$x_{benzen} = x_{acetylen} = 100 \frac{1-x}{2-x} = 29,98 \text{ mol.}\%$$

2. Přebytek acetyleny

Ve výchozí směsi je relativně méně benzenu, a proto zvolíme jako klíčovou složku benzen. Při látkové bilanci musíme vzít v úvahu, že v nástřiku je dvojnásobné množství acetyleny, ale obou látek se při reakci spotřebuje stejné množství (podle stechiometrie reakce). Látková bilance je uvedena v tabulce:

Látka	Nástřik	Rovnováha	Látka	Nástřik	Rovnováha
Benzen	1	$1-x$	Styren	0	x
Acetylen	2	$2-x$	$\sum_i n_i$	3	$3-x$

Po dosazení má rovnice pro rovnovážnou konstantu tvar

$$K = \frac{x(3-x)}{(1-x)(2-x)} = 4,457.$$

Její úpravou získáme kvadratickou rovnici pro stupeň přeměny

$$5,457x^2 - 16,731x + 8,914 = 0,$$

která má řešení $x = 0,7148$. Složení rovnovážné směsi vypočítáme stejně, jako v předcházejícím případě:

$$x_{acetylen} = 100 \frac{2-x}{3-x} = 56,24 \text{ mol.}\%, \quad x_{benzen} = 12,48 \text{ mol.}\%, \quad x_{styren} = 31,28 \text{ mol.}\%$$

Z výsledků vyplývá, že přebytek jedné z výchozích složek posune rovnováhu doprava, tj. zvýší stupeň přeměny. Molární zlomek produktu v rovnovážné směsi je však nižší, protože je směs ředěna nadbytečným acetylenem. Závislost stupně přeměny reakce a obsahu styreny v rovnovážné směsi na přebytku acetyleny je znázorněna na obr.6.1.

3. Obecný nástřik

Ve výchozí směsi je přebytek benzenu, a proto jako klíčovou složku zvolíme acetylen. Protože výchozí směs obsahuje i produkt, musíme tuto skutečnost zahrnout do látkové bilance. Jako základ výpočtu zvolíme 1 mol výchozí směsi, která obsahuje 0,35 molu acetyleny, 0,4 molu benzenu a 0,25 molu styreny. Stupeň přeměny je však vztažen na jeden mol klíčové složky. Pro látkovou bilanci proto platí následující tabulka:

Látka	Nástřik	Rovnováha	Látka	Nástřik	Rovnováha
Benzen	0,35	$0,35 - 0,35 \cdot x$	Styren	0,25	$0,25 + 0,35 \cdot x$
Acetylen	0,4	$0,4 - 0,35 \cdot x$	$\sum_i n_i$	1,0	$1,0 - 0,35 \cdot x$

Výraz pro rovnovážnou konstantu má tvar

$$K = \frac{(0,25 + 0,35x)(1 - 0,35x)}{(0,35 - 0,35x)(0,4 - 0,35x)} = 4,457.$$

Po úpravě získáme kvadratickou rovnici

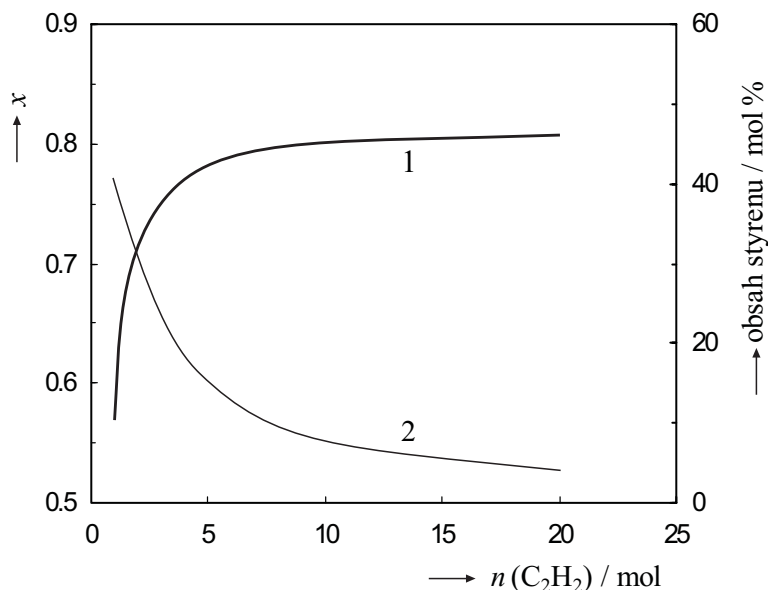
$$0,668483 x^2 - 1,434625 x + 0,37398 = 0,$$

z níž vypočítáme stupeň přeměny $x = 0,3043$. Složení rovnovážné směsi vypočteme stejně, jako v předcházejících případech

$$x_{acetylen} = 100 \frac{0,35 - 0,35x}{1 - 0,35x} = 27,25 \text{ mol.}\%, \quad x_{ben.} = 32,85 \text{ mol.}\%, \quad x_{st.} = 39,90 \text{ mol.}\%.$$

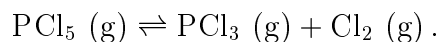
Z výsledku vyplývá, že přítomnost produktu ve výchozí směsi posune rovnováhu doleva a stupeň přeměny se sníží.

Obr. 6.1. Závislost stupně přeměny reakce (křivka 1) a obsahu styrenu v rovnovážné směsi (křivka 2) na látkovém množství acetyleny v nástřiku



6.IV Vyjádření rovnovážné konstanty pomocí parciálních tlaků

Chlorid fosforečný se rozkládá na chlorid fosforitý a chlor podle rovnice



Reakce probíhá v uzavřené nádobě (tj. za konstantního objemu) při teplotě 500 K; rovnovážná konstanta má za této teploty hodnotu 0,83 pro standardní stav $f^\circ = 101,325 \text{ kPa}$. Počáteční tlak chloridu fosforečného v nádobě byl roven atmosférickému tlaku. Vypočítejte tlak v nádobě po ustavení rovnováhy za předpokladu ideálního chování.

Řešení: Pro rovnovážnou konstantu platí vztah

$$K = \frac{a_{\text{Cl}_2} \cdot a_{\text{PCl}_3}}{a_{\text{PCl}_5}}.$$

Protože předpokládáme ideální chování jednotlivých složek, můžeme přepsat tuto rovnici do tvaru

$$K = \frac{p_{\text{Cl}_2} \cdot p_{\text{PCl}_3}}{p_{\text{PCl}_5}} \frac{1}{f^\circ}.$$

Látkovou bilanci soustavy vyjádříme s použitím parciálních tlaků. Původní parciální tlak chloridu fosforečného označíme jako p_{poc} a jeho úbytek jako Δp . Bilanci tlaků sestavíme do tabulky:

Látka	Počátek	Rovnováha	Látka	Počátek	Rovnováha
PCl_5	p_{poc}	$p_{poc} - \Delta p$	Cl_2	0	Δp
PCl_3	0	Δp	celkový tlak	p_{poc}	$p_{poc} + \Delta p$

Původní parciální tlak chloridu fosforečného má hodnotu 101,325 kPa. Dosadíme do rovnice pro rovnovážnou konstantu:

$$\frac{(\Delta p)^2}{(p_o - \Delta p)f^o} = \frac{(\Delta p)^2}{(101,325 - \Delta p) \cdot 101,325} = 0,83.$$

Po úpravě získáme kvadratickou rovnici pro Δp :

$$(\Delta p)^2 + 84,09975 \Delta p - 8521,41 = 0,$$

která má řešení $\Delta p = 59,388$ kPa. Hodnotu celkového rovnovážného tlaku potom vypočítáme ze vztahu

$$p_{celk} = p_{poc} + \Delta p = 160,638 \text{ kPa}.$$

6.V Ředění reakční směsi inertním plynem

Dehydrogenace cyklobutanu na cyklobuten probíhá v průtočném reaktoru za atmosférického tlaku a teploty 700 K. Rovnovážná konstanta této reakce má hodnotu 0,2032 pro standardní stav $f^o = 101,325$ kPa. Vypočítejte, jakým množstvím inertu musíme zředit výchozí surovinu, abychom získali stupeň přeměny 0,5. Předpokládejte ideální chování.

Řešení: V reaktoru probíhá reakce



Přítomnost inertního plynu ovlivní celkové látkové množství, a protože se při reakci mění součet stechiometrických koeficientů, ovlivní i stupeň přeměny. Za základ výpočtu zvolíme 1 mol cyklobutanu. Látkovou bilanci sestavíme do tabulky:

Látka	Nástřik	Rovnováha	Látka	Nástřik	Rovnováha
Cyklobutan	1	$1 - x$	Inert	a	a
Cyklobuten	0	x	$\sum_i n_i$	$1 + a$	$1 + a + x$
Vodík	0	x			

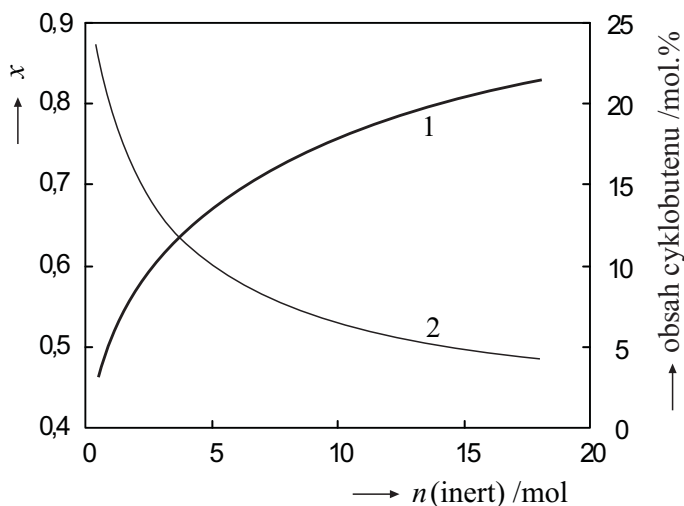
Protože reakci provádíme za atmosférického tlaku, je celkový tlak p roven standardní fugacitě f^o . Rovnice pro rovnovážnou konstantu má tvar

$$K = \frac{x^2}{(1-x)(1+a+x)} = 0,2032.$$

Z této rovnice vypočítáme potřebné množství inertu a :

$$a = \frac{x^2}{K(1-x)} - x - 1 = \frac{0,5^2}{0,2032(1-0,5)} - 0,5 - 1 = 0,96 \text{ mol}.$$

Obr. 6.2. Závislost stupně přeměny reakce (křivka 1) a obsahu cyklobutenu v rovnovážné směsi (křivka 2) na látkovém množství inertu v nástřiku



K dosažení požadovaného stupně přeměny musíme tedy použít 0,96 molu inertu na jeden mol cyklobutanu.

Pro srovnání vypočítáme stupeň přeměny v případě, kdy se do reaktoru dávkuje pouze čistý cyklobutan. Pro látkovou bilanci v tomto případě platí tato tabulka:

Látka	Nástřik	Rovnováha	Látka	Nástřik	Rovnováha
Cyklobutan	1	$1 - x$	Vodík	0	x
Cyklobuten	0	x	$\sum_i n_i$	1	$1 + x$

Výraz pro rovnovážnou konstantu má tvar

$$K = \frac{x^2}{(1-x)(1+x)} = \frac{x^2}{1-x^2}.$$

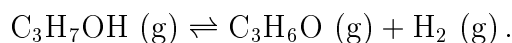
Úpravou vypočítáme stupeň přeměny podle vztahu

$$x = \sqrt{\frac{K}{K+1}} = \sqrt{\frac{0,2032}{1+0,2032}} = 0,411.$$

Vidíme, že u reakcí s kladnou změnou stechiometrických koeficientů ředění reakční směsi inertem sice zvyšuje stupeň přeměny, obsah produktu v rovnovážné směsi se však sníží. V přítomnosti inertu je v rovnovážné směsi 20,33 mol. % produktu a při reakci s čistým cyklobutanem 29,12 mol. %. Stupeň přeměny a procentový obsah cyklobutenu v rovnovážné směsi v závislosti na množství inertního plynu je znázorněn na obr.6.2.

6.VI Reakce za stálého tlaku a za stálého objemu

Dehydrogenace 1-propanolu na propanal probíhá podle rovnice



Rovnovážná konstanta této reakce má při teplotě 500 K hodnotu 0,11 pro standardní stav $f^\circ = 101,325 \text{ kPa}$. Vypočítejte stupeň přeměny, jestliže se reakce provádí buď za stálého objemu (v autoklávu), nebo za stálého tlaku (v průtočném reaktoru). Počáteční tlak je v obou případech atmosférický, výchozí surovina je zředěna dusíkem v poměru 1:1. Předpokládejte, že se plyny chovají ideálně.

Řešení: Rovnovážná konstanta reakce je dána vztahem

$$K = \frac{p_{C_3H_6O} \cdot p_{H_2}}{f^o \cdot p_{C_3H_8O}} = \frac{n_{C_3H_6O} \cdot n_{H_2}}{n_{C_3H_8O}} \frac{p}{f^o \sum_i n_i}.$$

K výpočtu stupně přeměny lze použít obou způsobů vyjádření rovnovážné konstanty, avšak ty nejsou v obou případech stejně výhodné. Protože se při reakci mění látkové množství v systému, bude se měnit buď celkový tlak (u reakce za konstantního objemu), nebo celkový objem (u reakce za konstantního tlaku).

1. Reakce za konstantního objemu

V tomto případě je nevýhodné vyjadřovat rovnovážnou konstantu pomocí látkového množství, neboť k výpočtu pak potřebujeme znát hodnotu celkového tlaku v rovnováze (která není k dispozici). Rovnovážnou konstantu proto vyjádříme s použitím parciálních tlaků jednotlivých složek, které se mění pouze v důsledku chemické reakce. Pro výpočet sestavíme bilanci parciálních tlaků, do které musíme zahrnout i dusík:

Látka	Počátek	Rovnováha	Látka	Počátek	Rovnováha
C ₃ H ₈ O	p_{poc}	$p_{poc} - \Delta p$	N ₂	p_{poc}	p_{poc}
C ₃ H ₆ O	0	Δp	celkový tlak	$2p_{poc}$	$2p_{poc} + \Delta p$
H ₂	0	Δp			

Parciální tlaky 1-propanolu a dusíku jsou na počátku stejné, neboť obě složky jsou přítomny v poměru 1:1. Proto pro počáteční tlak 1-propanolu platí

$$p_{poc} = \frac{101,325}{2} = 50,6625 \text{ kPa}.$$

Po dosazení do rovnice pro rovnovážnou konstantu získáme

$$K = \frac{(\Delta p)^2}{(p_{poc} - \Delta p) f^o} = \frac{(\Delta p)^2}{(50,6625 - \Delta p) \cdot 101,325} = 0,11.$$

pro tlak vyjádřený v kPa. Po úpravě dostaneme kvadratickou rovnici

$$(\Delta p)^2 + 11,14575 \Delta p - 564,67156 = 0$$

a jejím řešením hodnotu $\Delta p = 18,8347$ kPa.

Stupeň přeměny můžeme vyjádřit jako poměr zreagovaného množství suroviny k množství původnímu. Protože je látkové množství složek za stálého objemu úměrné parciálnímu tlaku

$$n_i = \frac{p_i V}{RT},$$

platí pro stupeň přeměny vztah

$$x = \frac{\Delta p}{p_{poc}} = \frac{18,8347}{50,6625} = 0,3718.$$

2. Reakce za stálého tlaku

V průběhu reakce za stálého tlaku se objem reakční směsi zvětšuje a parciální tlaky jednotlivých složek se mění nejen v důsledku chemické reakce, ale i v důsledku růstu celkového objemu. Proto vyjádříme rovnovážnou konstantu pomocí látkového množství. Látková bilance (do které započítáme i dusík) je uvedena v tabulce:

Látka	Nástřik	Rovnováha	Látka	Nástřik	Rovnováha
C ₃ H ₈ O	1	1 - x	N ₂	1	1
C ₃ H ₆ O	0	x	∑ _i n _i	2	2 + x
H ₂	0	x			

Celkový tlak p se v průtočném systému nemění a je roven celkové fugacitě f^o . Pro rovnovážnou konstantu tedy platí

$$K = \frac{x^2}{(1-x)(2+x)} = 0,11.$$

Úpravou tohoto vztahu získáme kvadratickou rovnici

$$1,11x^2 + 0,11x - 0,22 = 0,$$

která má řešení $x = 0,3984$. Pro parciální tlak dusíku v rovnováze platí

$$p_{N_2} = p \frac{n_{N_2}}{\sum_i n_i} = p \frac{1}{2+x} = 42,247 \text{ kPa},$$

zatímco původní parciální tlak dusíku měl hodnotu 50,6625 kPa. Z toho vyplývá, že při reakci za stálého tlaku se parciální tlaky mohou měnit i v důsledku změny objemu, přestože se inertní složka reakce nezúčastní.

Poznámka:

U reakce za stálého objemu jsme dostali nižší hodnotu stupně přeměny. To je v souladu s Le Chatelierovým principem. Při reakci se zvětšuje úhrnné látkové množství a růst celkového tlaku, k němuž v uzavřeném objemu dochází, působí proti směru chemické reakce, a tím stupeň přeměny snižuje.

6.VII Výpočet rovnovážné konstanty z hodnot rovnovážných koncentrací

Dehydrogenace ethanolu na octan ethylnatý, probíhající podle rovnice



byla studována v průtočném reaktoru za použití dusíku jako nosného plynu. V reaktoru byl udržován atmosférický tlak a teplota 400 K. V rovnovážné směsi byly zjištěny tyto hodnoty koncentrací (v mol/dm³):

ethanol(1) $4,24 \cdot 10^{-3}$, vodík(2) $7,94 \cdot 10^{-3}$, ethylacetát(3) $3,97 \cdot 10^{-3}$.

Vypočítejte z těchto údajů hodnotu rovnovážné konstanty reakce pro standardní stav $f^o = 101,325 \text{ kPa}$ (pro všechny složky) a za předpokladu ideálního chování.

Řešení: Rovnovážná konstanta, vyjádřená pomocí parciálních tlaků, má tvar

$$K = \frac{p_3 \cdot p_2^2}{p_1^2 \cdot f^o}.$$

Parciální tlaky jednotlivých složek vypočítáme z hodnot molárních koncentrací. Pro jednotlivé složky dostaneme

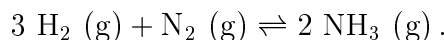
$$p_i = \frac{n_i \mathbf{RT}}{V} = c_i \mathbf{RT},$$

kde c_i je molární koncentrace, vyjádřená v mol/dm³ a parciální tlak je vyjádřen v kPa. Po dosazení do rovnice pro rovnovážnou konstantu získáme výsledek

$$K = \frac{c_3 \cdot c_2^2 \cdot RT}{c_1^3 \cdot f^o} = \frac{3,97 \cdot 10^{-3} \cdot (7,94 \cdot 10^{-3})^2 \cdot 10^3 \cdot 8,314 \cdot 400}{(4,24 \cdot 10^{-3})^2 \cdot 101,325} = 0,4564.$$

6.VIII Chemická rovnováha za vysokého tlaku

Rovnovážná konstanta syntézy amoniaku z prvků



má při teplotě 600 K hodnotu $1,585 \cdot 10^{-3}$ pro standardní stav $f^o = 101,325$ kPa. Reakce probíhá za tlaku 16 MPa, poměr vodíku k dusíku v nástřiku je 3:1. Vypočítejte obsah amoniaku v rovnovážné směsi za předpokladu: (a) ideálního chování, (b) reálného chování plynů aproximované Lewisovým–Randallovým pravidlem. Fugacitní koeficient vodíku má za uvedených podmínek hodnotu 1,042.

Řešení: Vztah pro rovnovážnou konstantu uvedené reakce má tvar

$$K = \frac{n_{\text{NH}_3}^2}{n_{\text{H}_2}^3 n_{\text{N}_2}} \left(\sum_i n_i \right)^2 \left(\frac{f^o}{p} \right)^2 K_\varphi.$$

Jako základ výpočtu zvolíme 1 mol dusíku. Látkovou bilanci uspořádáme do tabulky:

Látka	Nástřik	Rovnováha	Látka	Nástřik	Rovnováha
Dusík	1	$1 - x$	Amoniak	0	$2x$
Vodík	3	$3 - 3x$	$\sum_i n_i$	4	$4 - 2x$

Po dosazení do vztahu pro rovnovážnou konstantu dostaneme

$$K = K_\varphi \frac{(2x)^2(4 - 2x)^2}{(1 - x)(3 - 3x)^3} \left(\frac{f^o}{p} \right)^2.$$

Tento výraz upravíme tak, abychom při výpočtu stupně přeměny získali kvadratickou rovnici:

$$\frac{p \cdot 3^{1,5}}{4f^o} \sqrt{\frac{K}{K_\varphi}} = \frac{2x - x^2}{(1 - x)^2}.$$

1. Řešení pro ideální plyny

Pro tento případ je poměr fugacitních koeficientů K_φ roven jedné. Po dosazení do rovnice pro rovnovážnou konstantu dostaneme

$$\frac{16 \cdot 3^{1,5}}{4 \cdot 0,101325} \sqrt{\frac{1,585 \cdot 10^{-3}}{1}} = 8,16657 = \frac{2x - x^2}{(1 - x)^2}.$$

Po úpravě rezultuje kvadratická rovnice

$$9,166574 x^2 - 18,33315 x + 8,166574 = 0,$$

která má řešení $x = 0,6697$. Obsah amoniaku vypočítáme z látkové bilance

$$x_{NH_3} = 100 \frac{2x}{4 - 2x} = 100 \frac{2 \cdot 0,6697}{4 - 2 \cdot 0,6697} = 50,34 \text{ mol.}\%$$

2. Řešení pro reálné plyny

Fugacitní koeficienty dusíku a amoniaku odečteme z generalizovaného diagramu fugacitních koeficientů; potřebné kritické veličiny najdeme v dodatku a tab.III. Výsledky jsou uvedeny v tabulce:

Látka	T_c K	p_c MPa	T_r	p_r	φ
Dusík	126,2	3,39	4,75	4,72	1,05
Amoniak	405,6	11,35	1,48	1,41	0,88

Poměr fugacitních koeficientů K_φ vypočítáme ze vztahu

$$K_\varphi = \frac{\varphi_{NH_3}^2}{\varphi_{H_2}^3 \varphi_{N_2}} = \frac{0,88^2}{1,042^3 \cdot 1,05} = 0,6519.$$

Za předpokladu platnosti Lewisova-Randallova nejsou tyto fugacitní koeficienty a tím ani K_φ závislé na složení, ale pouze na teplotě a tlaku. Po dosažení této hodnoty do upraveného vztahu pro rovnovážnou konstantu získáme

$$10,11471 = \frac{2x - x^2}{(1 - x)^2} \quad \text{a} \quad 11,11471 x^2 - 22,22942 x + 10,11471 = 0.$$

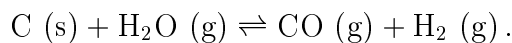
Řešením kvadratické rovnice získáme hodnotu stupně přeměny $x = 0,7$. Obsah amoniaku v rovnovážné směsi vypočítáme analogicky, jako v předcházejícím případě:

$$x_{NH_3} = 100 \frac{2 \cdot 0,7}{4 - 2 \cdot 0,7} = 53,85 \text{ mol.}\%$$

Z příkladu vyplývá, že zanedbání reálného chování u reakcí za vysokých tlaků vede ke značným chybám ve výsledku.

6.IX Rovnováha v systémech obsahujících složku v tuhé fázi

Vodní pára reaguje se žhavým koksem podle rovnice



Rovnovážná konstanta této reakce má při teplotě 1000 K hodnotu 2,609; pro plynné složky je použit standardní stav $f^\circ = 101,325 \text{ kPa}$ a pro C(s) čistá složka za teploty a tlaku soustavy. Vypočítejte, kolik tun vodní páry se spotřebuje na zreagování jedné tuny koksu za uvedené teploty a tlaku 97 kPa. Předpokládejte ideální chování plynů.

Řešení: Pro rovnovážnou konstantu reakce platí vztah

$$K = \frac{a_{CO} \cdot a_{H_2}}{a_C \cdot a_{H_2O}}.$$

Tuhý uhlík je ve standardním stavu, a proto je jeho aktivita rovna jedné. Do látkové bilance tedy zahrneme pouze plynné složky. Jako základ výpočtu zvolíme 1 mol vodní páry a bilanci uspořádáme do tabulky:

Látka	Začátek	Rovnováha	Látka	Začátek	Rovnováha
Vodní pára	1	$1 - x$	Oxid uhelnatý	0	x
Vodík	0	x	$\sum_i n_i$	1	$1 + x$

Z bilance dosadíme do výrazu pro rovnovážnou konstantu:

$$K = \frac{x^2}{(1-x)(1+x)} \frac{p}{f^o} = \frac{x^2}{1-x^2} \frac{p}{f^o}.$$

Po úpravě vypočítáme stupeň přeměny

$$x = \sqrt{\frac{f^o K / p}{f^o K / p + 1}} = \sqrt{\frac{101,325 \cdot 2,609/97}{101,325(2,609/97) + 1}} = 0,8553.$$

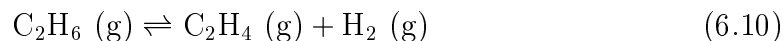
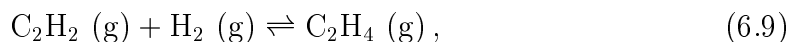
Z jednotkového látkového množství vodní páry, vstupujícího do reaktoru, zreaguje 0,8553 mol. Na 0,8553 mol uhlíku tedy spotřebujeme 1 mol vodní páry. Množství páry, potřebné na 1 t koksu, vypočítáme úměrou

$$m = \frac{1 \cdot M_{H_2O}}{x \cdot M_C} = \frac{1 \cdot 18,01534}{0,8553 \cdot 12,0112} = 1,754 \text{ t}.$$

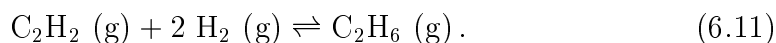
Na úplné zreagování 1 t koksu spotřebujeme 1,754 t vodní páry.

6.X Kombinace chemických reakcí

Rovnovážné konstanty reakcí



mají při teplotě 600 K hodnoty $K_1 = 1,186 \cdot 10^9$, $K_2 = 3,565 \cdot 10^{-6}$. Vypočítejte změnu standardní Gibbsovy energie a rovnovážnou konstantu pro reakci



Řešení: Reakce (6.9) a (6.10) můžeme mezi sebou kombinovat obdobným způsobem, jako při výpočtu reakční enthalpie aplikací Hessova zákona. Zřejmě platí

$$\text{reakce (6.11)} = \text{reakce (6.9)} - \text{reakce (6.10)} \quad (6.12)$$

a analogicky pro změny standardní Gibbsovy energie

$$\Delta G_3^o = \Delta G_1^o - \Delta G_2^o.$$

Pro rovnovážné konstanty reakcí je proto splněn vztah

$$-RT \ln K_3 = -RT \ln K_1 - (-RT \ln K_2).$$

Po úpravě vypočítáme rovnovážnou konstantu reakce (6.11):

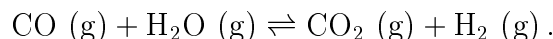
$$K_3 = \frac{K_1}{K_2} = \frac{1,186 \cdot 10^9}{3,565 \cdot 10^{-6}} = 3,3268 \cdot 10^{14}.$$

Změnu standardní Gibbsovy energie reakce (6.11) vypočítáme ze vztahu

$$\Delta G_3^o = -RT \ln K_3 = -8,314 \cdot 600 \cdot \ln(3,3268 \cdot 10^{14}) = -166,8 \text{ kJ/mol}.$$

6.XI Výpočet změny Gibbsovy energie mimo rovnováhu

Do reaktoru, vyhřátého na teplotu 600 K, se vhání plynná směs o složení 40 mol.% oxidu uhličitého, 40 mol.% vodíku, 10 mol.% oxidu uhelnatého a 10 mol.% vodní páry. V reaktoru probíhá reakce



Určete, zda se bude směs za těchto podmínek obohacovat oxidem uhličitým nebo oxidem uhelnatým; předpokládejte přitom ideální chování plynů. Slučovací Gibbsovy energie jednotlivých látek mají při teplotě 600 K tyto hodnoty (pro standardní stav $f^o = 101,325 \text{ kPa}$, v kJ/mol):

$$\text{CO}_2: \Delta G_{sl}^o = -395,18, \quad \text{CO}: \Delta G_{sl}^o = -164,68, \quad \text{H}_2\text{O}: \Delta G_{sl}^o = -214,05.$$

Řešení: Pro změnu Gibbsovy energie soustavy v nerovnovážném stavu, v němž probíhá chemická reakce, platí vztah

$$\Delta G = \Delta G^o + RT \ln \frac{a_{\text{CO}_2} \cdot a_{\text{H}_2}}{a_{\text{CO}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}. \quad (6.13)$$

Pokud se plyny chovají ideálně, má tato rovnice tvar

$$\Delta G = \Delta G^o + RT \ln \frac{x_{\text{CO}_2} \cdot x_{\text{H}_2}}{x_{\text{CO}} \cdot x_{\text{H}_2\text{O}}}. \quad (6.14)$$

Změnu standardní Gibbsovy energie při reakci vypočítáme ze slučovacích Gibbsových energií podle vztahu

$$\begin{aligned} \Delta G^o &= (\Delta G_{sl}^o)_{\text{CO}_2} + (\Delta G_{sl}^o)_{\text{H}_2} - (\Delta G_{sl}^o)_{\text{CO}} - (\Delta G_{sl}^o)_{\text{H}_2\text{O}} \\ &= -395,18 - (-164,68) - (-214,05) = -16,45 \text{ kJ/mol}. \end{aligned}$$

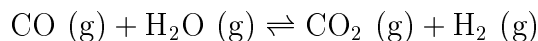
Z této hodnoty a z hodnot molárních zlomků jednotlivých složek vypočítáme změnu Gibbsovy energie soustavy s daným složením:

$$\Delta G = -16450 + 8,314 \cdot 600 \ln \frac{0,4 \cdot 0,4}{0,1 \cdot 0,1} = -2619 \text{ J/mol}.$$

Změna Gibbsovy energie je záporná. Reakce tedy probíhá tak, jak je napsána její rovnice (tj. zleva doprava), a reakční směs se proto obohacuje o oxid uhličitý a vodík.

6.XII Výpočet rovnovážné konstanty z tabelovaných dat

Vypočítejte rovnovážnou konstantu reakce



při teplotě 298,15 K. Při výpočtu použijte dat z tab.VI.

Řešení: Pro rovnovážnou konstantu platí vztah

$$K = e^{-\Delta G_r^o / RT}, \quad (6.15)$$

kde ΔG_r^o je změna standardní Gibbsovy energie. Hodnotu této veličiny můžeme získat dvojím způsobem: buď ze slučovacích Gibbsových energií jednotlivých látek, nebo z reakční enthalpie a reakční entropie.

V prvním případě platí vztah

$$\Delta G_r^o = (\Delta G_{sl}^o)_{CO_2} + (\Delta G_{sl}^o)_{H_2} - (\Delta G_{sl}^o)_{CO} - (\Delta G_{sl}^o)_{H_2O}.$$

V druhém případě je hodnota ΔG_r^o dána rovnicí

$$\Delta G_r^o = \Delta H_r^o - T \Delta S_r^o,$$

kde ΔH_r^o je reakční enthalpie a ΔS_r^o - změna entropie při reakci. Hodnoty těchto veličin vypočítáme analogicky z hodnot, které jsou uvedeny pro čisté látky:

$$\begin{aligned} \Delta H_r^o &= (\Delta H_{sl}^o)_{CO_2} + (\Delta H_{sl}^o)_{H_2} - (\Delta H_{sl}^o)_{CO} - (\Delta H_{sl}^o)_{H_2O}, \\ \Delta S^o &= S_{CO_2}^o + S_{H_2}^o - S_{CO}^o - S_{H_2O}^o. \end{aligned}$$

Potřebné hodnoty termochemických veličin najdeme v tab.VI:

Látka	$(\Delta H_{sl}^o)_{298}$ kJ/mol	$(\Delta G_{sl}^o)_{298}$ kJ/mol	S_{298}^o J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
CO	-110,53	-137,14	197,55
H ₂ O	-241,81	-228,59	188,72
CO ₂	-393,51	-394,37	213,67
H ₂			130,68

Po dosazení dostaneme pro jednotlivé změny tyto hodnoty:

$$\begin{aligned} \Delta H^o &= -393,51 - (-241,81) - (-110,53) = -41,17 \text{ kJ/mol}, \\ \Delta G^o &= -394,37 - (-228,59) - (-137,14) = -28,64 \text{ kJ/mol}, \\ \Delta S^o &= 130,68 + 213,67 - 188,72 - 197,55 = -41,92 \text{ J·mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}. \end{aligned}$$

Vypočítáme hodnotu rovnovážné konstanty podle první varianty:

$$K = e^{-(-28640 / (8,314 \cdot 298,15))} = 1,042 \cdot 10^5.$$

Při výpočtu podle druhé varianty nejprve vyčíslíme hodnotu reakční Gibbsovy energie (musíme dosadit ve stejných jednotkách):

$$\Delta G^o = -41170 - 298,15 \cdot (-41,92) = -28671 \text{ J/mol}.$$

Rovnovážná konstanta má potom hodnotu

$$K = e^{-[-28671 / (8,314 \cdot 298,15)]} = 1,054 \cdot 10^5.$$

Oběma způsoby tedy dospějeme k prakticky stejnému výsledku. Rozdíl může být způsoben tím, že se hodnoty jednotlivých termochemických veličin získávají různými metodami a ukazují na malou nekonzistentnost v datech.

6.XIII Výpočet rovnovážného složení minimalizací Gibbsovy energie systému

Dekan izomeruje v plynné fázi na 2-methylnonan. Reakce probíhá za atmosférického tlaku a teploty 500 K. Vypočítejte: a) Gibbsovu energii soustavy G v závislosti na složení a ukažte, že nabývá v rovnováze minima, b) reakční Gibbsovu energii ΔG a ukažte, že její hodnota je v rovnováze nulová. Při výpočtu předpokládejte ideální chování složek. Termochemická data:

Látka	$(\Delta G_{sl}^o)_{500}$ kJ/mol	$(\Delta H_{sl}^o)_{298,15}$ kJ/mol	$(G^o - H_{298,15}^o)/T$ J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
Dekan	-232,931	-249,656	-575,590
2-Methylnonan	-231,021	-256,139	-566,137

Řešení: a) Dekan označíme jako složku 1 a 2-methylnonan jako složku 2. Základem výpočtu bude 1 mol dekanu, látkové množství 2-methylnonanu v rovnováze je číselně rovno stupni přeměny a označíme je x . Pro Gibbsovu energii systému platí rovnice

$$G = \sum_i n_i \mu_i^o + RT \sum_i n_i \ln a_i. \quad (6.16)$$

U ideálního plynu se aktivity rovnají parciálním tlakům $p_i = p x_i$. Molární zlomky jsou číselně rovny látkovým množstvím, tj. $1 - x$ pro dekan a x pro 2-methylnonan. Chemický potenciál složky ve standardním stavu (μ_i^o) je číselně roven molární Gibbsově energii této složky. Proto jej můžeme vypočítat z hodnoty G -funkce a slučovací enthalpie:

$$\mu_i^o = T \frac{G^o - H_{298,15}^o}{T} + (\Delta H_{sl}^o)_{298,15}. \quad (6.17)$$

Takto definovaný chemický potenciál je vztažen na enthalpii prvků při teplotě 298,15 K (to je konstanta, která nezávisí na teplotě ani na složení reakční směsi). Po dosazení dostaneme pro Gibbsovu energii soustavy, vztaženou na jeden mol, výraz (index _{298,15} je zkrácen na ₂₉₈)

$$\begin{aligned} G &= x \left[\frac{G^o - H_{298}^o}{T} T + (\Delta H_{sl}^o)_{298} \right]_1 + (1-x) \left[\frac{G^o - H_{298}^o}{T} T + (\Delta H_{sl}^o)_{298} \right]_2 + \\ &+ RT(1-x) \ln(1-x) + RTx \ln x = \\ &= x(-566,137 \cdot 500 - 256,139 \cdot 10^3) + (1-x)(-575,59 \cdot 500 - \\ &- 249,656 \cdot 10^3) + 8,314 \cdot 500(1-x) \ln(1-x) + 8,314 \cdot 500 x \ln x. \end{aligned}$$

Hodnoty G (úhrnné Gibbsovy energie) vypočtené podle tohoto vztahu a uvedené pro několik hodnot v připojené tabulce, byly použity i k sestavení grafu na obr.6.3 (křivka 2). b) Výpočet reakční Gibbsovy energie vychází z rovnice

$$\Delta G = \Delta G_r^o + RT \ln \frac{a_2}{a_1} = \Delta G^o + RT \ln \frac{x}{1-x}.$$

Standardní reakční Gibbsovu energii ΔG_r^o vypočítáme z hodnot slučovacích Gibbsových energií při teplotě 500 K:

$$\Delta G^o = (\Delta G_{sl}^o)_2 - (\Delta G_{sl}^o)_1 = -231,021 - (-232,931) = 1,921 \text{ kJ/mol}.$$

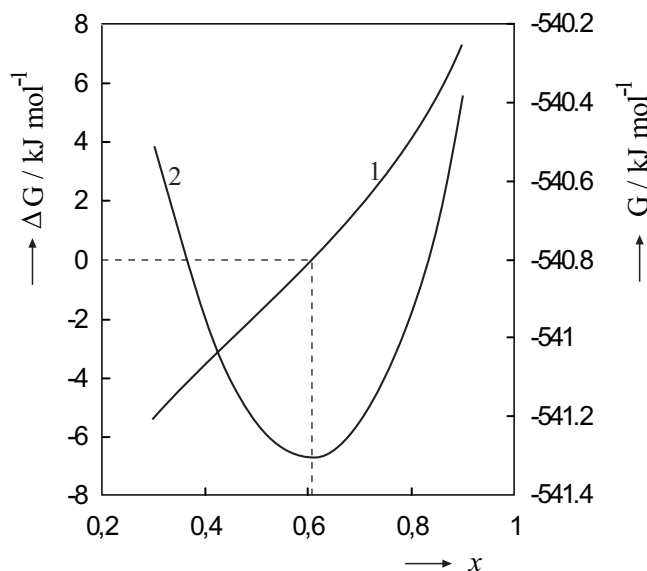
Po dosazení získáme pro změnu Gibbsovy energie při reakci rovnici

$$\Delta G = 1921 + 8,314 \cdot 500 \ln \frac{x}{1-x}.$$

Reakční Gibbsovy energie ΔG , vypočítané pro různé hodnoty x , jsou uvedeny v již zmíněné tabulce. Grafické znázornění závislosti $\Delta G = f(x)$ je na obr. 6.3 (křivka 1).

Stupeň přeměny x	G kJ/mol	ΔG kJ/mol	Stupeň přeměny x	G kJ/mol	ΔG kJ/mol
0,3	-540,517	-5,432	0,6	-541,303	-0,224
0,4	-540,951	-3,596	0,65	-541,284	0,663
0,5	-541,211	-1,910	0,7	-541,220	1,612
0,55	-541,278	-1,076	0,8	-540,937	3,853

Obr. 6.3. Závislost změny Gibbsovy energie při reakci (křivka 1) a úhrnné Gibbsovy energie systému (křivka 2) na stupni přeměny



Z průběhu křivek je patrné, že Gibbsova energie G nabývá minima při takovém stupni přeměny, pro který je $\Delta G = 0$. To platí tehdy (jak je známo z teorie), když soustava je v termodynamické rovnováze. Podle obr.6.3 (křivka 1) tomuto stavu v daném případě odpovídá přibližně hodnota $x \doteq 0,6$.

Pohodlněji (především v tomto jednoduchém případě) a přesněji lze stanovit hodnotu stupně přeměny z rovnovážné konstanty dané rovnice

$$K = \frac{x}{1-x} = e^{-\Delta G^0/RT} = e^{-(-1921)/(8,314 \cdot 500)} = 1,5874.$$

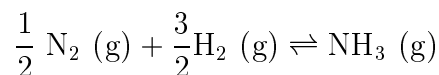
Z této hodnoty vypočítáme stupeň přeměny x

$$x = \frac{K}{1+K} = \frac{1,5874}{1+1,5874} = 0,6135.$$

6.XIV Výpočet slučovací Gibbsovy energie látky

Vypočítejte slučovací Gibbsovu energii amoniaku při teplotě 500 K. Při výpočtu aplikujte data pro vodík, dusík a amoniak z tab.VI.

Řešení: Slučovací Gibbsova energie je změna Gibbsovy energie při vzniku látky z prvků ve standardním stavu podle rovnice



a platí pro ni vztah

$$\Delta G_{sl}^o = \Delta H_{sl}^o - T \Delta S_{sl}^o,$$

kde ΔH_{sl}^o je slučovací enthalpie látky při dané teplotě a ΔS_{sl}^o změna entropie při slučovací reakci. Slučovací enthalpii amoniaku při teplotě 500 K vypočítáme z Kirchhoffovy rovnice

$$(\Delta H_{sl}^o)_{500} = (\Delta H_{sl}^o)_{298,15} + \int_{298,15}^{500} \Delta C_{pm}^o dT. \quad (6.18)$$

Při výpočtu slučovací entropie vyjdeme ze vztahu

$$\left(\frac{\partial S_m}{\partial T} \right)_p = \frac{C_{pm}^o}{T}.$$

Slučovací entropii amoniaku při teplotě 500 K tedy vypočítáme podle rovnice

$$(\Delta S_{sl}^o)_{500} = (\Delta S_{sl}^o)_{298,15} + \int_{298,15}^{500} \frac{\Delta C_{pm}^o}{T} dT. \quad (6.19)$$

Hodnoty termochemických veličin najdeme v tab.VI:

Látka	a	$b \cdot 10^{-3}$	$c \cdot 10^{-6}$	$(\Delta H_{sl}^o)_{298}$	S_{298}^o
	J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹			kJ/mol	J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
N ₂	27,32	6,20	-0,96	0	191,61
H ₂	26,64	4,51	-0,38	0	130,68
NH ₃	26,25	35,66	-6,24	-45,689	192,66

Pro změnu molární tepelné kapacity ΔC_{pm}^o platí vztah

$$\Delta C_{pm}^o = \Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2.$$

Nyní vypočítáme jednotlivé změny

$$\begin{aligned} (\Delta H_{sl}^o)_{298,15} &= -45,689 \text{ kJ/mol}, \\ (\Delta S_{sl}^o)_{298} &= 192,66 - 0,5 \cdot 191,61 - 1,5 \cdot 130,68 = -99,165 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}, \\ \Delta a &= 26,25 - 0,5 \cdot 27,32 - 1,5 \cdot 26,64 = -27,37, \\ \Delta b &= 25,795 \cdot 10^{-3}, \quad \Delta c = -5,19 \cdot 10^{-6}. \end{aligned}$$

Po dosazení a integraci vypočítáme hodnotu slučovací enthalpie při teplotě 500 K podle vztahu

$$\begin{aligned} (\Delta H_{sl}^o)_{500} &= -45689 + \int_{298,15}^{500} (-27,37 + 25,795 \cdot 10^{-3} T - 5,19 \cdot 10^{-6} T^2) dT = \\ &= -49560 \text{ J/mol}. \end{aligned}$$

Hodnotu slučovací entropie vypočítáme z rovnice

$$\begin{aligned} (\Delta S_{sl}^o)_{500} &= -99,165 + \int_{298,15}^{500} \left(\frac{-27,37}{T} + 25,795 \cdot 10^{-3} - 5,19 \cdot 10^{-6} T \right) dT = \\ &= -108,537 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}. \end{aligned}$$

Pro slučovací Gibbsovu energii amoniaku při teplotě 500 K potom získáme hodnotu

$$(\Delta G_{sl}^o)_{500} = -49500 - 500(-108,537) = 4768 \text{ J/mol}.$$

Poznámka:

Při výpočtu $\Delta G_r^o(T)$ obecné reakce můžeme vycházet z hodnot $\Delta G_{sl,i}^o(T)$ jednotlivých látek obsažených v reakci podle vztahu

$$\Delta G_r^o(T) = \sum_i \nu_i (\Delta G_{sl,i}^o(T)).$$

Jednodušší a v praxi používaný postup výpočtu reakční Gibbsovy energie

$$\Delta G_r^o(T) = \Delta H_r^o(T) - T \Delta S_r^o(T)$$

vychází z hodnot $\Delta H_r^o(T)$ a $\Delta S_r^o(T)$, které určíme podle relací

$$\begin{aligned} \Delta H_r^o(T) &= \Delta H_r^o(T^o) + \int_{T^o}^T \Delta C_{pm}^o dT, \\ \Delta S_r^o(T) &= \Delta S_r^o(T^o) + \int_{T^o}^T \frac{\Delta C_{pm}^o}{T} dT, \end{aligned}$$

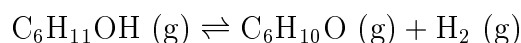
kde

$$\begin{aligned} \Delta H_r^o(T^o) &= \sum_i \nu_i \Delta H_{sl,i}^o(T^o), \\ \Delta S_r^o(T^o) &= \sum_i \nu_i S_{m,i}^o(T^o), \\ \Delta C_{pm}^o &= \sum_i \nu_i C_{pm,i} \end{aligned}$$

a $\Delta H_{sl,i}^o(T^o)$ resp. $S_{m,i}^o(T^o)$ jsou tabelované hodnoty slučovací entalpie resp. molární absolutní entropie i -té látky při standardním tlaku a teplotě T^o . $C_{pm,i}^o$ představuje teplotní závislost molární tepelné kapacity i -té složky mezi teplotami T^o a T . Tento postup nevyžaduje pro látky přítomné v reakci výpočet slučovací entalpie a entropie při teplotě T a je částečně ilustrován v př. 6.XXI a 6.XXII.

6.XV Výpočet střední reakční enthalpie z hodnot rovnovážné konstanty při různých teplotách

Rovnovážná konstanta dehydrogenace cyklohexanolu na cyklohexanon, probíhající podle rovnice



má při teplotě 400 K hodnotu 0,01372 a při teplotě 600 K hodnotu 10,1625. Vypočítejte střední reakční enthalpii reakce.

Řešení: Pro teplotní závislost rovnovážné konstanty platí van't Hoffův vztah

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H_r^o}{RT^2}. \quad (6.20)$$

V úzkém teplotním intervalu můžeme považovat reakční enthalpii za konstantu. Rovnici (6.20) potom řešíme separací proměnných a integrací, takže:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H^o}{RT^2} dT = \frac{\Delta H^o}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (6.21)$$

Po dosazení a úpravě vypočítáme hodnotu střední reakční enthalpie podle vztahu

$$\begin{aligned}\Delta H^o &= \frac{\mathbf{R} \cdot T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_2}{K_1} = \\ &= \frac{8,314 \cdot 600 \cdot 400}{600 - 400} \ln \frac{10,1625}{0,01372} = 65923 \text{ J/mol.}\end{aligned}$$

6.XVI Výpočet změn termochemických veličin při reakci z teplotní závislosti rovnovážné konstanty

Teplotní závislost rovnovážné konstanty hydrogenace ethylenu na ethan je vy-
stižena rovnicí

$$\log K = \frac{6366}{T} - 2,961 \log T + 7,668 \cdot 10^{-3} T - 1,764 \cdot 10^{-6} T^2 + 2,4.$$

Vypočítejte změnu Gibbsovy energie, reakční enthalpii a změnu entropie uva-
žované reakce při teplotě 1100 K.

Řešení: K výpočtu standardní reakční Gibbsovy energie použijeme vztah
(2,30285 = ln 10)

$$\begin{aligned}\Delta G^o &= -\mathbf{RT} \ln K = -2,30285 \mathbf{RT} \log K = & (6.22) \\ &= -2,30285 \{8,314 \cdot 1100 [6366/1100 - (2,961/2,30285) \log 1100 + \\ &\quad + 7,668 \cdot 10^{-3} \cdot 1100 - 4,0618 \cdot 10^{-6} \cdot 1100^2 + 2,4]\} = \\ &= -118022 \text{ J/mol.}\end{aligned}$$

K výpočtu reakční enthalpie použijeme upravený vztah (6.20)

$$\Delta H^o = \mathbf{RT}^2 \left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_p = 2,302585 \mathbf{RT}^2 \left(\frac{\partial \log K}{\partial T} \right)_p.$$

Pro reakční enthalpii získáme hodnotu

$$\begin{aligned}\Delta H^o &= 2,302585 \left[8,314 \cdot 1100^2 \left(\frac{-6366}{1100^2} - \frac{(2,961/2,302585)}{1100} + 7,668 \cdot 10^{-3} + \dots \right) \right] = \\ &= -61224 \text{ J/mol.}\end{aligned}$$

Nakonec vypočítáme změnu entropie při reakci z definičního vztahu pro Gibbsovu energii:

$$\Delta S^o = \frac{\Delta H^o - \Delta G^o}{T} = \frac{-61224 - (-118022)}{1100} = 51,653 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

6.XVII Vliv tlaku na rovnovážnou konstantu

Tuhá síra existuje ve dvou krystalických modifikacích: kosočtverečné a jedno-
klonné. Při teplotě 298 K a atmosférickém tlaku je změna Gibbsovy energie
odpovídající přechodu kosočtverečné síry na jednoklonnou rovna 96,23 J/mol
a fázový přechod je doprovázen zvětšením objemu systému o 0,4032 cm³/mol.
Vypočítejte změnu Gibbsovy energie síry, jestliže modifikační přeměna probíhá
při dvojnásobku atmosférického tlaku a při tlaku 40 MPa.

Řešení: V systému probíhá přechod mezi tuhými látkami, který formálně popíšeme obdobně jako chemickou reakci $S(\alpha) \rightleftharpoons S(\beta)$. Pro obě látky zvolíme standardní stav čisté složky za teploty soustavy a standardního tlaku. Rovnovážná konstanta modifikační přeměny (a tedy i změna standardní Gibbsovy energie) proto závisí nejen na teplotě, ale i na tlaku. Pro tlakovou závislost rovnovážné konstanty a standardní Gibbsovy energie potom platí vztah

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta V_r}{RT}, \quad \left(\frac{\partial \Delta G_r^o}{\partial p}\right)_T = \Delta V_r.$$

kde ΔV_r je změna objemu při reakci. Při integraci této rovnice budeme předpokládat, že je tuhá síra prakticky nestlačitelná, a tak se objemová změna při reakci nemění s tlakem. Po integraci v mezích získáme

$$\Delta G_2^o = \Delta G_1^o + \Delta V_r(p_2 - p_1).$$

Dosazením do této rovnice vypočítáme změny standardní Gibbsovy energie za zvýšeného tlaku. Při vyčíslení je nutno dbát na konzistentnost jednotek a tlak dosadit např. v MPa a objem v cm^3 .

Pro dvojnásobek atmosférického tlaku dostaneme

$$\begin{aligned} \Delta G^o &= 96,23 + 0,4032 \cdot (2 \cdot 0,101325 - 0,101325) = \\ &= 96,27 \text{ J/mol}. \end{aligned}$$

a pro tlak 40 MPa získáme hodnotu

$$\Delta G^o = 96,23 + 0,4032 \cdot (40 - 0,101325) = 112,3 \text{ J/mol}.$$

Z vypočítaných výsledků vyplývá, že se tlaková závislost rovnovážné konstanty u kondenzovaných soustav výrazněji uplatní jen za velmi vysokých tlaků.

6.XVIII Přepočítání slučovací Gibbsovy energie na kapalném stavu

┆ Vypočítejte hodnotu slučovací Gibbsovy energie kapalného oktanu při teplotě 298 K a při atmosférickém tlaku na základě údaje pro plynný oktán.

Řešení: Slučovací Gibbsova energie oktanu ve stavu ideálního plynu za teploty 298 K a při atmosférickém tlaku je uvedena v tab.VI a má hodnotu

$$(\Delta G_{sl}^o)^{(g)} = 16,34 \text{ kJ/mol}.$$

V našem případě potřebujeme hodnotu Gibbsovy energie oktanu za téže teploty a tlaku, ale v kapalném stavu. Proto budeme uvažovat přechod kapalného oktanu za teploty 298 K na stav ideálního plynu o tlaku 101,325 kPa. Pro slučovací Gibbsovu energii platí vztah

$$(\Delta G_{sl}^o)^{(\ell)} = (\Delta G_{sl}^o)^{(g)} - \Delta G_{\ell \rightarrow g},$$

kde druhý člen je změna Gibbsovy energie při přechodu z kapalně do plynné za standardního tlaku. Pro tuto veličinu platí

$$\Delta G_{\ell \rightarrow g} = \Delta H - T\Delta S. \quad (6.23)$$

Uvedený fázový přechod lze rozdělit na dva dílčí pochody:

- 1) izotermní vratné vypaření kapalného oktanu za tlaku nasycených par p^\ominus ,
- 2) komprese plynného oktanu z tlaku p^\ominus na standardní tlak p° (ostatní příspěvky se neuplatní).

Změna enthalpie v prvním kroku odpovídá výparné enthalpii oktanu. Protože uvažujeme ideální plyn, jehož enthalpie závisí pouze na teplotě, je změna enthalpie při druhém kroku (izotermní děj) nulová. Proto platí

$$\Delta H = \Delta H_{\text{výp}}$$

Pro změnu entropie můžeme analogicky psát

$$\Delta S = \Delta S_{\text{výp}} + \int_{p^\ominus}^{p^\circ} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp = \frac{\Delta H_{\text{výp}}}{T} + R \ln \frac{p^\ominus}{p^\circ}.$$

Tlak nasycené páry oktanu vypočítáme z Antoineovy rovnice⁴

$$\log p^\ominus = A - \frac{B}{t + C}. \quad (6.24)$$

Konstanty Antoineovy rovnice pro oktan jsou následující (viz tab.X):

$$A = 6,05632, \quad B = 1358,8, \quad C = 209,855.$$

Po dosazení získáme hodnotu p^\ominus :

$$\log p^\ominus = 6,05632 - \frac{1358,8}{25 + 209,855} = 0,2706224, \quad p^\ominus = 1,8648 \text{ kPa}.$$

Z těchto hodnot vypočítáme konečný výsledek:

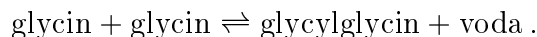
$$(\Delta G_{sl}^\circ)^{(\ell)} = 16340 + 8,314 \cdot 298,15 \ln \frac{1,8648}{101,325} = 6440 \text{ J/mol}.$$

K přepočtům tohoto druhu jsme nuceni poměrně často, jestliže chceme počítat chemické rovnováhy v kapalných systémech. Hodnoty thermochemických veličin pro organické látky jsou tabelovány obvykle pro ideální plynný stav. Z výsledku příkladu je zřejmé, že mechanické přebírání tabelovaných hodnot bez ohledu na volbu standardního stavu může vést ke zcela scestným výsledkům.

⁴Symbol t značí teplotu ve stupních Celsia.

6.XIX Reakce v roztocích

Aminokyselina glycin dimeruje ve vodných roztocích podle rovnice



Vypočítejte molalitu glycylglycinu v roztoku, který původně obsahoval čistý glycin o molalitě 2 mol/kg za teploty 25°C . Aktivitní koeficient glycinu je za těchto podmínek roven 0,782. Aktivitní koeficient glycylglycinu pokládejte, vzhledem k jeho malé koncentraci v roztoku, za jednotkový. Termochemická data:

Látka	$(\Delta G_{sl}^o)_{298}$ kJ/mol	\underline{m}_{nas} mol/kg	$\gamma_{nas}^{[m]}$
glycin(s)	-370,700	3,3	0,729
glycylglycin(s)	-490,400	1,7	0,685
voda(l)	-237,245		

Řešení: Nejdříve vypočítáme rovnovážnou konstantu reakce. Zvolíme pro vodu jako rozpouštědlo standardní stav čisté složky za teploty a tlaku systému, pro obě aminokyseliny standardní stav nekonečně zředěného roztoku na bázi molality ($\underline{m}^o = 1$ mol/kg). Uvedené hodnoty slučovací Gibbsovy energie aminokyselin jsou však vztaženy na čistý krystalický stav látky. Proto musíme provést přepoččet podle rovnice

$$(\Delta G_{sl}^o)(\underline{m}^o = 1) = (\Delta G_{sl}^o)^{(s)} - \mathbf{RT} \ln(\underline{m}_{nas} \gamma_{nas}^{[m]}), \quad (6.25)$$

kde \underline{m}_{nas} , resp. $\gamma_{nas}^{[m]}$ jsou molalita, resp. molalitní aktivitní koeficient nasyceného roztoku. Po dosazení dostaneme hodnoty

$$\begin{aligned} (\Delta G_{sl}^o)_{mon} &= -370700 - 8,314 \cdot 298 \ln(0,729 \cdot 3,3) = -372880 \text{ J/mol}, \\ (\Delta G_{sl}^o)_{dim} &= -490400 - 8,314 \cdot 298 \ln(0,685 \cdot 1,7) = -490780 \text{ J/mol} \end{aligned}$$

(index *mon* označuje monomer a index *dim* dimer). Dále vypočítáme změnu standardní Gibbsovy energie při reakci:

$$\begin{aligned} \Delta G^o &= (\Delta G_{sl}^o)_{H_2O} + (\Delta G_{sl}^o)_{dim} - 2(\Delta G_{sl}^o)_{mon} = \\ &= -237,245 - 490,78 - 2(-372,88) = 17,735 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

a rovnovážnou konstantu reakce ze vztahu

$$K = e^{-\Delta G^o / \mathbf{RT}} = e^{-17,735 \cdot 10^3 / (8,314 \cdot 298)} = 7,8125 \cdot 10^{-4} .$$

Pro rovnovážnou konstantu reakce platí vztah

$$K = \frac{a_{dim} \cdot a_{H_2O}}{a_{mon}^2} = \frac{\underline{m}^o \cdot \underline{m}_{dim} \cdot \gamma_{dim}^{[m]}}{\underline{m}_{mon}^2 \cdot (\gamma_{mon}^{[m]})^2} a_{H_2O}$$

kde \underline{m}^o je standardní molalita 1 mol/kg. Vzhledem k malé hodnotě rovnovážné konstanty budeme předpokládat, že se koncentrace vody (a tedy i její aktivita) s reakcí nemění. Aktivitu vody v rovnováze pak můžeme ztotožnit s aktivitou čisté vody a položit ji rovnu jedné. Látkovou bilanci obou aminokyselin uspořádáme do tabulky:

Látka	Začátek	Rovnováha
glycin	2	$2 - 2m_{dim}$
glycylglycin	0	m_{dim}

Z bilance dosadíme do rovnice pro rovnovážnou konstantu

$$K = \frac{m_{dim}}{0,782^2(2 - 2m_{dim})^2} = 7,8125 \cdot 10^{-4}$$

a úpravou dostaneme kvadratickou rovnici

$$1,91101 \cdot 10^{-3} m_{dim}^2 - 1,001911 m_{dim} + 1,91101 \cdot 10^{-3} = 0,$$

která má řešení $m_{dim} = 1,907 \cdot 10^{-3}$ mol/kg.

6.XX Simultánní reakce

Vypočítejte složení rovnovážné směsi při izomeraci hexanu za teploty 400 K a atmosférického tlaku. Předpokládejte, že se všechny složky chovají jako ideální plyny a že na počátku obsahuje reakční směs pouze plynný hexan. Slučovací Gibbsovy energie jednotlivých izomerů hexanu při teplotě 400 K mají tyto hodnoty (v kJ/mol):

Hexan	58,41	2,2-Dimethylbutan	52,13
2-Methylpentan	54,43	2,3-Dimethylbutan	56,90
3-Methylpentan	57,45		

Řešení: V soustavě mohou zároveň probíhat čtyři nezávislé reakce:

- (1) hexan \rightleftharpoons 2-methylpentan
- (2) hexan \rightleftharpoons 3-methylpentan
- (3) hexan \rightleftharpoons 2,2-dimethylbutan
- (4) hexan \rightleftharpoons 2,3-dimethylbutan

Jakékoli další přechody mezi jednotlivými izomery hexanu lze vyjádřit jako kombinaci těchto čtyř reakcí.

Standardní změny Gibbsovy energie pro jednotlivé reakce vypočítáme z rovnic

$$\begin{aligned} \Delta G_1^o &= 54,43 - 58,41 = -3,98 \text{ kJ/mol} \\ \Delta G_2^o &= -0,96 \text{ kJ/mol} \quad \Delta G_3^o = -6,28 \text{ kJ/mol} \quad \Delta G_4^o = -1,51 \text{ kJ/mol.} \end{aligned}$$

Hodnoty rovnovážných konstant vypočítáme ze vztahu (6.15) a po dosazení postupně získáme rovnice

$$\begin{aligned} K_1 &= e^{3980/(8,314 \cdot 400)} = 3,3904, \\ K_2 &= 1,3346, \quad K_3 = 6,6087, \quad K_4 = 1,5747. \end{aligned}$$

Nyní sestavíme látkovou bilanci systému. Jako základ výpočtu zvolíme jeden mol hexanu. Protože v soustavě probíhají zároveň čtyři nezávislé reakce, musíme zavést čtyři stupně přeměny:

Látka	Zač.	Rovn.	Látka	Zač.	Rovn.
2-Methylpentan	0	x	2,3-Dimethylbutan	0	w
3-Methylpentan	0	y	Hexan	1	$1 - x - y - z - w$
2,2-Dimethylbutan	0	z			

Ani při jedné reakci se nemění látkové množství. Rovnice pro jednotlivé rovnovážné konstanty mají tvar

$$K_1 = \frac{x}{1 - x - y - z - w}, \quad K_2 = \frac{y}{1 - x - y - z - w}$$

$$K_3 = \frac{z}{1 - x - y - z - w}, \quad K_4 = \frac{w}{1 - x - y - z - w}$$

Nyní vyjádříme stupně přeměny y , z a w s použitím stupně přeměny x :

$$y = xK_2/K_1, \quad z = xK_3/K_1, \quad w = xK_4/K_1.$$

Dosazením těchto vztahů do rovnice pro rovnovážnou konstantu K_1 a úpravou vypočítáme stupeň přeměny x :

$$x = \frac{K_1}{1 + K_1 + K_2 + K_3 + K_4} =$$

$$= \frac{3,3904}{1 + 3,3904 + 1,3346 + 6,6087 + 1,5747} = 0,2393.$$

Hodnoty ostatních stupňů přeměny zjistíme zpětným výpočtem:

$$y = \frac{1,3346 \cdot 0,2393}{3,3904} = 0,0965, \quad z = 0,4779, \quad w = 0,1139.$$

Z těchto hodnot vypočítáme složení rovnovážné směsi:

Hexan	23,93 mol.%	2,2-Dimethylbutan	11,39 mol.%
2-Methylpentan	9,65 mol.%	2,3-Dimethylbutan	7,24 mol.%
3-Methylpentan	47,79 mol.%		

6.XXI Výpočet rovnovážné konstanty z termických dat

Vypočítejte rovnovážnou konstantu reakce benzenu s propenem na izopropylbenzen v plynné fázi za teploty 600 K z termických dat v tab.VI.

Řešení: Při výpočtu chemických rovnováh v praxi obvykle nemáme hodnotu rovnovážné konstanty k dispozici, a proto jsme nuceni ji vypočítat z tabelovaných údajů. Ukážeme tři různé postupy, které se k výpočtu rovnovážné konstanty převážně používají.

1. Výpočet s použitím tepelných kapacit

Pro teplotní závislost rovnovážné konstanty platí rovnice (6.20). Tuto rovnici integrujeme v mezích od 298 do 600 K:

$$\ln K(600) = \ln K(298) + \int_{298}^{600} \frac{\Delta H^{\circ}(T)}{RT^2} dT.$$

K vyčíslení logaritmu rovnovážné konstanty při teplotě 600 K potřebujeme znát hodnotu konstanty při teplotě 298 K a reakční enthalpii v závislosti na teplotě. Rovnovážnou

konstantu reakce při teplotě 298 K zjistíme z hodnot slučovacíh Gibbsových energií, které jsou uvedeny v tabulkách. K výpočtu teplotní závislosti reakční enthalpie použijeme Kirchhoffovu rovnici

$$\Delta H^o(T) = \Delta H^o(298) + \int_{298}^T \Delta C_{pm}^o dT$$

Jestliže je závislost tepelné kapacity na teplotě vyjádřena vztahem $C_{pm}^o = a + bT + cT^2$, můžeme rovnici pro teplotní závislost reakční enthalpie napsat ve tvaru

$$\Delta H^o(T) = \Delta H^o(298) + \int_{298}^T (\Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2) dT.$$

Potřebná termochemická data najdeme v tab.VI:

Látka	a	$b \cdot 10^3$ J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	$c \cdot 10^6$	$(\Delta H_{sl}^o)_{298}$ kJ/mol	$(\Delta G_{sl}^o)_{298}$ kJ/mol
Benzen	23,20	261,73	-75,20	82,80	129,61P
Propen	14,28	189,47	-58,58	20,42	62,83
Izopropylbenzen	18,96	527,50	-177,62	3,93	136,99

Vypočítáme příslušné změny:

$$\begin{aligned} \Delta a &= 18,96 - 14,28 - 23,2 = -18,52, \\ \Delta b &= 76,3 \cdot 10^{-3}, \quad \Delta c = -43,84 \cdot 10^{-6}, \\ \Delta H^o(298) &= -99,29 \text{ kJ/mol}, \quad \Delta G^o(298) = -55,45 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

a logaritmus rovnovážné konstanty při teplotě 298 K:

$$\ln K(298) = \frac{-\Delta G^o}{RT} = \frac{-55,45 \cdot 10^3}{8,314 \cdot 298} = 22,3808.$$

Tuto hodnotu bychom mohli vypočítat i z hodnoty reakční enthalpie a absolutních entropií látek.

Nyní určíme teplotní závislost reakční enthalpie. Po dosazení do Kirchhoffovy rovnice a integrací relace (6.20) dostaneme vztahy

$$\begin{aligned} \Delta H^o(T) &= -96772,19 - 18,52 T + 38,15 \cdot 10^{-3} T^2 - 14,6133 \cdot 10^{-6} T^3 \text{ J/mol}, \\ \ln K(600) &= 22,360614 + \frac{1}{8,314} \int_{298}^{600} (-96772,19/T^2 - 18,52/T + \\ &\quad + 38,15 \cdot 10^{-3} - 14,6133 \cdot 10^{-6} T^2) dT = 2,309443. \end{aligned}$$

Rovnovážná konstanta má tedy hodnotu $K(600) = e^{2,309443} = 10,0688$.

2. Výpočet pomocí G -funkcí

Alternativním způsobem výpočtu rovnovážné konstanty je využití G -funkcí, vztažených na určitou referentní teplotu (obvykle 298 K nebo teplotu absolutní nuly). Při výpočtu nejdříve vyčíslíme změnu Gibbsovy energie při reakci:

$$\frac{\Delta G^o}{T} = \sum_i \nu_i \left[\frac{G^o - H_{298}^o}{T} + \frac{(\Delta H_{sl}^o)_{298}}{T} \right], \quad (6.26)$$

(stechiometrické koeficienty výchozích látek jsou záporné).

Hodnoty G -funkcí látek při teplotě 600 K najdeme v tab.VIII. Při dosazení do uvedeného

vzorci musíme dbát na správné jednotky (hodnoty G -funkcí se udávají v $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, zatímco hodnoty slučovacích enthalpií v kJ/mol):

$$\begin{aligned} \frac{\Delta G^o(600)}{T} &= -426,517 + \frac{3,93 \cdot 10^3}{600} - (-282,211) - \frac{20,42 \cdot 10^3}{600} - \\ &\quad - (-290,286) - \frac{82,8 \cdot 10^3}{600} = -19,5 \text{ J/mol} . \end{aligned}$$

Hodnotu rovnovážné konstanty vypočítáme opět ze vztahu

$$K(600) = e^{-(-19,5)/8,314} = 10,442 .$$

3. Výpočet s použitím logaritmů slučovacích konstant

Třetí způsob výpočtu rovnovážné konstanty vychází z aplikace tabelovaných hodnot dekadických logaritmů slučovacích rovnovážných konstant. Výpočet provedeme podle vztahu

$$\log K = \sum_{kon} \nu_{kon} \log K_{sl} - \sum_{vých} \nu_{vých} \log K_{sl} \quad (6.27)$$

Hodnoty dekadických logaritmů slučovacích rovnovážných konstant najdeme v tab.IX. Po dosazení vypočítáme výsledek

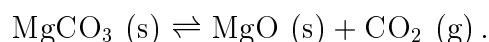
$$\log K = -24,507 - (-15,901) - (9,638) = 1,032 .$$

Z této hodnoty vypočítáme rovnovážnou konstantu $K = 10^{1,032} = 10,7646$. Rozdíl v hodnotě rovnovážné konstanty, vypočtené prvním a dalšími dvěma způsoby, je způsoben rozdílnými zdroji termochemických dat. Dalším důvodem je rovnice pro molární kapacitu, která vystihuje teplotní závislost molární tepelné kapacity s určitou chybou.

6.XXII Výpočet rozkladné teploty tuhé látky

Vypočítejte rozkladnou teplotu magnesitu za atmosférického tlaku. Výpočet proveďte přibližně (s předpokladem, že reakční enthalpie je konstantní a má hodnotu $109,48 \text{ kJ/mol}$) a přesně (s uvažováním teplotní závislosti reakční entalpie).

Řešení: Rozklad tuhého magnesitu probíhá podle rovnice



Aktivity tuhých složek jsou rovny jedné, protože tyto látky jsou ve standardním stavu. Pro rovnovážnou konstantu rozkladu potom platí vztah

$$K = a_{\text{CO}_2} = \frac{p_{\text{CO}_2}}{f^o}$$

pokud předpokládáme, že se oxid uhličitý chová za daných podmínek jako ideální plyn. Při rozkladu tuhého magnesitu je parciální tlak oxidu uhličitého nad vrstvou tuhé fáze roven okolnímu tlaku:

$$p_{\text{CO}_2} = f^o = 101,325 \text{ kPa} .$$

Pro rovnovážnou konstantu za rozkladné teploty tedy v tomto případě platí

$$K(T_{\text{rozkl}}) = 1 . \quad (6.28)$$

Při řešení budeme proto postupovat tak, že odvodíme teplotní závislost rovnovážné konstanty a její logaritmus položíme roven nule.

1. Přibližné řešení

Pro teplotní závislost rovnovážné konstanty platí van't Hoffův vztah (6.20), a pokud lze považovat reakční enthalpii za konstantní, je možno tuto rovnici snadno integrovat:

$$\ln K(T_{rozkl}) = 0 = \ln K(298) + \frac{\Delta H^o}{R} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T_{rozkl}} \right). \quad (6.29)$$

Nyní vypočítáme logaritmus rovnovážné konstanty rozkladu při teplotě 298 K. Hodnoty slučovacích Gibbsových energií najdeme v tab.VI:

$$\begin{aligned} \Delta G^o(298) &= (\Delta G_{sl}^o)_{MgO} + (\Delta G_{sl}^o)_{CO_2} - (\Delta G_{sl}^o)_{MgCO_3} = \\ &= -568,96 - 394,37 - (-1028,17) = 64,84 \text{ kJ/mol}. \end{aligned}$$

Logaritmus rovnovážné konstanty vypočítáme ze vztahu

$$\ln K(298) = -\frac{\Delta G^o(298)}{RT} = -\frac{64,84 \cdot 10^3}{8,314 \cdot 298} = -26,17078.$$

Tuto hodnotu dosadíme do integrovaného tvaru van't Hoffovy rovnice (6.29)

$$0 = -26,17078 + \frac{109480}{8,314} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T_{rozkl}} \right).$$

Řešením této rovnice získáme teplotu rozkladu $T_{rozkl} = 731 \text{ K}$.

2. Přesné řešení

Pro přesný výpočet závislosti rovnovážné konstanty rozkladu na teplotě musíme znát teplotní závislost reakční enthalpie. Potřebná termochemická data najdeme v tab.VI:

Látka	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	$d \cdot 10^{-5}$	$(\Delta H_{sl}^o)_{298}$
		$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$			kJ/mol
MgO	35,54	15,19		-2,31	-601,24
CO ₂	31,58	27,09	-5,99		-393,51
MgCO ₃	26,04	191,42	-87,65		-1111,69

Vyčíslíme potřebné změny termochemických veličin:

$$\begin{aligned} \Delta a &= 35,54 + 31,58 - 26,04 = 41,08, \\ \Delta b &= -149,14 \cdot 10^{-3}, \quad \Delta c = 81,66 \cdot 10^{-6}, \quad \Delta d = -2,31 \cdot 10^5, \\ \Delta H^o(298) &= -601,24 - 393,51 - (-1111,69) = 116,94 \text{ kJ/mol}. \end{aligned}$$

Teplotní závislost reakční enthalpie vypočítáme podle Kirchhoffovy rovnice:

$$\begin{aligned} \Delta H^o(T) &= \Delta H^o(298) + \int_{298}^T \left(\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \frac{\Delta d}{T^2} \right) dT \\ &= 109824,8 + 41,08 T - 74,57 \cdot 10^{-3} T^2 + 27,22 \cdot 10^{-6} T^3 + \\ &\quad + 2,31 \cdot 10^5 / T. \end{aligned}$$

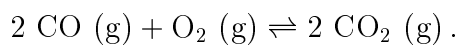
Tuto závislost dosadíme do van't Hoffovy rovnice (6.20), kterou integrujeme v mezích:

$$\begin{aligned} \ln K(T_{rozkl}) &= -26,17078 + \frac{1}{8,314} \int_{298}^T \left(\frac{109824,8}{T^2} + \frac{41,08}{T} - \right. \\ &\quad \left. -74,57 \cdot 10^{-3} + 27,22 \cdot 10^{-6} T + \frac{2,31 \cdot 10^5}{T^3} \right) dT = \\ &= -7,30901 - 13209,62/T + 4,941 \ln T - 0,00897 T + \\ &\quad + 1,64 \cdot 10^{-2} T^2 + 13892,23/T^2 . \end{aligned}$$

Pro rozkladnou teplotu platí vztah (6.28) a jestliže použijeme odvozený vztah pro teplotní závislost rovnovážné konstanty, dostaneme transcendentní rovnici; zkusmým řešením získáme výslednou teplotu $T_{rozkl} = 676$ K.

6.XXIII Chemická rovnováha za adiabatických podmínek

Oxid uhelnatý se spaluje čistým kyslíkem podle rovnice



Výchozí látky vstupují do hořáku ve stechiometrickém poměru a za teploty 25°C . Vypočítejte teplotu plamene a stupeň přeměny, jestliže reakce probíhá adiabaticky za konstantního tlaku. Předpokládejte ideální chování plynů.

Řešení: Pro uvedenou reakci sestavíme nejprve látkovou bilanci a jako základ výpočtu zvolíme 1 mol kyslíku:

Látka	Nástřik	Rovnováha	Látka	Nástřik	Rovnováha
CO	2	$2 - 2x$	CO ₂	0	$2x$
O ₂	1	$1 - x$	$\sum_i n_i$	3	$3 - x$

Výpočet adiabatické teploty plamene za předpokladu úplného průběhu reakce je popsán v příkladu XIII, kap.3. Ve skutečnosti spalování neprobíhá kvantitativně, spaliny obsahují i určitý podíl výchozích látek, které musíme zahrnout do enthalpické bilance. Dále je třeba vzít v úvahu, že teplo uvolněné spálením dvou molů oxidu uhelnatého a jednoho molu kyslíku není rovno reakční enthalpii uvedené reakce, nýbrž je pouze částí této hodnoty:

$$\Delta H = x\Delta H^o \quad (6.30)$$

kde x je stupeň přeměny, ΔH^o - reakční enthalpie a ΔH - teplo skutečně uvolněné v hořáku. Pokud by spalování probíhalo kvantitativně, byly by obě veličiny totožné. Rovnice pro výpočet adiabatické teploty má tedy tvar

$$\begin{aligned} x \Delta H^o(298) + 2x \int_{298}^{T_x} (C_{pm}^o)_{\text{CO}_2} dT + 2(1-x) \int_{298}^{T_x} (C_{pm}^o)_{\text{CO}} dT + \\ + (1-x) \int_{298}^{T_x} (C_{pm}^o)_{\text{O}_2} dT = 0 . \end{aligned} \quad (6.31)$$

Rovnice (6.31) udává vztah mezi teplotou hoření T_x a stupněm přeměny x . Tuto závislost nyní vyčíslíme. Příslušné termochemické veličiny najdeme v tab.VI:

Látka	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	$(\Delta H_{sl}^o)_{298}$	$(\Delta G_{sl}^o)_{298}$
	J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹			kJ/mol	kJ/mol
CO	26,88	7,57	-1,42	-110,53	-130,91H
O ₂	28,50	6,43	-0,84	0	0
CO ₂	31,58	27,09	-5,99	-393,51	-399,97

Vypočítáme reakční enthalpii reakce při teplotě 298 K:

$$\Delta H^o(298) = 2(-393,51) - 2(-110,53) = -595,96 \text{ kJ/mol}. \quad (6.32)$$

Vypočtenou hodnotu a koeficienty teplotního rozvoje molárních tepelných kapacit dosadíme do rovnice (6.31):

$$\begin{aligned} -x \cdot 565960 + 2x \int_{298}^{T_x} (31,58 + 27,09 \cdot 10^{-3} T - 5,99 \cdot 10^{-6} T^2) dT + \\ + 2(1-x) \int_{298}^{T_x} (26,88 + 7,57 \cdot 10^{-3} T - 1,42 \cdot 10^{-6} T^2) dT + \\ + (1-x) \int_{298}^{T_x} (28,50 + 6,43 \cdot 10^{-3} T - 0,84 \cdot 10^{-6} T^2) dT = 0. \end{aligned}$$

Po provedení integrace a úpravě získáme vztah

$$x = \frac{-25438,76 - 82,26 T_x - 0,010785 T_x^2 + 1,227 \cdot 10^{-6} T_x^3}{-561716,15 - 19,1 T_x + 16,305 \cdot 10^{-3} T_x^2 - 2,767 \cdot 10^{-6} T_x^3}. \quad (6.33)$$

Pro rovnovážnou konstantu spalování platí vztah ($p = f^o$)

$$K = \frac{(2x)^2(3-x)}{(2-2x)^2(1-x)}. \quad (6.34)$$

Rovnice (6.33) a (6.34) udávají závislost rovnovážné konstanty reakce na adiabatické teplotě T_x . Obsahují však stupeň přeměny x , který neznáme. Tento stupeň přeměny určíme ze závislosti rovnovážné konstanty na teplotě. Pro určení této závislosti si vypočteme postupně následující veličiny:

$$\begin{aligned} \Delta H^o(T) &= \Delta H^o(298) + \int_{298}^T (\Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2) dT, \\ \Delta a &= 2 \cdot 31,58 - 28,50 - 2 \cdot 26,88 = -19,1, \\ \Delta b &= 32,61 \cdot 10^{-3}, \quad \Delta c = -8,3 \cdot 10^{-6}, \\ \Delta H^o(T) &= -565960 + \int_{298}^T (-19,1 + 32,61 \cdot 10^{-3} T - 8,3 \cdot 10^{-6} T^2) dT = \\ &= -561642,37 - 19,1 T + 16,305 \cdot 10^{-3} T^2 - 2,777 \cdot 10^{-6} T^3. \end{aligned}$$

Nyní dosadíme tuto závislost do van't Hoffovy rovnice (6.20) a integrujeme v mezích (hodnotu $\ln K(298) = 217,087$ dostaneme z ΔG_{sl}^o):

$$\begin{aligned} \ln K(T) &= \ln K(298) + \frac{1}{R} \int_{298}^T \frac{\Delta H^o(T)}{T^2} dT = \\ &= 217,087 + \frac{1}{8,314} \int_{298}^T (-561642,37/T^2 - 19,1/T + 16,305 \cdot 10^{-3} - \\ &\quad - 2,777 \cdot 10^{-6} T) dT = 3,02428 + 67553,841/T - 2,29733 \ln T + \\ &\quad + 1,96114 \cdot 10^{-3} T - 0,16707 \cdot 10^{-6} T^2. \end{aligned} \quad (6.35)$$

Rovnice (6.33),(6.34) a rovnice (6.35) představují dvě různé závislosti rovnovážné konstanty na teplotě spalování. Tyto závislosti musí být současně splněny v jediném bodě - v adiabatické teplotě T_x . Proto zvolíme sadu teplot, pro které vypočítáme z uvedených rovnic logaritmy rovnovážných konstant

T [K]	$\ln K$ z rovnic (6.33),(6.34)	$\ln K$ z rovnice (6.35)
4000	3,95133	6,03001
4200	4,39207	5,23194
4400	4,42801	4,49884
4600	5,24917	3,82069
4800	5,64142	3,18915
5000	5,98638	2,59719

Obě tyto závislosti vyneseme do grafu na obr.6.4. Z průsečíku křivek odečteme hodnotu adiabatické teploty 4340 K a hodnotu logaritmu rovnovážné konstanty $\ln K = 4,7$. Jestliže dosadíme získanou hodnotu adiabatické teploty do rovnice (6.33), získáme hledaný stupeň přeměny $x = 0,77$. Jako kontrolu můžeme tuto hodnotu dosadit do vztahu (6.34) pro výpočet rovnovážné konstanty; výpočtem dostaneme pro logaritmus konstanty hodnotu 4,688. Jak vyplývá z hodnoty stupně přeměny, spalování neprobíhá vůbec kvantitativně a zanedbání zpětné reakce může vést ke značně zkresleným výsledkům⁵.

Pro srovnání odhadneme adiabatickou teplotu hoření za předpokladu, že dochází k úplnému spalování suroviny. Střední tepelná kapacita oxidu uhličitého má hodnotu okolo $58 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Z této hodnoty a reakční enthalpie podle rovnice (6.32) odvodíme vztah

$$-565960 + 2 \cdot 58(T_x - 298) = 0$$

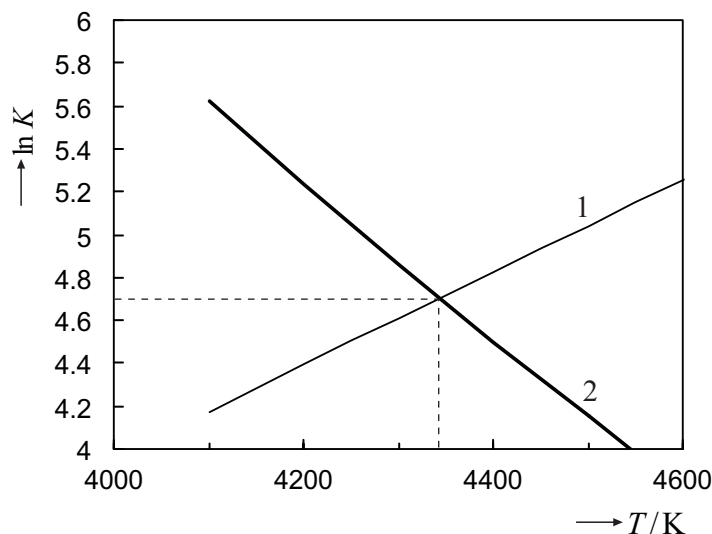
a získáme hodnotu 5176 K. Ve srovnání s adiabatickou teplotou vypočítanou s uvážením zpětné reakce je tento výsledek téměř o 900 K vyšší.

Obr. 6.4 .

Určení adiabatické teploty reakce:

křivka 1: hodnota $\ln K$ vypočítaná z rovnice (6.34),

křivka 2: hodnota $\ln K$ vypočítaná z rovnic (6.32) a (6.33)



⁵Ve skutečnosti se teoretická teplota plamene snižuje nejen vlivem zpětné reakce, ale i v důsledku disociace výchozích látek a produktů a vedlejších reakcí, které v soustavě probíhají.

6.XXIV Enthalpická bilance v soustavě s chemickou rovnováhou

Esterifikace kyseliny octové ethanolem probíhá v plynné fázi při teplotě 500 K a atmosférickém tlaku. Suroviny vstupují do reaktoru předeřátý na teplotu 450 K. Vypočítejte, kolik tepla se uvolní při zpracování jednoho molu kyseliny, je-li esterifikace prováděna teoretickým množstvím ethanolu. Dále vypočítejte, jaký přebytek ethanolu musíme zvolit, aby reakce probíhala adiabaticky. Rovnovážná konstanta esterifikace má při teplotě 500 K hodnotu 8,7 pro standardní stav $f^o = 101,325$ kPa všech látek.

Termochemická data najdeme v tab.VI:

Látka	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	$(\Delta H_{sl}^o)_{298}$
	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$			kJ/mol
Kys.octová	12,79	193,16	-65,82	-432,25
Ethanol	38,45	123,64	-25,78	-234,80
Voda	28,87	14,59	-1,67	-241,81
Octan ethylnatý	15,70	366,45	-148,67	-443,70

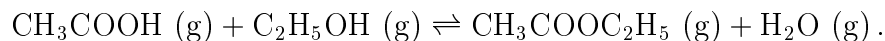
Řešení: Nejdříve vypočítáme teplo, které se uvolní při esterifikaci stechiometrickým množstvím ethanolu. Změna enthalpie při reakci za teploty 500 K je dána dvěma složkami: teplem spotřebovaným na ohřev suroviny z teploty 450 K na teplotu reakce a teplem uvolněným při samotné reakci. Při esterifikaci jednoho molu ethanolu a jednoho molu kyseliny se uvolní pouze část reakční enthalpie, protože reakce neproběhne úplně. Označíme-li stupeň přeměny x , je uvolněné teplo dáno vztahem

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + x\Delta H^o(500) \quad (6.36)$$

kde ΔH_1 je teplo, spotřebované na ohřev jednoho molu kyseliny octové a ΔH_2 - teplo spotřebované na ohřev jednoho molu ethanolu. Vypočítáme jednotlivé změny enthalpie:

$$\begin{aligned} \Delta H_1 &= \int_{450}^{500} C_{pm}(\text{kys.octová}) dT = 4483,8 \text{ J/mol}, \\ \Delta H_2 &= \int_{450}^{500} (C_{pm}(\text{ethanol})) dT = 4567,8 \text{ J/mol}, \\ \Delta H^o(500) &= \Delta H^o(298) + \int_{298}^{500} (\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2) dT = \\ &= -18460 + \int_{298}^{500} (-6,67 + 64,24 \cdot 10^{-3} T - 58,74 \cdot 10^{-6} T^2) dT = \\ &= -16560 \text{ J/mol} \end{aligned}$$

Nyní vypočítáme stupeň přeměny při stechiometrickém nástřiku. V reaktoru probíhá reakce



Látkovou bilanci uspořádáme do tabulky:

Látka	Nástřik	Rovnováha	Látka	Nástřik	Rovnováha
Kyselina octová	1	$1 - x$	Octan ethylnatý	0	x
Ethanol	1	$1 - x$	Voda	0	x

Při reakci se nemění úhrnné látkové množství a tlak v reaktoru je roven standardní fugacitě f^o . Proto má rovnice pro rovnovážnou konstantu tvar

$$K = \frac{x^2}{(1-x)^2} = 8,7.$$

Po úpravě vypočítáme stupeň přeměny podle vztahu

$$x = \frac{\sqrt{K}}{1 + \sqrt{K}} = \frac{\sqrt{8,7}}{1 + \sqrt{8,7}} = 0,7468.$$

Teplo uvolněné při stechiometrickém nástřiku se tedy vypočítá z relace (6.36)

$$\Delta H = 4483,8 + 4567,8 - 0,7468 \cdot 16560 = -3315 \text{ J}.$$

Toto teplo je vztaženo na jeden mol kyseliny octové vstupující do reaktoru; z tohoto látkového množství zreaguje pouze 74,68 %. Proto má uvolněné teplo, připadající na jeden mol zreagované kyseliny octové, hodnotu

$$\Delta H = \frac{-3315}{0,7468} = -4438 \text{ J}.$$

Nyní vypočítáme přebytek ethanolu, nutný k adiabatickému průběhu reakce. Pro obecné složení nástřiku platí látková bilance, uvedená v tabulce:

Látka	Nástřik	Rovnováha	Látka	Nástřik	Rovnováha
Kyselina octová	1	$1 - x$	Octan ethylnatý	0	x
Ethanol	a	$a - x$	Voda	0	x

Rovnovážná konstanta je dána vztahem

$$K = \frac{x^2}{(1-x)(a-x)}$$

z něhož po úpravě získáme pro x kvadratickou rovnici

$$\left(1 - \frac{1}{K}\right)x^2 - (1+a)x + a = 0. \quad (6.37)$$

Tato rovnice obsahuje látkové množství ethanolu a , které neznáme. Druhou rovnicí je bilance enthalpie, která má nyní tvar

$$\Delta H = \Delta H_1 + a\Delta H_2 + x\Delta H^o(500) = 0,$$

neboť reakce probíhá adiabaticky. Po dosazení dostaneme

$$4,4838 + 4,5678a - 16,55907x = 0$$

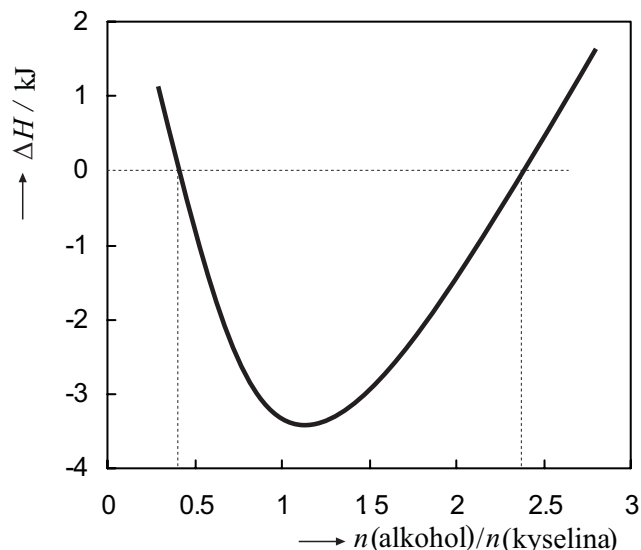
a po úpravě máme druhý vztah mezi proměnnými x , a :

$$a = 3,625174x - 0,98161.$$

Po úpravě a dosazení do vztahu (6.37) dostaneme kvadratickou rovnici

$$2,7421165x^2 - 3,606784x + 0,98161 = 0,$$

Obr. 6.5.
Závislost úhrnné změny entalpie při esterifikaci kyseliny octové ethanolom na molárním poměru ethanolu a kyseliny v nástřiku



z níž plynou dva kořeny:

$$x_1 = 0,3846, \quad x_2 = 0,9307.$$

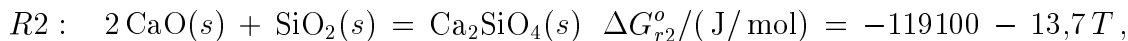
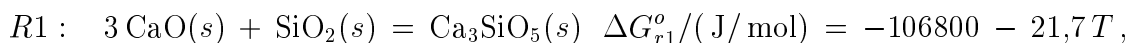
Oba tyto kořeny mají fyzikální význam, neboť stupeň přeměny je v mezích od nuly do jedné. Odpovídající látková množství ethanolu v nástřiku jsou

$$a_1 = 0,4127, \quad a_2 = 2,3923.$$

K adiabatickému průběhu reakce tedy dochází, je-li v nástřiku poměr ethanolu vůči kyselině buď 0,4127:1 nebo 2,3923:1. Úloha má dvě reálná řešení, což plyne z následující úvahy. Při malém množství ethanolu v nástřiku probíhá reakce jen z malé části a uvolní se málo tepla, takže k dosažení teploty 500 K je nutno směs ohřívát. Naopak při velkém přebytku ethanolu, vstupujícího do reaktoru při nižší teplotě, než při které reakce probíhá, působí ethanol zčásti jako inert a uvolněné teplo jej nestačí ohřát. Závislost celkové změny enthalpie při reakci je pro různé poměry látkových množství ethanolu a kyseliny znázorněna na obr.6.5. Z grafu vyplývají dvě řešení, při nichž dochází k adiabatickému průběhu reakce.

6.XXV Reakce mezi jednosložkovými pevnými fázemi

Oxid vápenatý a oxid křemičitý vytvářejí několik směsných oxidů o různé stechiometrii. Uvažujme systém, jehož chemickou přeměnu popisují dvě chemické reakce



kde každá látka představuje pevnou jednosložkovou fázi. Určete rovnovážné složení pro počáteční látková množství $n_{poc}(\text{CaO}) = 3 \text{ mol}$, $n_{poc}(\text{SiO}_2) = 1,3 \text{ mol}$ a teplotu: a) 1400 K, b) 1600 K.

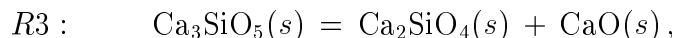
Řešení: Před vlastním řešením si ve skriptech Fyzikální chemie I pečlivě přečtete kapitulu Reakce bez plynné fáze. Na zadané úloze ukážeme jednoduchý algebraický i geometrický způsob řešení. Připomeňme si, že našim cílem je nalezení takového stavu, kterému ze všech možných stavů přísluší nejnižší hodnota Gibbsovy energie. V případě reakcí

mezi jednosložkovými pevnými fázemi o dané teplotě dělíme fáze (látky) na stabilní a nestabilní. Řekneme, že látka je při dané teplotě stabilní, jestliže existuje vstupní (počáteční) směs látek taková, že při uvažované teplotě se daná látka vyskytuje v rovnovážném stavu. Látka je naopak při dané teplotě nestabilní, jestliže pro jakoukoliv vstupní směs látek, není tato látka při uvažované teplotě přítomna v rovnovážném stavu.

ad a) Pro teplotu 1400 K z výše uvedených teplotních závislostí dostaneme

$$\Delta G_{r1}^o = -137,2 \text{ kJ/mol} \quad \Delta G_{r2}^o = -138,4 \text{ kJ/mol.}$$

Ukažme nejprve, že při této teplotě je látka $\text{Ca}_3\text{SiO}_5(\text{s})$ nestabilní. Tato látka se rozkládá podle rovnice $R3$,



kteřá je jednoduchou kombinací shora uvedených reakcí $R1$ a $R2$. Jelikož $R3 = R2 - R1$, je $\Delta G_{r3}^o = -138,4 + 137,2 = -1,2 \text{ kJ/mol}$. Rozkladná reakce má zápornou hodnotu standardní reakční Gibbsovy energie, a tedy rozklad $\text{Ca}_3\text{SiO}_5(\text{s})$ je při uvažované teplotě vždy spojen s poklesem hodnoty celkové Gibbsovy energie systému. Druhý směsný oxid je stabilní, neboť chemickou přeměnu systému popisuje v tomto případě pouze chemická reakce $R2$, a ta má zápornou hodnotu standardní reakční Gibbsovy energie. V závislosti na hodnotách vstupního látkového množství budou tedy v rovnovážném stavu vždy nejvýše dvě ze tří látek $\text{CaO}(\text{s})$, $\text{SiO}_2(\text{s})$ a $\text{Ca}_2\text{SiO}_4(\text{s})$. Geometrické řešení je dáno na obr.6.6, kde proměnná β definovaná vztahem

$$\beta = \frac{n(\text{Si})}{n(\text{Si}) + n(\text{Ca})}$$

značí relativní molární zastoupení křemíku ve směsi křemíku a vápníku (proč nemusíme uvažovat kyslík ?!). Ze vstupního látkového množství látek $\text{CaO}(\text{s})$ a $\text{SiO}_2(\text{s})$ lze určit



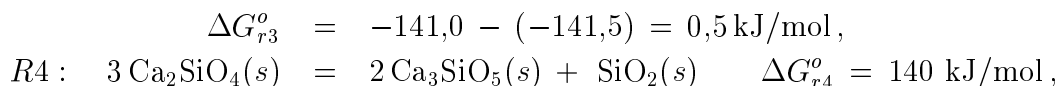
Obrázek 6.6: Fázový diagram pro teplotu 1400 K

hodnotu proměnné β a z diagramu pak určit, která dvojice látek je v rovnováze. Je-li $\beta < 0,333$, pak se bude jednat o dvojici $\text{CaO}(\text{s})$ a $\text{Ca}_2\text{SiO}_4(\text{s})$. V opačném případě ($\beta > 0,333$) se bude jednat o dvojici $\text{Ca}_2\text{SiO}_4(\text{s})$ a $\text{SiO}_2(\text{s})$. V případě $\beta = 1/3$ je v rovnovážném stavu pouze $\text{Ca}_2\text{SiO}_4(\text{s})$. V naší úloze je $\beta = 1,3/(1,3+3) = 0,302$, a tedy v rovnovážném stavu bude $\text{CaO}(\text{s})$ a $\text{Ca}_2\text{SiO}_4(\text{s})$. Jejich rovnovážné látkové množství lze zjistit buď z uvedeného diagramu pomocí tzv. pákového pravidla (budete probírat v FCH II) nebo v našem případě přímo ze stechiometrie reakce $R2$. Je zřejmé, že v rovnovážném stavu je 0,4 mol $\text{CaO}(\text{s})$ a 1,3 mol $\text{Ca}_2\text{SiO}_4(\text{s})$.

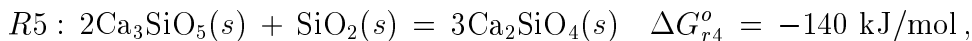
ad b) V tomto případě zřejmě platí

$$\Delta G_{r1}^o = -141,5 \text{ kJ/mol} \quad \Delta G_{r2}^o = -141,0 \text{ kJ/mol}$$

a oba směsné oxidy jsou stabilními látkami, neboť lze psát

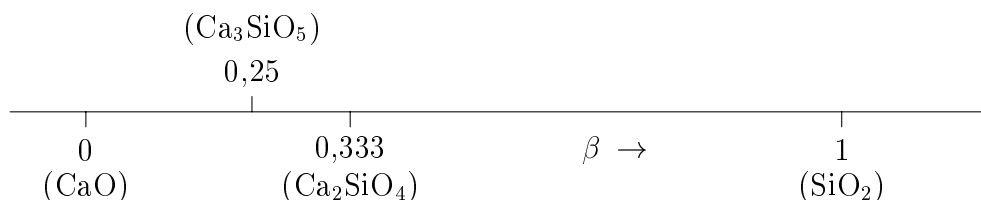


kde $R4$ je rozkladná reakce druhého oxidu ($R4 = 2R1 - 3R2$). Vraťme se nyní k zadanému vstupnímu stavu. Průběhem reakce $R1$ snížíme hodnotu Gibbsovy energie systému a obdržíme nový systém obsahující 0,3 mol $\text{SiO}_2(s)$ a 1 mol $\text{Ca}_3\text{SiO}_5(s)$. K dalšímu snížení Gibbsovy energie systému dochází průběhem reakce $R5$ ($R5 = 3R2 - 2R1 = -R4$)



čímž obdržíme systém obsahující 0,4 mol $\text{Ca}_3\text{SiO}_5(s)$ a 0,9 mol $\text{Ca}_2\text{SiO}_4(s)$. Tím jsme zřejmě vyčerpali všechny možnosti snížení hodnoty Gibbsovy energie systému, a proto je tento systém též systémem rovnovážným.

Protože oba směsné oxidy jsou stabilní při teplotě 1600 K, budou "přítomny" ve fázovém diagramu, který má v tomto případě tvar uvedený na obr.6.7. Při jeho využití



Obrázek 6.7: Fázový diagram pro teplotu 1600 K

postupujeme stejně jako v předchozím případě. Ze vstupních podmínek určíme hodnotu β (v našem případě je $\beta = 0,302$) a z fázového diagramu určíme dva "nejbližší sousedy", kteří představují látky v rovnováze. Z pákového pravidla (zatím neznáte) či ze stechiometrie příslušných reakcí pak určíme rovnovážná látková množství.

Uveďme dvě závěrečné poznámky:

V právě vyřešeném příkladu byly v rovnovážném stavu přítomny dvě (tedy přesněji řečeno nejvýše dvě) látky. Současný výskyt tří látek by byl možný jen pro izolované hodnoty teplot. Uvažujme např. reakci $R3$. Protože aktivity jednotlivých látek (samostatné fáze) jsou jednotkové, je současný výskyt všech tří látek v rovnováze podmíněn platností rovnovážné podmínky $K(T) = 1$ resp. $\Delta G_{r3}^o = 0$, kde K je rovnovážná konstanta reakce $R3$. Ze zadaných termochemických údajů lze vypočítat (provedte !!), že v případě reakce $R3$ je tato podmínka splněna pro teplotu 1547 K.

Pouze velmi přesné vstupní termochemické údaje zajišťují správnost vypočtených výsledků. Z vyřešeného příkladu je zřejmé, že méně než půlprocentní změna hodnot ΔG_{r1}^o a ΔG_{r2}^o může změnit fázový diagram.

6.XXVI Výpočet pH roztoků silných a slabých kyselin a zásad

Vypočítejte hodnoty pH následujících vodných roztoků o koncentracích 0,1 a 0,01 mol/dm³ při teplotě 25°C :

- jednosytné kyseliny HA, která se ve vodném roztoku chová jako silný elektrolýt, tzn. je zcela disociována,
- slabých jednosytných kyselin HA s disociačními konstantami $K_{HA} = 10^{-1}, 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4}, 10^{-5}$ a 10^{-6} ,
- silné zásady typu BOH,
- slabých zásad BOH s disociačními konstantami $K_{BOH} = 10^{-1}, 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4}, 10^{-5}$ a 10^{-6} .

Iontový součinný koeficient vody má při teplotě 25°C hodnotu $K_v = 1 \cdot 10^{-14}$. Standardní stav: Ideální roztok o koncentraci $c^o = 1$ mol/dm³. Předpokládejte jednak ideální chování ($\gamma_{\pm} = 1$), jednak platnost limitního Debyeova-Hückelova vztahu ($A = 1,1762(\text{dm}^3/\text{mol})^{1/2}$).

Řešení:

- Silná kyselina je ve vodném roztoku zcela disociována,



proto platí $c_{\text{H}_3\text{O}^+} = c_{\text{poc}}(\text{HA})$. Za předpokladu ideálního chování roztoků je možno nahradit aktivity koncentracemi a z definičního vztahu pro pH vypočítat hodnoty

$$\begin{aligned} c_{\text{poc}} = 0,1, \quad \text{pH} &= -\log \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+}}{c^o} = -\log 0,1 = 1, \\ c_{\text{poc}} = 0,01, \quad \text{pH} &= -\log 0,01 = 2. \end{aligned}$$

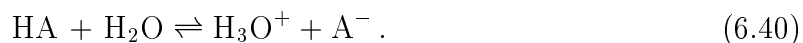
V případě neideálního chování budeme vycházet z limitního Debyeova-Hückelova vztahu (viz př. 5.XVI a 5.XVII)⁶, kdy pro aktivitní koeficient hydroxoniového iontu (u plně disociovaného uni-uni valentního elektrolytu $I = c_{\text{poc}}$) platí

$$\ln \gamma_+ = \ln \gamma_{\pm} = -A\sqrt{I}. \quad (6.39)$$

V daném případě tak pro $c_{\text{poc}} = 0,1$ mol/dm³ získáme hodnoty aktivitního koeficientu kationtu $\gamma_+ = 0,6894$ a v případě $c_{\text{poc}} = 0,01$ mol/dm³ je $\gamma_+ = 0,8890$. Odpovídající pH jsou

$$\begin{aligned} c_{\text{poc}} = 0,1, \quad \text{pH} &= -\log \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{c^o} = -\log \frac{0,1 \cdot 0,6894}{1} = 1,162, \\ c_{\text{poc}} = 0,01, \quad \text{pH} &= 2,061. \end{aligned}$$

- Slabá kyselina ve vodném roztoku částečně disociuje podle rovnice



Použijeme-li k vyjádření koncentrace iontů a nedisociované kyseliny v roztoku stupeň disociace α , pak z bilance vychází, že

$$\begin{aligned} c_{\text{HA}} &= c_{\text{poc}}(1 - \alpha) = c_{\text{poc}} - c_{\text{H}_3\text{O}^+} \\ c_{\text{H}_3\text{O}^+} &= c_{\text{A}^-} = \alpha c_{\text{poc}}. \end{aligned}$$

⁶Jen pro jednoduchost používáme tohoto vztahu i při koncentracích větších než 0,01.

Pokud uvažujeme ideální chování a nepříliš koncentrované roztoky, je možno aktivitu vody považovat za jednotkovou a aktivity iontů a nedisociované kyseliny aproximovat koncentracemi. Pro disociační konstantu slabé kyseliny potom platí

$$K_{HA} = \frac{c_{H_3O^+} \cdot c_{A^-}}{c^o \cdot c_{HA}} = \frac{c_{H_3O^+}^2}{c^o(c_{poc} - c_{H_3O^+})}, \quad (6.41)$$

odtud

$$c_{H_3O^+} = -\frac{K_{HA}}{2} + \left[\left(\frac{K_{HA}}{2} \right)^2 + K_{HA} \frac{c_{poc}}{c^o} \right]^{1/2}. \quad (6.42)$$

U slabých kyselin s relativně malým stupněm disociace lze pro $c_{poc} \gg c_{H_3O^+}$ v rovnici (6.41) zanedbat koncentraci disociovaného podílu proti původní koncentraci, takže $c_{HA} \doteq c_{poc}$ a pro disociační konstantu lze pak psát

$$K_{HA} = \frac{c_{H_3O^+} \cdot c_{A^-}}{c^o \cdot c_{HA}} \doteq \frac{c_{H_3O^+}^2}{c^o \cdot c_{poc}}$$

a

$$c_{H_3O^+} \doteq \sqrt{K_{HA} \cdot c_{poc} / c^o}. \quad (6.43)$$

Hodnoty pH, získané na základě vztahu (6.42) (označeny hvězdičkou) i přibližným výpočtem podle (6.43) jsou shrnuty v tab. 6.1 pro koncentrace 0,1 a 0,01 mol/dm³. Výpočet byl proveden u kyselin s disociačními konstantami od 10⁻¹ do 10⁻⁶.

Přihlédneme-li k neideálnímu chování, získáme i v případě jednoduchého limitního Debyeova-Hückelova zákona mnohem komplikovanější vztahy. Nadále budeme uvažovat jednotkovou aktivitu vody a jednotkové aktivitní koeficienty neelektrolytů (tj. i jednotkové aktivitní koeficienty HA, BOH ap.). Výraz pro disociační konstantu slabé kyseliny potom můžeme psát ve tvaru

$$K_{HA} = \frac{a_{H_3O^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}} = \frac{c_{H_3O^+} \cdot \gamma_{H_3O^+} \cdot c_{A^-} \cdot \gamma_{A^-}}{c^o \cdot c_{HA}} = \frac{c_{poc}(\alpha \cdot \gamma_{\pm})^2}{c^o(1 - \alpha)}.$$

Vyjádríme-li aktivitní koeficient ze vztahu (6.39), dostaneme ($I = \alpha c_{poc}$) relaci

$$K_{HA} = \frac{c_{poc} \cdot \alpha^2 \cdot e^{-2A\sqrt{\alpha c_{poc}}}}{c^o(1 - \alpha)}.$$

Řešení tohoto vztahu je popsáno ve skriptech Fyzikální chemie I v oddíle **6.8.1**. Aktivita vodíkových iontů resp. pH je dáno výrazem

$$\text{pH} = -\log \frac{c_{poc} \cdot \alpha \cdot \gamma_{\pm}}{c^o}.$$

Určené hodnoty α a pH jsou shrnuty v tab.6.1 (vždy poslední dva sloupce).

c) Silná zásada ve vodném roztoku rovněž zcela disociuje podle rovnice



Ze stechiometrie plyne, že $c_{OH^-} = c_{B^+} = c_{poc}$. Koncentraci hydroxoniových iontů vyjádříme pomocí iontového součinu vody ($K_v = a_H a_{OH^-}$)

$$c_{H_3O^+} = \frac{K_v (c^o)^2}{c_{OH^-}} = \frac{K_v}{c_{poc}}$$

Tabulka 6.1: Vypočtené hodnoty pH u slabé kyseliny

K_{HA}	$c_{poc} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$				$c_{poc} = 0,01 \text{ mol/dm}^3$			
	pH*	pH	α	pH	pH*	pH	α	pH
10^{-1}	1,209	1,0	0,7226	1,278	2,038	1,5	0,9309	2,080
10^{-2}	1,568	1,5	0,3218	1,584	2,209	2,0	0,6502	2,228
10^{-3}	2,022	2,0	0,1067	2,024	2,568	2,5	0,2847	2,572
10^{-4}	2,057	2,5	0,0332	2,507	3,022	3,0	0,0987	3,022
10^{-5}	3,002	3,0	0,0103	3,002	3,507	3,5	0,0318	3,507
10^{-6}	3,501	3,5	0,0032	3,500 ₅	4,002	4,0	0,0907	4,002

a pak vychází

$$c_{poc} = 0,1 \quad \text{pH} = -\log \frac{1 \cdot 10^{-14}}{0,1} = 13,$$

$$c_{poc} = 0,01 \quad \text{pH} = -\log \frac{1 \cdot 10^{-14}}{0,01} = 12.$$

Pro neideální chování aproximované Debyeovým-Hückelovým limitním vztahem dostaneme stejně jako v případě ad a) hodnoty $\gamma_{OH^-} = \gamma_{\pm} = 0,6894$ pro koncentraci $c = 0,1 \text{ mol/dm}^3$ a $\gamma_{OH^-} = 0,8890$ pro $c = 0,01 \text{ mol/dm}^3$. Po dosazení těchto hodnot do rovnice

$$\text{pH} = -\log \frac{K_v}{c_{poc} \cdot \gamma_{OH^-}}$$

dostaneme hodnoty $\text{pH} = 12,838$ a $\text{pH} = 11,949$.

d) Z bilance koncentrací složek při disociaci slabé jednosytné zásady podle rovnice (6.44) vychází

$$c_{BOH} = c_{poc}(1 - \alpha) = c_{poc} - c_{OH^-},$$

$$c_{OH^-} = c_{B^+} = \alpha \cdot c_{poc}.$$

Za předpokladu ideálního chování lze pro disociační konstantu zásady odvodit vztah

$$K_{BOH} = \frac{c_{B^+} \cdot c_{OH^-}}{c^0 c_{BOH}} = \frac{c_{OH^-}^2}{c^0 (c_{poc} - c_{OH^-})}. \quad (6.45)$$

Pro případ, že platí $c_{poc} \gg c_{OH^-}$, je opět možno ve jmenovateli zanedbat disociovaný podíl proti analytické koncentraci zásady a $c_{BOH} \doteq c_{poc}$. Tak dostaneme jednoduchý vztah

$$c_{OH^-}/c^0 \doteq \sqrt{K_{BOH} \cdot c_{poc}/c^0}.$$

Odpovídající koncentraci hydroxoniových iontů vyjádříme pomocí iontového součinu vody

$$c_{H_3O^+} = \frac{K_v(c^0)^2}{c_{OH^-}} \doteq \frac{K_v(c^0)^2}{\sqrt{K_{BOH} \cdot c_{poc}}}.$$

Obecné řešení rovnice (6.45) představuje vztah

$$c_{OH^-}/c^0 = -K_{BOH}/2 + \left[(K_{BOH}/2)^2 + K_{BOH} \cdot c_{poc}/c^0 \right]^{1/2}. \quad (6.46)$$

Tabulka 6.2: Vypočtené hodnoty pH u slabé zásady

K_{BOH}	$c_{poc} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$				$c_{poc} = 0,01 \text{ mol/dm}^3$			
	pH*	pH	α	pH	pH*	pH	α	pH
10^{-1}	12,791	13,0	0,7226	12,72	11,962	12,5	0,9309	12,92
10^{-2}	12,432	12,5	0,3216	12,42	11,791	12,0	0,6502	11,772
10^{-3}	11,978	12,0	0,1067	11,97	11,432	11,5	0,2847	11,427
10^{-4}	11,493	11,5	0,0332	11,49	10,978	11,0	0,0987	10,978
10^{-5}	10,998	11,0	0,0103	10,98	10,493	10,5	0,0318	10,492
10^{-6}	10,499	10,5	0,0032	10,50	9,998	10,0	0,0101	9,998

Hodnoty pH, získané přibližným i přesným (označeno hvězdičkou) výpočtem (za předpokladu ideálního chování), uvádí pro obě zvolené koncentrace tab.6.2.

Uvažujeme-li reálné chování, pak (za podobných aproximací jako v předcházejících případech) dostaneme pro disociační konstantu zásady K_{BOH} relaci

$$K_{BOH} = \frac{\alpha^2 \cdot c_{poc} \cdot e^{-2A\sqrt{\alpha c_{poc}}}}{c^o(1 - \alpha)}, \quad (6.47)$$

(platící pro uni-uni valentní zásadu). Z této rovnice určíme neznámý disociační stupeň α odpovídající konkrétnímu zadání (viz oddíl 6.8.1 ve skriptech FCH I). Pro pH lze odvodit vztah

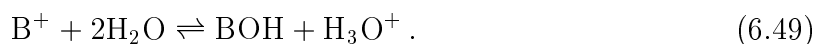
$$\text{pH} = -\log K_v + \log(c_{poc} \cdot \alpha \cdot \gamma_{\pm}/c^o). \quad (6.48)$$

Hodnoty α a pH vypočtené na základě rovnic (6.47) a (6.48) jsou uvedeny v tab.6.2 (vždy poslední dva sloupce).

6.XXVII Hydrolýza a pH roztoků solí silných kyselin a slabých zásad

Vypočítejte stupeň hydrolýzy a pH vodných roztoků solí silné kyseliny a slabé zásady o koncentraci 0,1 a 0,01 mol/dm³, jejichž disociační konstanta má hodnotu $K_{BOH} = 10^{-3}, 10^{-7}, 10^{-10}, 10^{-14}$. Výpočet provádějte pro teplotu 25°C a jako standardní stav uvažujte ideální roztok o koncentraci $c^o = 1 \text{ mol/dm}^3$ při $t = 25^\circ\text{C}$. Iontový součin vody má při uvedené teplotě hodnotu $K_v = 1 \cdot 10^{-14}$. Předpokládejte jednak ideální chování všech složek ($\gamma_{\pm} = 1$) a jednak platnost limitního Debyeova-Hückelova vztahu ($A = 1,1762(\text{dm}^3/\text{mol})^{1/2}$).

Řešení: Soli slabé zásady a silné kyseliny jsou silné elektrolyty – ve vodném roztoku jsou převážně přítomny ve formě iontů. Kationty slabé zásady musí být přítom v rovnováze s nedisociovanými molekulami příslušné zásady; proto reagují s vodou, přičemž uvolňují hydroxoniové ionty



Ve výrazu pro rovnovážnou konstantu této reakce

$$K = \frac{a_{BOH} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{B}^+} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^2}$$

můžeme aktivitu vody považovat za jednotkovou a tuto rovnovážnou konstantu budeme označovat jako hydrolytickou konstantu K_h

$$K_h = \frac{a_{BOH} \cdot a_{H_3O^+}}{a_{B^+}}. \quad (6.50)$$

Hydrolytickou konstantu vyjádříme pomocí disociační konstanty slabé zásady a dostaneme

$$K_h = \frac{K_v}{K_{BOH}} = \frac{a_{BOH} \cdot a_{H_3O^+}}{a_{B^+}}. \quad (6.51)$$

Protože sůl BA je zcela disociována, je počáteční koncentrace iontů B^+ rovna analytické koncentraci soli, c_{poc} a pro látkovou bilanci reakce (6.49) platí

$$\begin{aligned} c_{B^+} &= c_{poc}(1 - \beta), \\ c_{H_3O^+} &= c_{BOH} = \beta \cdot c_{poc}, \end{aligned} \quad (6.52)$$

kde β značí *stupeň hydrolyzy*. Za předpokladu ideálního chování roztoku ($\gamma_{\pm} = 1$) můžeme nahradit aktivity relativními koncentracemi a dosadit do rovnice (6.51)

$$K_h = \frac{K_v}{K_{BOH}} = \frac{\beta^2 \cdot c_{poc}}{c^o(1 - \beta)}. \quad (6.53)$$

Při malých hodnotách stupně hydrolyzy ($\beta \ll 1$) je možno zanedbat β ve jmenovateli rovnice (6.53). Tak získáme zjednodušený vztah

$$\beta \doteq \sqrt{\frac{K_v \cdot c^o}{c_{poc} \cdot K_{BOH}}}. \quad (6.54)$$

V některých případech (koncentrovanější roztoky, velmi malá hodnota K_{BOH} - viz tabulku vypočtených hodnot) nelze tuto aproximaci přijmout a pak při výpočtu užíváme stupeň hydrolyzy získaný řešením kvadratické rovnice (6.53)

$$\beta = \frac{-K_v \cdot c^o}{2 \cdot K_{BOH} \cdot c_{poc}} + \left[\left(\frac{K_v \cdot c^o}{2 \cdot K_{BOH} \cdot c_{poc}} \right)^2 + \frac{K_v \cdot c^o}{K_{BOH} \cdot c_{poc}} \right]^{1/2}. \quad (6.55)$$

Výpočet pH provedeme podle rovnice

$$\text{pH} = -\log(c_{H_3O^+}/c^o) = -\log(\beta \cdot c_{poc}/c^o), \quad (6.56)$$

která vychází ze vztahu (6.52). Pro přibližný výpočet pH lze použít zjednodušenou modifikaci

$$\text{pH} = \frac{1}{2}[-\log K_v + \log K_{BOH} - \log(c_{poc}/c^o)]. \quad (6.57)$$

Vypočtené hodnoty stupně hydrolyzy a pH jsou pro případ ideálního chování uvažovaných roztoků shrnuty v tab.6.3 (hodnoty β , získané přesným výpočtem podle vztahu (6.55), jsou opět značeny hvězdičkou).

Pokud bychom uvažovali neideální chování vodných roztoků uni-uni valentní soli, dostáváme v případě generalizovaných závislostí pro aktivní koeficienty stejný stupeň hydrolyzy jako v případě ideálního chování. To vyplývá ze skutečnosti, že ve vztahu (6.50) resp. (6.51) se vyskytují aktivní koeficienty $\gamma_{H_3O^+}$ a γ_{B^+} v poměru. Aktivní koeficient hydroxoniového iontu se však projeví při výpočtu pH! Jestliže stanovíme hodnotu

Tabulka 6.3: Vypočtené stupně hydrolýzy a pH

K_{BOH}	$c_{poc} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$				$c_{poc} = 0,01 \text{ mol/dm}^3$			
	β^*	pH*	β	pH	β^*	pH*	β	pH
10^{-3}	$1 \cdot 10^{-5}$	6,0	$1 \cdot 10^{-5}$	6,0	$162 \cdot 10^{-5}$	6,5	$3,162 \cdot 10^{-5}$	6,5
10^{-7}	$9,995 \cdot 10^{-4}$	4,0	$1 \cdot 10^{-3}$	4,0	$3,111 \cdot 10^{-3}$	4,507	$3,162 \cdot 10^{-3}$	4,5
10^{-10}	$3,162 \cdot 10^{-3}$	3,505	$3,111 \cdot 10^{-3}$	3,5	0,095	3,022	0,1	3,0
10^{-14}	0,916	1,038	0,316	0,5	0,990	2,004	1,0	1,0

$\gamma_{H_3O^+}$ podle Debyeova-Hückelova vztahu, kdy platí pro uni-uni valentní sůl $I = c_{poc}$, pak k hodnotám pH vypočteným podle (6.56) a (6.57) je nutno připočítat v našem případě hodnoty 0,1615 v případě koncentrace soli $c = 0,1$ a hodnotu 0,0511 v případě roztoku o koncentraci $c = 0,01 \text{ mol/dm}^3$. To znamená, že v prvním řádku tab.6.3 by v případě reálného chování byly hodnoty $\text{pH} = 6,1615$ a $\text{pH} = 6,5511$.

Z tabelovaných hodnot je patrné, že ve velké většině případů lze použít přibližného výpočtu. Při hodnotách $K_{BOH} < 10^{-10}$ (viz poslední řádek tabulky) jsou již chyby způsobené touto aproximací příliš velké.

Pro hydrolýzu soli slabé kyseliny a silné zásady lze obdobným postupem odvodit vztahy

$$K_h = \frac{K_v}{K_{HA}}, \quad \beta \doteq \sqrt{\frac{K_v \cdot c^o}{c_{poc} \cdot K_{HA}}},$$

$$\beta = \frac{-K_v \cdot c^o}{2 c_{poc} \cdot K_{HA}} + \left[\left(\frac{K_v \cdot c^o}{2 c_{poc} \cdot K_{HA}} \right)^2 + \frac{K_v \cdot c^o}{c_{poc} \cdot K_{HA}} \right]^{1/2},$$

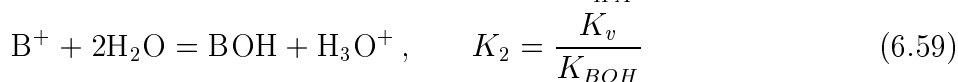
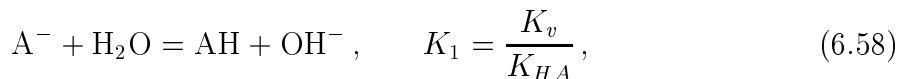
$$a_{H_3O^+} = c_{H_3O^+} \cdot \gamma_{H_3O^+} = \frac{K_v \cdot c^o}{c_{OH^-}} = \frac{K_v \cdot c^o}{\beta \cdot c_{poc}},$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2}[-\log K_v - \log K_{HA} + \log(c_{poc})/c^o] + \log \gamma_{H_3O^+}.$$

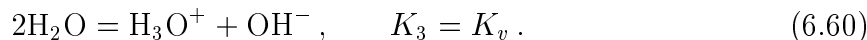
6.XXVIII Hydrolýza a pH roztoků solí slabých kyselin a slabých zásad

Určete, z kolika procent je při teplotě 25°C hydrolyzována sůl slabé kyseliny a slabé zásady typu BA v roztoku o koncentraci $c_{poc} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$ pro případ: $K_{HA} = 10^{-3}$, $K_{BOH} = 10^{-6}$. Vypočtete rovněž pH takového roztoku. Iontový součin vody K_v má při této teplotě hodnotu $1,0 \cdot 10^{-14}$. Standardní stav $c^o = 1 \text{ mol/dm}^3$. Předpokládejte jednak ideální chování ($\gamma_{\pm} = 1$) a jednak platnost limitního Debyeova-Hückelova vztahu ($A = 1,1762(\text{dm}^3/\text{mol})^{1/2}$).

Řešení: Sůl slabé kyseliny a slabé zásady BA je v roztoku obsažena (převážně) ve formě svých iontů B^+ a A^- , které dále reagují s vodou podle reakcí



Vedle iontů H_3O^+ a OH^- vzniklých touto hydrolyzou, jsou v roztoku ještě přítomny ionty H_3O^+ a OH^- vzniklé disociací vody, tj.



Označíme-li zreagovaná látková množství v objemové jednotce u uvedených tří reakcí symboly x_1 , x_2 a x_3 , dostaneme pro konstanty K_1 , K_2 , K_3 tyto výrazy

$$K_1 = \frac{x_1(x_1 + x_3)}{c^o(c_{poc} - x_1)}, \quad K_2 = \frac{x_2(x_2 + x_3)}{c^o(c_{poc} - x_2)}, \quad (6.61)$$

$$K_3 = K_v = \frac{(x_1 + x_3)(x_2 + x_3)}{(c^o)^2}. \quad (6.62)$$

Tato soustava tří rovnic pro tři neznámé se dá převést na následující dvě rovnice

$$\frac{K_1 K_2}{K_3} = \frac{K_v}{K_{HA} \cdot K_{BOH}} = \frac{x_1 x_2}{(c_{poc} - x_1)(c_{poc} - x_2)}, \quad (6.63)$$

$$K_1 \frac{c_{poc} - x_1}{x_1} - K_2 \frac{c_{poc} - x_2}{x_2} + x_2 - x_1 = \Sigma = 0. \quad (6.64)$$

Při řešení této soustavy rovnic je možno při výpočtu na kalkulačce použít následující iterační postup:

- a) zvolíme x_1 ,
- b) vypočteme pomocnou proměnnou Z

$$Z = \frac{K_v}{K_{HA} \cdot K_{BOH}} \frac{c_{poc} - x_1}{x_1}, \quad (6.65)$$

- c) vypočteme x_2 z rovnice

$$x_2 = c_{poc} \frac{Z}{1 + Z}, \quad (6.66)$$

d) dosazením do (6.64) ověříme jak dalece je pravá strana (Σ) různá od nuly. Při nedostatečné shodě volíme jiné x_1 a vrátíme se k bodu a).

Příklad výpočtu pH pro případ, kdy

$$c_{poc} = 0,1 \text{ mol/dm}^3, \quad K_{HA} = 1 \cdot 10^{-3}, \quad K_{BOH} = 1 \cdot 10^{-6}, \quad K_v = 1 \cdot 10^{-14},$$

$$(K_1 = 1 \cdot 10^{-11}, \quad K_2 = 1 \cdot 10^{-8}).$$

Zvolíme $x_1 = 0,001 \text{ mol/dm}^3$. Pomocná proměnná Z bude dána hodnotou

$$Z = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1 \cdot 10^{-3} \cdot 1 \cdot 10^{-6}} \frac{0,1 - 0,001}{0,001} = 9,9 \cdot 10^{-4}.$$

Pro x_2 ze vztahu (6.66) dostaneme

$$x_2 = 0,1 \frac{9,9 \cdot 10^{-4}}{1 + 9,9 \cdot 10^{-4}} = 9,8902 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3.$$

Dosazením do relace (6.64) získáme

$$\Sigma = \frac{1 \cdot 10^{-11}(0,1 - 0,001)}{0,001} \dots = -9,11 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3.$$

I když se jedná o relativně malou hodnotu Σ (absolutně) není možno tento výsledek považovat za dostatečně přesný. Další vhodnou volbou lze získat následující hodnoty:

$$x_1 = 3,137 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3, \quad (Z = 3,17776 \cdot 10^{-3}), \quad x_2 = 3,1677 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3,$$

($\Sigma = -7,4 \cdot 10^{-8} \text{ mol/dm}^3$).

Z první resp. druhé rovnice (6.62) bychom pro $x_1 + x_3 = c_{OH^-}$ resp. $x_2 + x_3 = c_{H_3O^+}$ dostali

$$\begin{aligned}c_{OH^-} &= K_1 \frac{c_{poc} - x_1}{x_1} = 3,1776 \cdot 10^{-9} \text{ mol/dm}^3, \\c_{H_3O^+} &= K_2 \frac{c_{poc} - x_2}{x_2} = 3,14686 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3.\end{aligned}$$

Známe-li koncentraci vodíkových iontů určíme snadno i pH a dostali bychom $\text{pH} = -\log(3,14686 \cdot 10^{-6}) = 5,502$.

Poznámka:

V našem případě platí

$$c_{H_3O^+} = (x_2 + x_3) = 3,14686 \cdot 10^{-6}$$

resp.

$$x_3 = c_{H_3O^+} - x_2 = -3,13623 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3.$$

Záporná hodnota x_3 znamená, že hydrolyzou se vytvořilo větší množství hydroxoniových a hydroxylových iontů než dovoluje součin rozpustnosti vody a jejich přebytek (x_3) musel zreagovat na vodu.

Pokud bychom uvažovali neideální chování, potom dříve uvedená rovnice (6.63) by měla tvar

$$\frac{K_1 K_2}{K_3} \gamma_{H_3O^+} \gamma_{OH^-} = \frac{x_1 x_2}{(c_{poc} - x_1)(c_{poc} - x_2)}.$$

Rovnice (6.64) zůstává nezměněna a při výpočtu pH je nutno započítat aktivitní koeficient hydroxoniového iontu.

6.XXIX Rozpustnost málo rozpustné soli

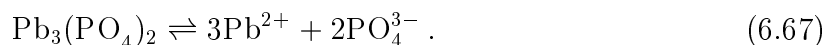
Součin rozpustnosti $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ má při teplotě 25°C hodnotu $1,5 \cdot 10^{-32}$ (standardní stav $c^\circ = 1 \text{ mol/dm}^3$). Vypočítejte rozpustnost fosforečnanu olovnatého při 25°C v:

1. čisté vodě,
2. roztoku dusičnanu olovnatého o koncentraci $0,01 \text{ mol/dm}^3$,
3. roztoku fosforečnanu sodného o koncentraci $0,01 \text{ mol/dm}^3$,
4. roztoku síranu sodného o koncentraci $0,01 \text{ mol/dm}^3$,

Výpočet proveďte ve všech případech:

- a) za předpokladu, že aktivitní koeficienty jsou rovny jedné,
- b) s aktivitními koeficienty vypočtenými pomocí Debyeova-Hückelova limitního vztahu ($A = 1,1762 \text{ dm}^{3/2}/\text{mol}^{1/2}$).

Řešení: Veškerý fosforečnan olovnatý, který se rozpustí, disociuje podle rovnice



Pro součin rozpustnosti fosforečnanu olovnatého platí

$$K_s = a_+^3 \cdot a_-^2 = \left(\gamma_+ \cdot \frac{c_{\text{Pb}^{2+}}}{c^\circ} \right)^3 \cdot \left(\gamma_- \cdot \frac{c_{\text{PO}_4^{3-}}}{c^\circ} \right)^2, \quad (6.68)$$

kde c° je standardní koncentrace.

1. Rozpustnost fosforečnanu olovnatého v čisté vodě

V roztoku jsou přítomny ionty Pb^{2+} a PO_4^{3-} , které pocházejí pouze z fosforečnanu olovnatého. Ze stechiometrie reakce (6.67) plyne

$$c_{\text{Pb}^{2+}} = 3c_{\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2}, \quad c_{\text{PO}_4^{3-}} = 2c_{\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2}$$

a

$$\gamma_+^3 \cdot \gamma_-^2 = \gamma_{\pm}^5$$

Pak

$$K_s = \gamma_{\pm}^5 \cdot (3c_{\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2}/c^o)^3 \cdot (2c_{\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2}/c^o)^2 = \gamma_{\pm}^5 \cdot 3^3 \cdot 2^2 \cdot (c_{\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2}/c^o)^5. \quad (6.69)$$

Pro rozpustnost fosforečnanu olovnatého v čisté vodě platí

$$c_{\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2}/c^o = \frac{1}{\gamma_{\pm}} \sqrt[5]{\frac{K_s}{108}} \quad (6.70)$$

a) Pro případ *ideálního roztoku* ($\gamma_{\pm} = 1$) je

$$c_{\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2} = \sqrt[5]{\frac{1,5 \cdot 10^{-32}}{108}} = 1,693 \cdot 10^{-7} \text{ mol/dm}^3.$$

Tuto hodnotu označíme jako c_1 .

b) Výpočet pro *neideální roztok*.

Pro výpočet středního aktivitního koeficientu použijeme limitního Debyeova-Hückelova vztahu. Iontovou sílu vypočteme pomocí hodnoty rozpustnosti c_1 :

$$I = \frac{1}{2}(c_{\text{Pb}^{2+}} \cdot 2^2 + c_{\text{PO}_4^{3-}} \cdot 3^2) = \frac{1}{2}(3c_1 \cdot 4 + 2c_1 \cdot 9) = 15c_1$$

a pak podle (6.39)

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{\pm} &= -A \cdot z_+ \cdot z_- \cdot \sqrt{I} = -1,1762 \cdot 2 \cdot 3 \cdot \sqrt{15 \cdot 1,693 \cdot 10^{-7}} = -0,011246 \\ \gamma_{\pm} &= 0,9888 \end{aligned}$$

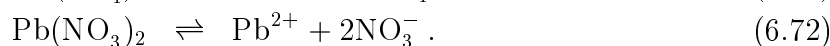
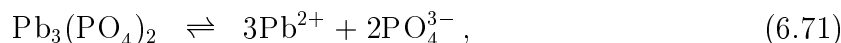
a pro rozpustnost fosforečnanu olovnatého v tomto případě platí

$$c_{\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2} = c_2 = \frac{1}{0,9888} \sqrt[5]{\frac{1,5 \cdot 10^{-32}}{108}} = 1,712 \cdot 10^{-7} \text{ mol/dm}^3.$$

Hodnota c_2 , při jejímž výpočtu jsme brali v úvahu neidealitu roztoku, se od hodnoty c_1 pro ideální roztok liší jen o 1,1 % a z tohoto důvodu ani nemusíme provádět další iterační krok s touto novou koncentrací.

2. Rozpustnost fosforečnanu olovnatého v roztoku dusičnanu olovnatého

Fosforečnan olovnatý i dusičnan olovnatý jsou ve vodném roztoku zcela disociovány:



Pro koncentrace jednotlivých iontů platí

$$\begin{aligned} c_{\text{Pb}^{2+}} &= 3c_{\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2} + c_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2}, \\ c_{\text{PO}_4^{3-}} &= 2c_{\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2}, \quad c_{\text{NO}_3^-} = 2c_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2}. \end{aligned}$$

Protože $c_{Pb_3(PO_4)_2} \ll c_{Pb(NO_3)_2}$, je možno přibližně psát $c_{Pb^{2+}} \doteq c_{Pb(NO_3)_2}$. Za koncentrace olovnatého a fosforečnanového iontu dosadíme do vztahu (6.68) pro součin rozpustnosti

$$K_s = \gamma_{\pm}^5 \cdot (c_{Pb^{2+}})^3 \cdot (c_{PO_4^{3-}})^2 / (c^o)^5 = \gamma_{\pm}^5 \cdot (c_{Pb(NO_3)_2})^3 \cdot (2c_{Pb_3(PO_4)_2})^2 / (c^o)^5. \quad (6.73)$$

Pro rozpustnost fosforečnanu olovnatého v roztoku dusičnanu olovnatého platí

$$c_{Pb_3(PO_4)_2} / c^o = \sqrt{\frac{K_s}{\gamma_{\pm}^5 \cdot 4 \cdot (c_{Pb(NO_3)_2} / c^o)^3}}. \quad (6.74)$$

a) Výpočet za předpokladu ideálního roztoku ($\gamma_{\pm} = 1$)

$$c_{Pb_3(PO_4)_2} = c_3 = \sqrt{\frac{1,5 \cdot 10^{-32}}{4,0 \cdot 0,01^3}} = 6,124 \cdot 10^{-14} \text{ mol/dm}^3.$$

b) Pro výpočet středního aktivitního koeficientu opět použijeme limitního Debyeova-Hückelova vztahu. Pro iontovou sílu v tomto případě platí

$$\begin{aligned} I &= \frac{1}{2}(c_{Pb^{2+}} \cdot 2^2 + c_{PO_4^{3-}} \cdot 3^2 + c_{NO_3^-} \cdot 1^2) = \\ &= \frac{1}{2}[(3c_3 + c_{Pb(NO_3)_2}) \cdot 4 + 2c_3 \cdot 9 + 2c_{Pb(NO_3)_2}] \doteq \frac{1}{2}(6 \cdot c_{Pb(NO_3)_2}) = 0,03 \end{aligned}$$

(c_3 je opět možno proti $c_{Pb(NO_3)_2}$ zanedbat). Pak

$$\ln \gamma_{\pm} = -1,1762 \cdot 2 \cdot 3 \sqrt{0,03} = -1,2223, \quad \gamma_{\pm} = 0,2945.$$

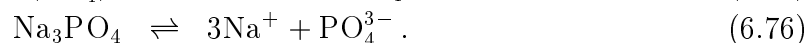
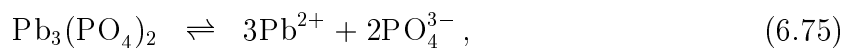
Tuto hodnotu aktivitního koeficientu dosadíme do vztahu (6.74)

$$c_{Pb_3(PO_4)_2} = c_4 = \sqrt{\frac{1,5 \cdot 10^{-32}}{0,2945^5 \cdot 4 \cdot 0,01^3}} = 1,301 \cdot 10^{-12} \text{ mol/dm}^3.$$

V tomto případě způsobí předpoklad ideálního chování řádovou chybu ve vypočtených hodnotách rozpustnosti.

3. Rozpustnost fosforečnanu olovnatého v roztoku fosforečnanu sodného

Fosforečnan olovnatý i fosforečnan sodný jsou ve vodném roztoku zcela disociovány:



Pro koncentrace jednotlivých iontů zde platí

$$c_{Pb^{2+}} = 3c_{Pb_3(PO_4)_2}, \quad c_{PO_4^{3-}} = 2c_{Pb_3(PO_4)_2} + c_{Na_3PO_4}, \quad c_{Na^+} = 3c_{Na_3PO_4}.$$

Také zde je možno předpokládat, že $c_{Pb_3(PO_4)_2} \ll c_{Na_3PO_4}$ a $c_{PO_4^{3-}} \doteq c_{Na_3PO_4}$. Za koncentrace olovnatého a fosforečnanového iontu dosadíme do vztahu (6.68) pro součin rozpustnosti

$$K_s = \gamma_{\pm}^5 \cdot (c_{Pb^{2+}})^3 \cdot (c_{PO_4^{3-}})^2 / (c^o)^5 = \gamma_{\pm}^5 \cdot (3c_{Pb_3(PO_4)_2})^3 \cdot (c_{Na_3PO_4})^2 / (c^o)^5. \quad (6.77)$$

Pro rozpustnost fosforečnanu olovnatého v roztoku fosforečnanu sodného platí

$$c_{Pb_3(PO_4)_2} = c^o \sqrt[3]{\frac{K_s}{\gamma_{\pm}^5 \cdot 27 \cdot (c_{Na_3PO_4}/c^o)^2}}. \quad (6.78)$$

a) Výpočet za předpokladu ideálního roztoku ($\gamma_{\pm} = 1$)

$$c_{Pb_3(PO_4)_2} = c_5 = \sqrt[3]{\frac{1,5 \cdot 10^{-32}}{27 \cdot 0,01^2}} = 1,771 \cdot 10^{-10} \text{ mol/dm}^3.$$

b) Pro výpočet středního aktivitního koeficientu opět použijeme limitního Debyeova-Hückelova vztahu.

Iontová síla bude rovna

$$\begin{aligned} I &= \frac{1}{2}(c_{Pb^{2+}} \cdot 2^2 + c_{PO_4^{3-}} \cdot 3^2 + c_{Na^+} \cdot 1^2) = \\ &= \frac{1}{2}[3c_5 \cdot 4 + (2c_5 + c_{Na_3PO_4}) \cdot 9 + 3c_{Na_3PO_4}] \doteq \frac{1}{2}(12 \cdot c_{Na_3PO_4}) = 0,06 \end{aligned}$$

(c_5 je možno proti $c_{Na_3PO_4}$ zanedbat). Pak

$$\ln \gamma_{\pm} = -1,1762 \cdot 2 \cdot 3 \cdot \sqrt{0,06} = -1,7286, \quad \gamma_{\pm} = 0,1775.$$

Tuto hodnotu aktivitního koeficientu dosadíme do vztahu (6.78)

$$c_{Pb_3(PO_4)_2} = c_6 = \sqrt[3]{\frac{1,5 \cdot 10^{-32}}{0,1786^5 \cdot 27 \cdot 0,01^2}} = 3,159 \cdot 10^{-9} \text{ mol/dm}^3.$$

4. Rozpustnost fosforečnanu olovnatého v roztoku síranu sodného

a) Výpočet za předpokladu ideálního chování

Síran sodný nemá s fosforečnanem olovnatým žádné společné ionty. Koncentrace iontů Pb^{2+} a PO_4^{3-} není proto přítomností síranu sodného ovlivněna a jeho vliv se projevuje pouze v hodnotě středního aktivitního koeficientu. Pro $\gamma_{\pm} = 1$ je tedy hodnota rozpustnosti fosforečnanu olovnatého v roztoku síranu sodného stejná jako hodnota rozpustnosti této soli v čisté vodě

$$c_{Pb_3(PO_4)_2} = c_7 = 1,693 \cdot 10^{-7} \text{ mol/dm}^3.$$

b) Iontová síla je dána vztahem

$$\begin{aligned} I &= \frac{1}{2}(c_{Pb^{2+}} \cdot 2^2 + c_{PO_4^{3-}} \cdot 3^2 + c_{Na^+} \cdot 1^2 + c_{SO_4^{2-}} \cdot 2^2) \\ &\doteq \frac{1}{2}(2c_{Na_2SO_4} + c_{Na_2SO_4} \cdot 4) = \frac{1}{2}(6 \cdot c_{Na_2SO_4}) = 0,03. \end{aligned}$$

Střední aktivitní koeficient bude mít hodnotu

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{\pm} &= -1,1762 \cdot 2 \cdot 3 \cdot \sqrt{0,03} = -1,1223 \\ \gamma_{\pm} &= 0,2945. \end{aligned}$$

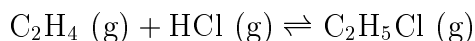
Pro rozpustnost fosforečnanu olovnatého v tomto případě platí

$$c_{Pb_3(PO_4)_2} = c_8 = \frac{1}{0,2945} \cdot \sqrt[5]{\frac{1,5 \cdot 10^{-32}}{108}} = 5,747 \cdot 10^{-7} \text{ mol/dm}^3.$$

Hodnota rozpustnosti $Pb_3(PO_4)_2$ ve vodném roztoku síranu sodného o koncentraci 0,01 mol/dm³ je více než 3 krát větší než v případě, kdy $Pb_3(PO_4)_2$ je rozpuštěn v čisté vodě. Tento efekt, kdy přídavek indiferentního elektrolytu zvýší rozpustnost málo rozpustné soli ve vodě, se označuje jako vsolovací.

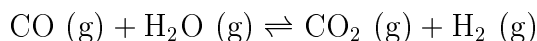
Úlohy:

1. Reakce mezi ethylenem a chlorovodíkem



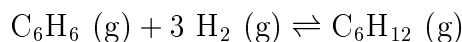
byla studována v plynné fázi za teploty 500 K a za atmosférického tlaku. Do aparatury byla přiváděna směs jednoho molu ethylenu a jednoho molu chlorovodíku; obsah chlorovodíku v rovnovážné směsi činil 30 mol.%. Vypočítejte rovnovážnou konstantu této reakce pro standardní stav $f^\circ = 101,325$ kPa za předpokladu ideálního chování plynných složek.

2. Konverze vodního plynu



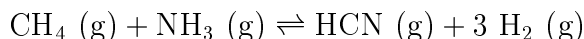
probíhá při teplotě 820 K a atmosférickém tlaku. Výchozí surovina obsahovala oxid uhelnatý a vodní páru v poměru 1:1, rovnovážná směs obsahovala 33 mol.% vodní páry. Vypočítejte rovnovážnou konstantu uvedené reakce pro standardní stav $f^\circ = 101,325$ kPa.

3. Katalytická hydrogenace benzenu na cyklohexan probíhá podle rovnice



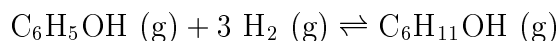
Při studiu této reakce byl benzen hydrogenován v plynné fázi stechiometrickým množstvím vodíku za teploty 550 K a tlaku 240 kPa. Obsah benzenu v rovnovážné směsi byl 21,5 mol.%. Vypočítejte rovnovážnou konstantu této reakce pro standardní stav $f^\circ = 101,325$ kPa, jestliže se plyny chovají ideálně.

4. Reakce amoniaku s methanem, probíhající podle rovnice



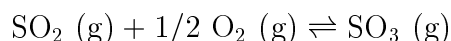
byla studována za atmosférického tlaku a teploty 620°C. Nástřík do reaktoru obsahoval 63 mol.% amoniaku a 37 mol.% methanu, v rovnovážné směsi bylo zjištěno 6,6 mol.% kyanovodíku. Vypočítejte rovnovážnou konstantu reakce pro standardní stav $f^\circ = 101,325$ kPa za předpokladu ideálního chování plynných složek.

5. Cyklohexanol se vyrábí katalytickou hydrogenací fenolu podle rovnice



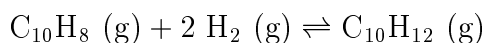
Při studiu této reakce za atmosférického tlaku a teploty 500 K byla do reaktoru dávkována směs 1 mol fenolu a 6 mol vodíku. Rovnovážná směs obsahovala 12,7 mol.% produktu. Vypočítejte rovnovážnou konstantu této reakce pro standardní stav $f^\circ = 101,325$ kPa, jestliže se plyny chovají ideálně.

6. Oxid siřičitý byl oxidován teoretickým množstvím vzduchu za atmosférického tlaku a teploty 900 K. Analýzou bylo v rovnovážné směsi nalezeno 19,0 mol.% oxidu siřičitého. Vypočítejte rovnovážnou konstantu reakce



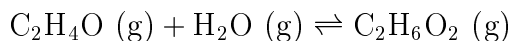
pro standardní stav $f^\circ = 101,325$ kPa, jestliže se plyny chovají ideálně.

7. Reakce naftalenu s vodíkem na tetralin (tetrahydronaftalen) probíhá podle rovnice



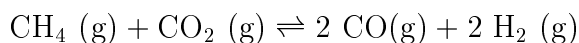
Reakce byla studována při teplotě 600 K a tlaku 300 kPa se 100 % ním přebytkem vodíku. V rovnovážné směsi bylo nalezeno 77 mol.% vodíku. Určete rovnovážnou konstantu reakce pro standardní stav $f^\circ = 101,325$ kPa. Předpokládejte ideální chování plynů.

8. Oxiran reaguje s vodní párou na ethylenglykol (1,2-ethandiol) podle rovnice



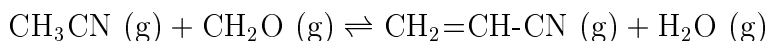
Při teplotě 1000 K a atmosférickém tlaku byla do reaktoru dávkována směs výchozích složek v poměru 1:1; přitom zreagovalo 19,5 % původně přítomného oxiranu. Vypočítejte standardní reakční Gibbsovu energii u této reakce pro standardní stav $f^\circ = 101,325$ kPa za předpokladu ideálního chování všech složek.

9. Reakce



proběhla při teplotě 1000 K a atmosférickém tlaku. Výchozí směs obsahovala 200 %ní přebytek oxidu uhličitého a po ustavení rovnováhy obsahovala soustava 33 mol.% vodíku. Zjistěte pro tuto reakci změnu standardní Gibbsovy energie pro standardní stav $f^\circ = 101,325$ kPa. Předpokládejte ideální chování plynů.

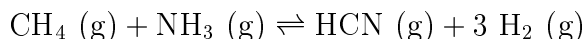
10. Rovnovážná konstanta izomerace butanu na 2-methylpropan má při teplotě 400 K hodnotu 2,1 pro standardní stav $f^\circ = 101,325$ kPa. Vypočítejte, jaký podíl butanu při této teplotě izomeruje.
11. Rovnovážná konstanta esterifikace kyseliny octové ethanolem v plynné fázi za teploty 600 K má pro standardní stav $f^\circ = 101,325$ kPa hodnotu 8,58. Vypočítejte obsah esteru v rovnovážné směsi, jestliže esterifikace probíhá za atmosférického tlaku a vstupní směs obsahuje kyselinu a alkohol v molárním poměru 1:1.
12. Vypočítejte stupeň přeměny při Friedelově-Craftsově reakci benzenu s propenem na isopropylbenzen v plynné fázi za teploty 700 K a za atmosférického tlaku. Rovnovážná konstanta reakce má hodnotu 0,6886 (standardní stav $f^\circ = 101,325$ kPa). Předpokládejte ekvimolární nástřik výchozích složek a ideální chování.
13. Acetonitril reaguje s formaldehydem za vzniku akrylonitrilu podle rovnice



Rovnovážná konstanta této reakce má při teplotě 1200 K hodnotu 3,692 (pro standardní stav $f^\circ = 101,325$ kPa). Vypočítejte obsah akrylonitrilu (v mol.%) v rovnovážné směsi, jestliže byl molární poměr surovin v nástřiku 1:1. Předpokládejte ideální chování.

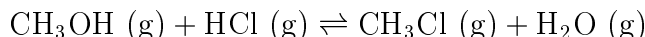
14. Rovnovážná konstanta hydrogenace propenu na propan má za teploty 1050 K hodnotu 0,3 (pro standardní stav $f^\circ = 101,325$ kPa). Vypočítejte složení rovnovážné směsi v molárních procentech, jestliže reakce probíhá za atmosférického tlaku a molární poměr propenu a vodíku v nástřiku je 1:1. Předpokládejte ideální chování složek.

15. Syntéza kyanovodíku se provádí reakcí amoniaku s methanem



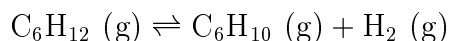
Za teploty 1000 K má rovnovážná konstanta této reakce hodnotu 0,1703 pro standardní stav $f^\circ = 101,325 \text{ kPa}$. Vypočítejte stupeň přeměny této reakce za atmosférického tlaku a za tlaku 80 kPa při ekvimolárním nástřiku výchozích složek. Předpokládejte ideální chování plynů.

16. Methanol reaguje s chlorovodíkem podle rovnice



Při teplotě 1270 K a pro standardní stav $f^\circ = 101,325 \text{ kPa}$ má rovnovážná konstanta této reakce hodnotu 1,8197. Vypočítejte molární zlomek chlormethanu v rovnovážné směsi za atmosférického tlaku a za předpokladu ideálního chování složek. Složení nástřiku: 25 mol.% methanolu, 75 mol.% chlorovodíku.

17. Cyklohexan se rozkládá na cyklohexen a vodík podle rovnice



Při teplotě 800 K a tlaku 120 kPa je stupeň přeměny roven 0,75. Vypočítejte, jak se změní stupeň přeměny, jestliže za stejného tlaku a stejné teploty bude výchozí směs obsahovat 0,4 mol vodíku na 1 mol cyklohexanu.

18. Aceton se vyrábí dehydrogenací 2-propanolu podle rovnice



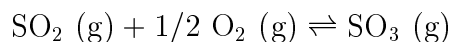
Při teplotě 500 K je standardní reakční enthalpie této reakce 56,9 kJ/mol a standardní reakční entropie má hodnotu $120,66 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Vypočítejte složení rovnovážné směsi (v mol.%), jestliže se plyny chovají ideálně a reakce probíhá za atmosférického tlaku.

19. Teplotní závislost rovnovážné konstanty izomerace butanu na 2-methylpropan je dána rovnicí

$$\log K = \frac{304}{T} - 0,528$$

pro standardní stav $f^\circ = 101,325 \text{ kPa}$. Vypočítejte obsah butanu (v mol.%) v rovnovážné směsi při teplotě 350 K, jestliže soustava obsahovala na počátku 72 mol.% butanu a zbytek tvořil 2-methylpropan.

20. Oxid sírový se vyrábí oxidací oxidu siřičitého vzduchem. Do reaktoru se za teploty 1000 K a tlaku 130 kPa přivádí směs, která obsahuje 100 % ní přebytek vzduchu. Rovnovážná konstanta reakce



má hodnotu 1,79 pro standardní stav $f^\circ = 101,325 \text{ kPa}$. Vypočítejte složení soustavy (v mol.%) v rovnováze za předpokladu ideálního chování složek. Složení vzduchu (mol.%): kyslík 20%, dusík 80%.

21. Rovnovážná konstanta disociace fosgenu na oxid uhelnatý a chlor má při teplotě 800 K hodnotu 0,912 (pro standardní stav $f^\circ = 101,325$ kPa). Po ustavení rovnováhy byl tlak v reaktoru 551 kPa. Vypočítejte původní tlak v reaktoru, jestliže na počátku reakce soustava obsahovala pouze plynný fosgen a lze předpokládat ideální chování plynů.
22. Kyselina octová dimeruje v parní fázi při teplotě 420 K; rovnovážná konstanta tohoto pochodu má hodnotu 0,963 pro standardní stav $f^\circ = 101,325$ kPa. Vypočítejte celkový tlak v uzavřeném systému po ustavení rovnováhy, jestliže soustava obsahovala na počátku pouze plynný monomer o tlaku 100 kPa. Předpokládejte ideální chování.
23. V uzavřené nádobě probíhá rozklad PCl_5 na chlor a PCl_3 za teploty 400 K. Po ustavení rovnováhy byl parciální tlak chloru v nádobě 50 kPa. Vypočítejte změnu standardní Gibbsovy energie pro standardní stav $f^\circ = 101,325$ kPa a tlak v nádobě po ustavení rovnováhy, jestliže na počátku byl v nádobě pouze čistý chlorid fosforečný o tlaku 120 kPa.
24. Do uzavřené evakuované nádoby byl za teploty 298 K napuštěn fosgen o tlaku 120 kPa. Po zahřátí na teplotu 800 K a po ustavení rovnováhy byl tlak v nádobě 455 kPa. Vypočítejte rovnovážnou konstantu rozkladu fosgenu na oxid uhelnatý a chlor pro standardní stav $f^\circ = 101,325$ kPa.
25. Do uzavřené nádoby o obsahu 5 dm^3 bylo umístěno 10 g pevného chloridu amonného a nádoba byla poté vyhřáta na teplotu 900 K. V nádobě probíhala reakce



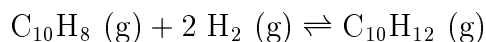
Vypočítejte úbytek na váze u pevné látky po ustavení rovnováhy. Rovnovážná konstanta rozkladu má pro teplotu 900 K (standardní stav $f^\circ = 101,325$ kPa) hodnotu $K = 0,009$.

26. Do evakuované nádoby o obsahu $2,5 \text{ dm}^3$ bylo umístěno 15 g sulfurylchloridu; nádoba byla zahřáta na teplotu 400 K. Po určité době se ustavila disociační rovnováha



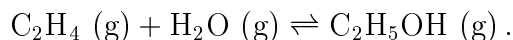
Rovnovážný tlak v nádobě se ustavil na hodnotě 255 kPa. Vypočítejte rovnovážnou konstantu disociace pro standardní stav $f^\circ = 101,325$ kPa za předpokladu ideálního chování.

27. Při reakci benzenu s propenem na isopropylbenzen při teplotě 700 K, atmosférickém tlaku a stechiometrickém složení vstupní směsi stupeň přeměny dosáhne hodnoty 0,23. Jaký je třeba zvolit tlak, aby se stupeň přeměny ztrojnásobil ?
28. Rovnovážná konstanta hydrogenace naftalenu na tetrahydronaftalen



má při teplotě 550 K hodnotu 1,22 (pro standardní stav $f^\circ = 101,325$ kPa). Vypočítejte tlak, který je zapotřebí pro dosažení stupně přeměny 0,8 při stechiometrickém poměru výchozích látek v nástřiku do reaktoru. Předpokládejte ideální chování plynů.

29. Cyklohexen se vyrábí dehydrogenací cyklohexanu za přítomnosti vodní páry jako inertu. V reaktoru se udržuje teplota 800 K a atmosférický tlak. Rovnovážná konstanta dehydrogenace má při uvedené teplotě hodnotu 1,517 (standardní stav $f^\circ = 101,325$ kPa). Vypočítejte, kolik vodní páry se spotřebuje na jeden mol cyklohexanu, aby se dosáhlo stupně přeměny 0,9.
30. Rovnovážná konstanta hydrogenace toluenu na methylcyklohexan má při teplotě 520 K hodnotu 0,644 pro standardní stav $f^\circ = 101,325$ kPa. Jaký je nutno zvolit poměr vodíku k toluenu v nástřiku, aby bylo dosaženo stupně přeměny 0,25 ? Reakce probíhá za atmosférického tlaku; předpokládejte ideální chování.
31. Hydratace ethylenu na ethanol probíhá podle rovnice



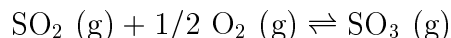
Rovnovážná konstanta této reakce má při teplotě 100°C hodnotu 0,674 pro standardní stav $f^\circ = 101,325$ kPa. Jaký je třeba zvolit poměr vodní páry k ethylenu v nástřiku, aby zreagovalo 35 mol.% původně přítomného ethylenu ? Reakce probíhá za atmosférického tlaku; předpokládejte ideální chování plynné fáze.

32. Rovnovážná konstanta dehydrogenace 2-propanolu na aceton je v závislosti na teplotě dána vztahem

$$\log K = -\frac{2951}{T} + 2,0132 \log T + 0,656$$

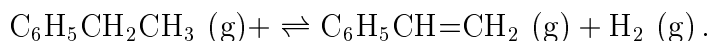
pro standardní stav $f^\circ = 101,325$ kPa. Vypočítejte složení rovnovážné směsi (v mol.%) za teploty 200°C a atmosférického tlaku, jestliže byl 2-propanol před nástřikem do reaktoru zředěn vodní párou v poměru 1:1.

33. Na měděném katalyzátoru probíhá dehydrogenace ethanolu na acetaldehyd za teploty 600 K a za atmosférického tlaku. V jakém poměru je třeba zředit výchozí surovinu inertem, aby stupeň přeměny dosáhl hodnoty 0,8 ? Rovnovážná konstanta reakce má při uvedené teplotě hodnotu 1,04 (pro standardní stav $f^\circ = 101,325$ kPa).
34. Oxid sírový se vyrábí oxidací oxidu siřičitého vzduchem při teplotě 1000 K a za atmosférického tlaku. Rovnovážná konstanta reakce



má hodnotu 1,79 pro standardní stav $f^\circ = 101,325$ kPa. Vypočítejte, kolik vzduchu se spotřebuje na 1 kg oxidu siřičitého, jestliže má reakce proběhnout ze 40 %.

35. Styren se vyrábí dehydrogenací ethylbenzenu podle rovnice

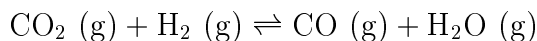


Nástřik do reaktoru obsahoval 30 mol.% ethylbenzenu a 70 mol.% vodní páry jako inertu a reakce byla prováděna za atmosférického tlaku. Za těchto okolností je stupeň přeměny roven 0,687. Z ekonomických důvodů je žádoucí snížit množství inertu za současného zachování stupně přeměny. Posuďte možnost provádět reakci za sníženého tlaku a vypočítejte:

- a) jaký se musí volit tlak, aby bylo možno snížit množství inertu na čtvrtinu,
 b) jaké bude potřebné množství inertu, jestliže reaktor může být použit jen do tlaku 70 kPa.

36. Hydrogenace ethylenu na ethan byla studována v průtočném reaktoru při teplotě 630°C a atmosférickém tlaku. Po ustavení rovnováhy obsahovala plynná směs 0,015 mol/dm³ ethanu, 4 · 10⁻³ mol/dm³ vodíku a 2,7 · 10⁻³ mol/dm³ ethylenu. Vypočítejte rovnovážnou konstantu pro standardní stav $f^\circ = 101,325$ kPa za předpokladu ideálního chování.

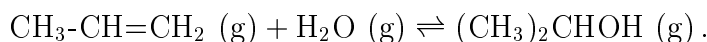
37. Rovnovážná konstanta reakce



má při teplotě 700 K hodnotu 0,1117 (pro standardní stav $f^\circ = 101,325$ kPa) Vypočítejte koncentraci oxidu uhelnatého v mol/dm³ po ustavení rovnováhy, jestliže soustava obsahovala na počátku 4,353 · 10⁻³ mol/dm³ oxidu uhličitého a 5,4 · 10⁻³ mol/dm³ vodíku.

38. Tlaková syntéza methanolu probíhá při teplotě 700 K a tlaku 10 MPa. Při stechiometrickém nástřiku do reaktoru bylo v rovnovážné směsi zjištěno 1,08 mol.% methanolu. Vypočítejte rovnovážnou konstantu reakce pro standardní stav $f^\circ = 101,325$ kPa. Fugacitní koeficient vodíku má za uvedených podmínek hodnotu 1,027. Fugacitní koeficienty oxidu uhelnatého a methanolu zjistěte z generalizovaného diagramu.

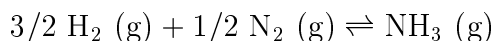
39. Hydratace propenu na 2-propanol probíhá podle rovnice



Vypočítejte stupeň přeměny této reakce za tlaku 40 MPa a teploty 500 K při stechiometrickém nástřiku do reaktoru. Rovnovážná konstanta reakce pro standardní stav $f^\circ = 101,325$ kPa je dána vztahem

$$\log K = \frac{1920}{T} - 5,88.$$

40. Rovnovážná konstanta reakce



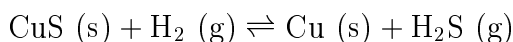
má při teplotě 463 K hodnotu 0,75 (pro standardní stav $f^\circ = 101,325$ kPa). Vypočítejte stupeň přeměny této reakce za uvedené teploty a tlaku 10 MPa, je-li poměr vodíku a dusíku při vstupu do reaktoru stechiometrický. Fugacitní koeficient vodíku má za uvedených podmínek hodnotu 1,044.

41. Teplotní závislost změny standardní Gibbsovy energie (v kJ/mol) pro rozklad vápence je dána vztahem

$$\Delta G^\circ(T) = 189,71 - 0,25334 T + 0,01155 T \ln T + 4,18 \cdot 10^{-6} T^2 - \frac{119,64}{T}.$$

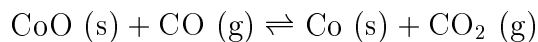
Vypočítejte parciální tlak oxidu uhličitého nad vápencem při teplotě 750°C.

42. Plynný vodík se vede přes vrstvu pevného sulfidu měďnatého; přitom probíhá reakce



V reaktoru se udržuje teplota 700 K a atmosférický tlak. Vypočítejte molární zlomek sulfanu v plynné směsi odcházející z reaktoru za předpokladu dokonalého ustavení rovnováhy a ideálního chování plynných složek. Rovnovážná konstanta uvedené reakce má hodnotu 0,7236 pro standardní stav $f^\circ = 101,325$ kPa.

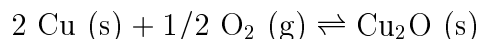
43. Rovnovážná konstanta redukce oxidu kobaltnatého plynným oxidem uhelnatým



má při teplotě 1700 K hodnotu 4,237 (pro standardní stav $f^\circ = 101,325$ kPa). Vypočítejte látkové množství oxidu uhelnatého, které se spotřebuje na redukci jednoho molu oxidu kobaltnatého.

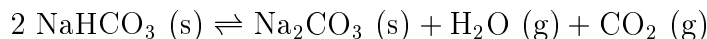
44. Rovnovážná konstanta redukce pevného Fe_2O_3 oxidem uhelnatým na železo a oxid uhličitý má při teplotě 1100 K a pro standardní stav $f^\circ = 101,325$ kPa hodnotu 13,957. Vypočítejte látkové množství oxidu uhelnatého, potřebné k vyredukování jednoho molu Fe_2O_3 při atmosférickém tlaku.

45. Dusík v tlakové láhvi je znečištěn příměsí kyslíku, který chceme odstranit vedením dusíku aparaturou, obsahující rozžhavenou měď. V aparatuře je atmosférický tlak a teplota 1200 K. Vypočítejte zbytkový tlak kyslíku v aparatuře za předpokladu, že se v ní ustaví dokonalá rovnováha. Reakce



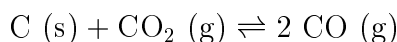
má při teplotě 1200 K standardní změnu Gibbsovy energie $-82,19$ kJ/mol.

46. 100 g NaHCO_3 bylo umístěno do evakuované nádoby a zahřáto na 100°C . Vypočítejte tlak v nádobě po ustavení rovnováhy. Rovnovážná konstanta rozkladu



má při teplotě 100°C hodnotu 0,0812 (pro standardní stav $f^\circ = 101,325$ kPa).

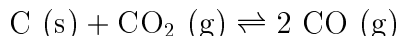
47. Oxid uhličitý se za teploty 1000 K a za atmosférického tlaku vede přes vrstvu koksu. Rovnovážná konstanta reakce ($f^\circ = 101,325$ kPa)



má za této teploty hodnotu 1,7458. Vypočítejte:

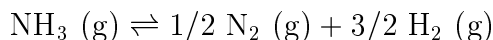
- kolik % koksu zreaguje při stechiometrickém dávkování oxidu uhličitého a koksu,
 - kolik % koksu zreaguje, pokud je do reaktoru dávkován oxid uhličitý v trojnásobném přebytku,
 - jaký je třeba zvolit tlak, aby při stechiometrickém poměru výchozích složek zreagovalo 65 % koksu.
48. Směs CO a CO_2 se vede do reaktoru, v němž se udržuje teplota 1200 K a atmosférický tlak. Vypočítejte, jaký musí být obsah oxidu uhličitého (v molárních procentech) v přiváděné směsi, aby se na stěnách reaktoru nevylučoval pevný uhlík. Slučovací Gibbsovy energie při teplotě 1200 K mají hodnoty:
pro CO_2 – 393,03 kJ/mol, pro CO – 218,34 kJ/mol.
49. Slučovací enthalpie methanu má při teplotě 700 K hodnotu $-85,35$ kJ/mol. Vypočítejte molární zlomek vodíku v rovnovážné směsi, vzniklé disociací methanu za teploty 700 K a tlaku 500 kPa. Předpokládejte ideální chování plynů. Absolutní entropie látek při teplotě 700 K mají tyto hodnoty (v $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$):
uhlík: 17,27, vodík: 155,51, methan: 224,68.

50. Byla studována reakce

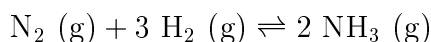


při teplotě 900 K a při atmosférickém tlaku. Do reaktoru byla přiváděna směs oxidu uhličitého a oxidu uhelnatého s obsahem 66 mol.% CO_2 . Po ustavení rovnováhy byl obsah CO_2 zjišťován absorpcí plynu ve 100 ml 0,1 molárního roztoku NaOH ; bylo absorbováno 100 cm^3 plynu za teploty 25°C a za atmosférického tlaku. Při zpětné titraci roztokem HCl o koncentraci $c_{\text{HCl}} = 0,2 \text{ mol/dm}^3$ se spotřebovalo $23,7 \text{ cm}^3$ roztoku. Vypočítejte rovnovážnou konstantu reakce pro standardní stav $f^\circ = 101,325 \text{ kPa}$ za předpokladu ideálního chování plynů.

51. Rovnovážná konstanta reakce

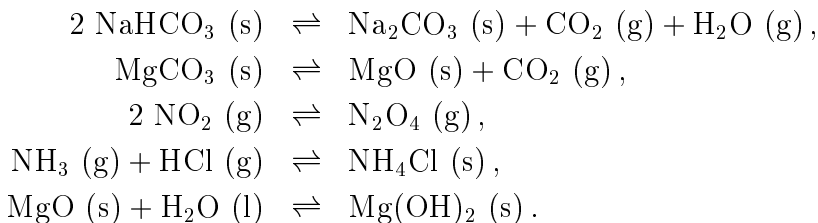


má při teplotě 800 K hodnotu 344,35. Vypočítejte rovnovážnou konstantu reakce

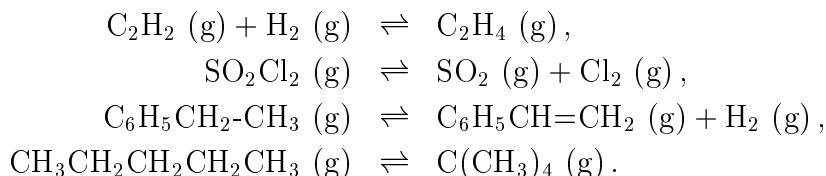


při téže teplotě.

52. Podle údajů v tabulkách vypočítejte rovnovážnou konstantu těchto reakcí při standardní teplotě 298 K:



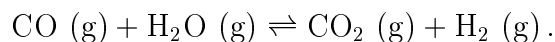
53. Podle údajů v tabulkách zjistěte jak ovlivní růst tlaku a teploty stupeň přeměny u následujících reakcí při teplotě 25°C :



54. Posuďte možnost vyrábět kyselinu mravenčí přímou syntézou z oxidu uhličitého a vodíku. Zjistěte termodynamickou schůdnost této reakce při teplotě 1000 K. Dále odhadněte tlak, který by byl při uvedené teplotě nutný, aby rovnovážný výtěžek dosáhl 10 % při ekvimolárním nástřiku. Protože jde pouze o hrubý odhad, zanedbejte odchylky od ideálního chování.

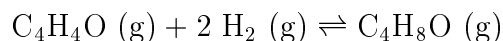
55. Určete, kterým směrem bude probíhat reakce propenu s vodní párou na 2-propanol za teploty 450 K a tlaku 200 kPa, jestliže reakční směs obsahuje 50 mol% vodní páry, 40 mol.% propenu a 10 mol.% 2-propanolu. Změna standardní Gibbsovy energie reakce při teplotě 450 K má hodnotu $14,908 \text{ kJ/mol}$ (pro standardní stav $f^\circ = 101,325 \text{ kPa}$). Plynné složky se chovají ideálně.

56. Plynná směs 60 mol.% H₂, 25 mol.% CO, 5 mol.% CO₂ a 10 mol.% H₂O byla za atmosférického tlaku zahřáta na teplotu 600 K. V soustavě může probíhat reakce



Určete, zdali se za těchto podmínek bude směs obohacovat o oxid uhelnatý nebo o vodík. Slučovací Gibbovy energie látek pro teplotu 600 K jsou následující (v kJ/mol): CO: -164,482, H₂O: -214,002, CO₂: -395,181.

57. Rovnovážná konstanta hydrogenace furanu na tetrahydrofuran podle rovnice



má při teplotě 450 K (standardní stav $f^\circ = 101,325$ kPa) hodnotu 0,511. Určete, která reakce převládne ve směsi, obsahující 20 mol.% tetrahydrofuranu, 50 mol.% vodíku a 30 mol.% furanu za uvedené teploty a tlaku (a) 200 kPa, (b) 600 kPa.

58. Slučovací Gibbova energie amoniaku při teplotě 400 K má hodnotu -5,73 kJ/mol. Do reaktoru, ve kterém byla udržována teplota 400 K a tlak 400 kPa, byla umístěna směs 60 mol.% amoniaku, 15 mol.% dusíku a 25 mol.% vodíku. Určete, zda se reakční směs bude za těchto podmínek obohacovat o amoniak nebo o vodík. Předpokládejte ideální chování plynů.

59. Směs, obsahující 60 mol.% butanu a 40 mol.% 2-methylpropanu, je zahřáta na teplotu 800 K. Vypočítejte, kterým izomerem se bude směs obohacovat. Data:

Látka	$(\Delta H_{sl}^\circ)_{298}$ kJ/mol	$(G_{800}^\circ - H_{298}^\circ)/T$ J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	Látka	$(\Delta H_{sl}^\circ)_{298}$ kJ/mol	$(G_{800}^\circ - H_{298}^\circ)/T$ J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
Butan	-126,148	-357,481	Isobutan	-134,516	-342,209

60. Vypočítejte slučovací Gibbovu energii vodní páry ve stavu ideálního plynu za teploty 700 K a tlaku 101,325 kPa.

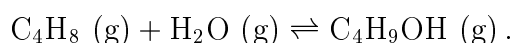
61. Při izomeraci cis-2-buteny na trans-2-buten, probíhající při laboratorní teplotě, bylo v rovnovážné směsi nalezeno 76 mol.% trans-2-buteny. Upřesněte teplotu reakce. Data:

Látka	$(\Delta H_{sl}^\circ)_{298}$ kJ/mol	S_{298}° J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
cis-2-Buten	-6,99	300,83
trans-2-Buten	-11,17	296,48

62. Rovnovážná konstanta hydratace 2-methylpropenu je v závislosti na teplotě dána vztahem

$$\log K = \frac{2654}{T} - 7,683 .$$

Za atmosférického tlaku byla do reaktoru dávkována směs, která obsahuje čtyřnásobné množství vodní páry ve srovnání se stechiometrickým. Přitom probíhala reakce



Jaká musí být teplota v reaktoru, aby rovnovážná směs obsahovala 2 mol.% produktu?

63. Rovnovážná konstanta konverze vodního plynu má při teplotě 600 K hodnotu 26,853. Vypočítejte tuto konstantu při teplotě 400 K, je-li průměrná reakční enthalpie reakce v uvedeném teplotním intervalu rovna $-39,79$ kJ/mol.
64. Rovnovážná konstanta izomerace cis-2-butenu na trans-2-buten má při teplotě 300 K hodnotu 3,16957 a při teplotě 400 K hodnotu 2,1677. Vypočítejte průměrnou reakční enthalpii reakce.
65. Rovnovážná konstanta dehydrogenace cyklopentanu na cyklopenten má při teplotě 700 K hodnotu 0,04487 a reakční enthalpie má hodnotu 114,683 kJ/mol. Vypočítejte teplotu, při které se hodnota rovnovážné konstanty zdvojnásobí.
66. Při izomeraci čistého butanu na 2-methylpropan izomerovalo při teplotě 298 K 82 % výchozí látky a při teplotě 400 K 65,7 % výchozí látky. Vypočítejte slučovací enthalpii 2-methylpropanu, je-li slučovací enthalpie butanu $-126,15$ kJ/mol.
67. Vypočítejte reakční entropii hydrogenace benzenu na cyklohexan při teplotě 500 K. Teplotní závislost rovnovážné konstanty je dána vztahem

$$\log K = \frac{9590}{T} - 9,9194 \log T + 0,002285 T + 8,565.$$

68. Rovnovážná konstanta hydrogenace 1-hexenu závisí na teplotě podle rovnice

$$\log K = \frac{6366}{T} - 2,961 \log T + 7,668 \cdot 10^{-4} T - 1,764 \cdot 10^{-7} T^2 - 0,43.$$

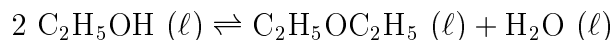
Odvoďte vztah pro reakční enthalpii této reakce jako funkci teploty.

69. Rovnovážná konstanta dehydrogenace ethanolu je dána rovnicí

$$\log K = -\frac{1675,7}{T} + 2,33 \log T - 2,061 \cdot 10^{-4} T + 8,4 \cdot 10^{-8} T^2 - 2,3929.$$

Vypočítejte reakční enthalpii, změnu standardní Gibbsovy energie a reakční entropii při teplotě 400 K.

70. Oxid dusičitý dimeruje v kapalně fázi za teploty 295 K a za atmosférického tlaku. Aby se rovnovážná konstanta dimerace zvýšila dvakrát, je nutno zvýšit tlak na hodnotu 76 MPa. Vypočítejte objemovou změnu, která tuto reakci doprovází.
71. Ethanol přechází působením koncentrované kyseliny sírové na diethyléter a vodu podle rovnice



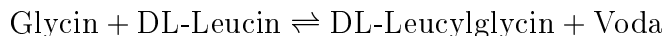
Rovnovážná konstanta této reakce má při teplotě 25°C hodnotu 11,896. Vypočítejte molární zlomek produktu ve směsi po ustavení rovnováhy za předpokladu, že soustava tvoří ideální roztok.

72. Rovnovážná konstanta esterifikace kyseliny octové ethanolem v kapalně fázi má hodnotu 3,02 pro teplotu 35°C. Vypočítejte rovnovážné složení, jestliže reakční směs obsahovala na počátku 60 mol.% ethanolu a 40 mol.% kyseliny. Předpokládejte ideální roztok.

73. Rovnovážná konstanta izomerace oktanu na 2-methylheptan v plynné fázi má při teplotě 298 K hodnotu 4,295 (pro standardní stav $f^o = 101,325$ kPa). Vypočítejte tuto konstantu pro uvedenou reakci, probíhající v kapalně fázi za téže teploty a tlaku. Data:

Látka	T_{nbv} K	ΔH_{vyp} kJ/mol	Látka	T_{nbv} K	ΔH_{vyp} kJ/mol
Okatan	398,8	37,95	2-Methylheptan	390,8	36,73

74. Vypočítejte rovnovážnou konstantu nitrace benzenu při teplotě 298 K v kapalně fázi. Slučovací Gibbsovy energie látek v kapalně fázi při teplotě 298 K mají tyto hodnoty (v kJ/mol): voda $-237,245$, kyselina dusičná $-79,914$, nitrobenzen $+146,230$. Slučovací Gibbsova energie benzenu ve stavu ideálního plynu za tlaku 101,325 kPa a teploty 298 K má hodnotu 129,66 kJ/mol. Normální teplota varu benzenu je 80,1°C a střední výparná enthalpie má hodnotu 32,95 kJ/mol.
75. Za teploty 25°C byly smíchány 2 mol ethanolu a 1 mol kyseliny octové. Vypočítejte, jaké složení bude mít reakční směs po ustavení rovnováhy. Standardní slučovací Gibbsova energie octanu ethylnatého ve stavu ideálního plynu za tlaku 101,325 kPa a teploty 298 K má hodnotu $-327,4$ kJ/mol, tlak nasycené páry octanu ethylnatého za uvedené teploty je 12,6 kPa; ostatní údaje najdete v tabulkách.
76. Vypočítejte rovnovážnou konstantu reakce



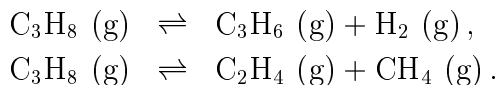
ve zředěném vodném roztoku při teplotě lidského těla (36,5°C). Jako standardní stav aminokyselin berte složku o molalitě 1 mol/kg ve stavu ideálního roztoku za teploty a tlaku soustavy. Data:

Látka	ΔH_{sl}^o kJ/mol	ΔS_{sl}^o J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	\underline{m}_{nas} mol/kg	$\gamma_{nas}^{[m]}$
Voda(l)	-285,8	-163,0		
Glycin(s)	-528,4	-431,0	3,3	0,729
DL-Leucin(s)	-640,6	975,0	0,0756	1,0
DL-Leucylglycin(s)	-860,2	-1310,0	0,126	1,0

77. Vypočítejte zastoupení jednotlivých izomerů pentanu (v mol.%) po dosažení izomerační rovnováhy při teplotě 400 K, jestliže soustava obsahovala na počátku pouze plynný pentan. Slučovací Gibbsovy energie čistých izomerů pentanu mají při teplotě 400 K tyto hodnoty (v kJ/mol):
pentan 40,21, 2-methylbutan 34,35, 2,2-dimethylpentan 37,66.
78. Ethylen reaguje s ethylbenzenem za současného vzniku o-diethylbenzenu a p-diethylbenzenu. Při studiu těchto reakcí za teploty 700 K a za atmosférického tlaku bylo zjištěno toto složení rovnovážné směsi: 19,22 mol.% o-diethylbenzenu, 13,58 mol.% p-diethylbenzenu, 33,60 mol.% ethylenu, 33,60 mol.% ethylbenzenu. Vypočítejte rovnovážné konstanty obou reakcí, jestliže byl poměr ethylenu k ethylbenzenem v nástřiku 1:1. Předpokládejte ideální chování a pro standardní stav $f^o = 101,325$ kPa.

79. Při alkylaci toluenu acetylenem probíhají tři paralelní reakce: první vzniká o-methylstyren, druhou m-methylstyren a třetí vzniká p-methylstyren. Rovnovážné konstanty těchto reakcí mají při teplotě 1100 K hodnoty $K_1 = 2,282$; $K_2 = 17,111$; $K_3 = 3,423$ (pro standardní stav $f^\circ = 101,325$ kPa). Vypočítejte složení rovnovážné směsi v mol.%, jestliže byl při reakci použit dvojnásobný přebytek acetyleny. Reakce probíhá za atmosférického tlaku; předpokládejte ideální chování.

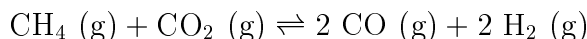
80. Pyrolýza propanu probíhá podle rovnic



Rovnovážné konstanty těchto reakcí mají při teplotě 1000 K hodnoty $K_1 = 3,1405$ a $K_2 = 651,63$ (pro standardní stav $f^\circ = 101,325$ kPa). Vypočítejte složení plynů (v mol.%) odcházejících z pyrolýzní jednotky. Pyrolýza se provádí s čistým propanem za atmosférického tlaku; předpokládejte ideální chování.

81. Oxiran se hydratuje působením vodní páry na ethylenglykol (1,2-ethandiol). Vypočítejte rovnovážnou konstantu této reakce při teplotě 600 K. Výpočet proveďte s použitím G -funkcí a logaritmu slučovacích konstant; potřebné údaje najdete v tabulkách.

82. Vypočítejte rovnovážnou konstantu reakce



při teplotě 700 K. Data:

Látka	$-(G^\circ - H_{298}^\circ)/T$ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$(\Delta H_{sl}^\circ)_{298}$ kJ/mol	Látka	$-(G^\circ - H_{298}^\circ)/T$ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$(\Delta H_{sl}^\circ)_{298}$ kJ/mol
CH ₄	197,945	-74,852	CO	206,146	-110,529
CO ₂	225,266	-393,522	H ₂	138,725	0

83. Vypočítejte rovnovážnou konstantu dimerace oxidu dusičitého při teplotě 250°C. Data (molární tepelná kapacita je dána vztahem $C_{pm}^\circ = a + bT + cT^2 + d/T^2$):

Látka	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	$d \cdot 10^{-5}$	$(\Delta H_{sl}^\circ)_{298}$ kJ/mol	$(\Delta G_{sl}^\circ)_{298}$ kJ/mol
		$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$				
NO ₂	35,68	22,91	-6,34	-4,70	33,095	51,295
N ₂ O ₄	108,76	11,78		-32,83	9,079	97,717

84. Vypočítejte rovnovážnou konstantu rozkladu MgCO₃ při teplotě 700 K. Data (molární tepelná kapacita je dána vztahem $C_{pm}^\circ = a + bT + d/T^2$):

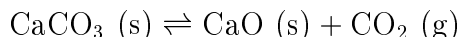
Látka	a	$b \cdot 10^3$	$d \cdot 10^{-5}$	$(\Delta H_{sl}^\circ)_{298}$ kJ/mol	$(\Delta G_{sl}^\circ)_{298}$ kJ/mol
		$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$			
MgCO ₃	77,906	57,74	-17,405	-1111,69	-1028,17
MgO	35,54	15,19	-2,31	-601,24	-568,96
CO ₂	44,141	9,04	-8,535	-393,52	-394,37

85. Změna Gibbsovy energie rozkladu uhličitanu hořčnatého



za teploty 298,15 K je 64,84 kJ/mol (pro standardní stav $f^\circ = 101,325$ kPa). Vypočítejte parciální tlak oxidu uhličitého, který se ustaví nad vrstvou uhličitanu hořčnatého za teploty 700 K. Střední reakční enthalpie je v uvedeném teplotním rozmezí konstantní a má hodnotu 115 kJ/mol.

86. Rovnovážná konstanta reakce

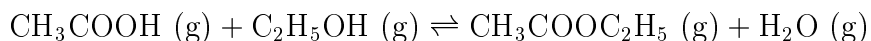


má při teplotě 298,15 K hodnotu $1,4 \cdot 10^{-23}$ (standardní stav $f^\circ = 101,325$ kPa) a střední reakční enthalpie rozkladu činí 176 kJ/mol. Vypočítejte teplotu, za níž parciální tlak oxidu uhličitého nad vrstvou vápence dosáhne v rovnováze hodnoty 97 kPa za předpokladu, že střední reakční enthalpie rozkladu je konstantní.

87. Ve slavném románu J.Verna "Tajuplný ostrov" vyráběli trosečníci kyselinu sírovou pálením síranu železnatého na oxid železnatý a oxid sírový v primitivní peci. Reakční entropie tohoto rozkladu při teplotě 298 K je $183,16 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ a průměrná reakční enthalpie má hodnotu 252,84 kJ/mol. Vypočítejte, na jakou teplotu museli trosečníci svou pec rozpálit.

88. Vypočítejte rozkladnou teplotu vápence za atmosférického tlaku. Při výpočtu použijte data z tabulek.

89. Esterifikace kyseliny octové ethanolem



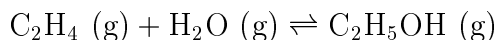
probíhá v parní fázi za teploty 600 K a za atmosférického tlaku. Vypočítejte uvolněné teplo (na 1 mol ethanolu, dávkovaného do reaktoru) pro případ ekvimolárního nástřiku.

90. 2-propanol přechází dehydrogenací na aceton podle rovnice



Rovnovážná konstanta této reakce má při teplotě 540 K hodnotu 4,92 (pro standardní stav $f^\circ = 101,325$ kPa). Vypočítejte teplo spotřebované na výrobu jednoho molu acetonu, jestliže reakce probíhá za atmosférického tlaku a alkohol vstupuje do reaktoru přehřátý na teplotu 400 K. Předpokládejte ideální chování.

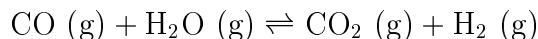
91. Ethylen reaguje s vodní párou podle rovnice



při teplotě 400 K a tlaku 200 kPa. Vypočítejte, jaký musíme zvolit poměr vodní páry a ethylenu v nástřiku, aby reakce probíhala adiabaticky. Nástřik se před vstupem do reaktoru přehřívá na teplotu 380 K. Předpokládejte ideální chování složek. Data (molární tepelná kapacita je dána vztahem $C_{pm}^o = a + bT + cT^2 + d/T^2$):

Látka	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	$d \cdot 10^{-5}$	$(\Delta H_{sl}^o)_{298}$	$\log K_{sl}$
	J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹				kJ/mol	
C ₂ H ₄	15,84	104,87	-27,37		53,30	-9,666
H ₂ O	30,00	10,71		0,535	-241,83	29,241
C ₂ H ₅ OH	25,66	156,51	-41,14		-234,81	18,904

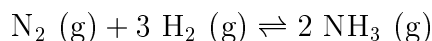
92. Konverze vodního plynu



probíhá při teplotě 900 K a při atmosférickém tlaku. Rovnovážná konstanta této reakce má při uvedené teplotě hodnotu 2,1928 (standardní stav $f^o = 101,325$ kPa). Poměr látkového množství výchozích složek v nástřiku je 1:1. Vypočítejte, na jakou teplotu je nutno nástřik přehřát, aby reakce probíhala adiabaticky. Data (molární tepelná kapacita je dána vztahem $C_{pm}^o = a + bT$):

Látka	a	$b \cdot 10^3$	$(\Delta H_{sl}^o)_{298}$	Látka	a	$b \cdot 10^3$	$(\Delta H_{sl}^o)_{298}$
	J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹				J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹		
			kJ/mol				kJ/mol
CO	28,255	4,10	-110,529	CO ₂	41,277	9,04	-393,522
H ₂ O	30,111	10,71	-241,827	H ₂	27,448	3,26	0

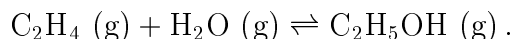
93. Reakce dusíku a vodíku na amoniak



probíhá adiabaticky za atmosférického tlaku. Reaktanty jsou do reaktoru přiváděny ve stechiometrickém poměru za teploty 25°C. Vypočítejte adiabatickou teplotu reakce a stupeň přeměny. Data (C_{pm} v J·mol⁻¹·K⁻¹):

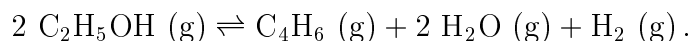
Látka	C_{pm}^o	$(\Delta H_{sl}^o)_{298}$	$(\Delta G_{sl}^o)_{298}$	Látka	C_{pm}^o	$(\Delta H_{sl}^o)_{298}$	$(\Delta G_{sl}^o)_{298}$
		kJ/mol				kJ/mol	
H ₂	32,668	0	0	NH ₃	56,079	-45,689	-16,15
N ₂	32,666	0	0				

94. Ethylen se hydratuje na ethanol podle rovnice



Vypočítejte molární zlomek ethanolu v rovnovážné směsi, jestliže se do reaktoru dává směs s 1,5násobným přebytkem vodní páry a reakce probíhá za teploty 800 K a za tlaku 25 MPa.

95. Výroba 1,3-butadienu podle Lebeděva je založena na reakci



Vypočítejte složení rovnovážné směsi za teploty 500 K a za tlaku 80 kPa. Data:

Látka	$-(G^\circ - H_{298}^\circ)/T$ J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	$(\Delta H_{sl}^\circ)_{298}$ kJ/mol	Látka	$-(G^\circ - H_{298}^\circ)/T$ J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	$(\Delta H_{sl}^\circ)_{298}$ kJ/mol
Ethanol	291,08	-234,81	Voda	192,63	-241,827
Butadien	289,28	110,16	Vodík	133,88	0

96. Ve vysoké peci se vyrábí surové železo z oxidu železitého a koksu. Přitom probíhají dva pochody: nedokonalým spalováním koksu vzniká oxid uhelnatý (tato reakce je prakticky kvantitativní) a oxid železitý se redukuje plynným oxidem uhelnatým. Vypočítejte, kolik koksu bude zapotřebí na zpracování jedné tuny rudy, jestliže je třeba vyredukovat veškerou rudu ve vsádce. Ve vysoké peci je teplota 1000°C a atmosférický tlak. Předpokládejte ideální chování plynů.
97. Oxid měďnatý (CuO) a ytterbitý (Yb₂O₃) spolu mohou reagovat za vzniku směšného oxidu Yb₂Cu₂O₅ podle rovnice

$$2\text{CuO}(s) + \text{Yb}_2\text{O}_3(s) = \text{Yb}_2\text{Cu}_2\text{O}_5(s) \quad \Delta G_r^\circ = 9920 - 13,9 T \text{ J/mol},$$
kde každá pevná látka tvoří samostatnou fázi. Počáteční látková množství jsou: $n_{poc}(\text{CuO}) = 3 \text{ mol}$, $n_{poc}(\text{Yb}_2\text{O}_3) = 2 \text{ mol}$. Vypočítejte rovnovážné složení systému, ve kterém probíhá uvedená reakce při teplotě a) 700 K, b) 750 K. Určete dále teplotu, při které jsou v rovnováze přítomny všechny tři látky.
98. Reakcí mezi křemíkem a titanem vznikají pevné silicidy titanu o různé stechiometrii. Vypočítejte rovnovážné složení systému, ve kterém při teplotě 1350 K reagují křemík a titan v pevném stavu za vzniku silicidů podle rovnic

$$R1: \quad \text{Si}(s) + \text{Ti}(s) = \text{TiSi}(s) \quad \Delta G_{r1}^\circ = -136 \text{ kJ/mol},$$

$$R2: \quad 2\text{Si}(s) + \text{Ti}(s) = \text{TiSi}_2(s) \quad \Delta G_{r2}^\circ = -162 \text{ kJ/mol},$$
kde všechny pevné látky tvoří samostatné fáze. Výpočet proveďte pro následující tři varianty vstupního látkového množství: a) $n_{poc}(\text{Si}) = 4 \text{ mol}$, $n_{poc}(\text{Ti}) = 5 \text{ mol}$, b) $n_{poc}(\text{Si}) = 5 \text{ mol}$, $n_{poc}(\text{Ti}) = 4 \text{ mol}$, c) $n_{poc}(\text{Si}) = 9 \text{ mol}$, $n_{poc}(\text{Ti}) = 4 \text{ mol}$.
99. Rozpustnost uhlíku v tavenině Si je omezena chemickou reakcí mezi rozpuštěným uhlíkem a rozpouštědlem Si(ℓ) za vzniku pevného karbidu křemíku SiC. Vypočítejte obsah uhlíku v tavenině, která je při teplotě 1850 K v rovnováze s pevným SiC, který tvoří samostatnou jednosložkovou pevnou fázi. V literatuře jste pro teplotu 1850 K našli údaje

$$\text{Si}(\ell) + \text{C}(s) = \text{SiC}(s) \quad \Delta G_r^\circ = -41,86 \text{ kJ/mol},$$

$$\text{C}(s) = [\text{C}]_{Si} \quad \Delta G_r^\circ = 14,57 \text{ kJ/mol}$$
vztažené k následujícím volbám standardních stavů: pro Si(ℓ), C(s) a SiC(s) je volen standardní stav čisté kondenzované látky a pro uhlík rozpuštěný v křemíku $[\text{C}]_{Si}$ je volen standardní stav nekonečného zředění na bázi hmotnostních procent. Předpokládejte ideální chování uhlíku rozpuštěného v tavenině.
Návod: Vypočítejte rovnovážnou konstantu reakce $\text{Si}(\ell) + [\text{C}]_{Si} = \text{SiC}(s)$. V rovnováze je aktivita Si(ℓ) prakticky rovna jedné (proč?), aktivita SiC(s) je rovna jedné a aktivita $[\text{C}]_{Si}$ je rovna hmotnostnímu procentu rozpuštěného uhlíku v tavenině.
100. Vypočítejte maximální rozpustnost kyslíku v roztaveném niklu při teplotě 1714 K. Rozpustnost je omezena tvorbou pevného oxidu nikelnatého NiO. V literatuře jste pro uvedenou teplotu našli údaje

$$2\text{Ni}(\ell) + \text{O}_2(g) = 2\text{NiO}(s) \quad \Delta G_r^\circ = -178,44 \text{ kJ/mol},$$

$$1/2 \text{O}_2(g) = [\text{O}]_{Ni} \quad \Delta G_r^\circ = -68,58 \text{ kJ/mol}$$

vztažené k následující volbě standardních stavů: pro $\text{NiO}(s)$ a $\text{Ni}(\ell)$ je volen standardní stav čisté kondenzované složky, pro rozpuštěný kyslík v kapalném niklu je volen standardní stav nekonečného zředění na bázi hmotnostních procent a konečně pro plynný kyslík je volen standardní stav $p^\circ = 101,3 \text{ kPa}$. Dále jste v literatuře našli hodnotu interakčního parametru $e_{\text{O}}^{\text{O}} = -0,27$. Porovnejte výsledek výpočtu uvažujícího interakční parametr s výsledkem získaným za předpokladu ideálního chování rozpuštěného kyslíku.

Návod: Vypočtete rovnovážnou konstantu reakce $\text{Ni}(\ell) + [\text{O}]_{\text{Ni}} = \text{NiO}(s)$. V rovnovážné podmínce je aktivita $\text{NiO}(s)$ rovna jedné a aktivitu $\text{Ni}(\ell)$ aproximujte jedničkou (proč to lze udělat?). Pro dekadický logaritmus aktivity $[\text{O}]_{\text{Ni}}$ platí vztahy (6.24) a (6.29) ve skriptech Fyzikální chemie I. Vzniklou nelineární rovnici řešte např. Newtonovou metodou, kde jako první aproximaci zvolíte rozpustnost vypočtenou za předpokladu ideálního chování $[\text{O}]_{\text{Ni}}$.

101. Vypočtete maximální rozpustnost síry při teplotě 1873 K v tavenině Fe-Ca obsahující 0,007 hmotn.%(Ca). Rozpustnost je omezena tvorbou pevného CaS, který vzniká reakcí rozpuštěných prvků. V literatuře jste pro tuto teplotu našli údaje

$$\text{CaS}(s) = [\text{Ca}]_{\text{Fe}} + [\text{S}]_{\text{Fe}} \quad K = 3,5 \cdot 10^{-9},$$

$$e_{\text{S}}^{\text{S}} \doteq 0, \quad e_{\text{Ca}}^{\text{Ca}} \doteq 0, \quad e_{\text{S}}^{\text{Ca}} = -110, \quad e_{\text{Ca}}^{\text{S}} = -137$$

vztažené k následující volbě standardních stavů: pro pevný CaS volíme standardní stav čisté kondenzované látky a pro rozpuštěné prvky volíme standardní stav nekonečného zředění na bázi hmotnostních procent. Výsledek porovnejte s hodnotou získanou za předpokladu ideálního chování taveniny.

Návod: Viz příklad ve skriptech Fyzikální chemie I, oddíl 6.7.5, str. 200.

102. Určete pH roztoku amoniaku o koncentraci 0,002 mol/dm³. Disociační konstanta amoniaku má hodnotu $1,8 \cdot 10^{-5}$. Předpokládejte ideální roztok a standardní stav elektrolytu $c^\circ = 1 \text{ mol/dm}^3$.
103. V 1 litru vody bylo rozpuštěno 0,1 g mravenčí kyseliny. Vypočítejte pH tohoto roztoku. Při výpočtu použijte údajů z tab. XI.
104. Vypočítejte koncentraci roztoku kyseliny akrylové, který má pH = 4,2. Disociační konstanta kyseliny akrylové je $5,5 \cdot 10^{-5}$. Předpokládejte ideální chování roztoku a standardní stav elektrolytu $c^\circ = 1 \text{ mol/dm}^3$.
105. Roztok, který obsahuje 0,001 mol/dm³ kyseliny octové a 0,001 mol/dm³ další jednosytné kyseliny, má pH = 3,77. Určete disociační konstantu druhé kyseliny. Předpokládejte ideální roztok a standardní stav elektrolytu $c^\circ = 1 \text{ mol/dm}^3$. Disociační konstanta kyseliny octové je $1,75 \cdot 10^{-5}$.
106. U roztoku kyseliny chloroctové o koncentraci 0,001 mol/dm³ bylo zjištěno pH = 3,17. Vypočítejte disociační konstantu kyseliny chloroctové pro standardní stav elektrolytu $c^\circ = 1 \text{ mol/dm}^3$. Střední aktivitní koeficient kyseliny vypočítejte z Debyeova-Hückelova limitního vztahu ($A = 1,165 \text{ dm}^{3/2} \text{ mol}^{-1/2}$), aktivitní koeficient nedisociované kyseliny považujte za jednotkový.
107. Při měření pH roztoku methylaminu ve vodě bylo zjištěno, že roztok o koncentraci 0,002 mol/dm³ má pH hodnotu 10,87. Vypočítejte disociační konstantu této organické zásady pro standardní stav elektrolytu $c^\circ = 1 \text{ mol/dm}^3$. Aktivitní koeficienty považujte za jednotkové.

108. Z kolika procent je při teplotě 20°C hydrolyzován kyanid sodný ve vodném roztoku o koncentraci a) 0,115 mol/dm³, b) 0,00115 mol/dm³? Vypočítejte pH těchto roztoků. Data potřebná k výpočtu vyhledejte v tabulkách XII a XIII.
109. Vypočítejte stupeň hydrolýzy methylaminhydrochloridu v 0,01 molárním vodném roztoku při teplotě 25°C. Jaké bude pH tohoto roztoku? Potřebná data vyhledejte v tab. XI.
110. Při teplotě 5°C bylo pro vodný roztok soli silné kyseliny a slabé zásady o koncentraci $c = 0,07 \text{ mol/dm}^3$ zjištěno pH = 5,33. Jaká je hodnota disociační konstanty příslušné zásady (pro standardní stav elektrolytu $c^\circ = 1 \text{ mol/dm}^3$)? Další potřebná data vyhledejte v tab. XI.
111. Vodný roztok jisté soli o koncentraci 0,035 mol/dm³ měl při teplotě 15°C pH = 8,3. Rozhodněte, zda jde o sůl silné kyseliny a slabé zásady nebo o sůl slabé kyseliny a silné zásady a stanovte disociační konstantu slabé zásady, popř. kyseliny. Další potřebná data najdete v tab. XI.
112. Jaká je koncentrace vodného roztoku draselné soli kyseliny fenyloctové při teplotě 25°C, jestliže má pH = 8,57? Další potřebná data vyhledejte v tab. XI.
113. U vodného roztoku soli, která vznikla reakcí slabé zásady ($K_{BOH} = 7,58 \cdot 10^{-12}$) se slabou kyselinou, bylo při teplotě 25°C a koncentraci 0,0025 mol/dm³ zjištěno pH = 9,65. Jakou disociační konstantu (pro standardní stav elektrolytu $c^\circ = 1 \text{ mol/dm}^3$) má kyselina?
114. Při teplotě 25°C má vodný roztok amonné soli slabé kyseliny o koncentraci 0,0025 mol/dm³ hodnotu pH = 8,25. Rozhodněte, jedná-li se o sůl kyseliny akrylové, obrombenzoové nebo chlorné (konzultujte tab. XI).
115. Součin rozpustnosti chloridu stříbrného má při teplotě 20°C hodnotu $1,26 \cdot 10^{-10}$ a součin rozpustnosti fluoridu vápenatého při téže teplotě je $3,4 \cdot 10^{-11}$ (pro standardní stav elektrolytu $c^\circ = 1 \text{ mol/dm}^3$). Která z uvedených látek má vyšší rozpustnost ve vodě? Aktivitní koeficienty pokládejte za jednotkové.
116. Nasycený roztok fluoridu hořečnatého ve vodě má při teplotě 25°C koncentraci 0,00141 mol/dm³. Určete součin rozpustnosti pro standardní stav elektrolytu $c^\circ = 1 \text{ mol/dm}^3$. Konstanta A Debyeova-Hückelova zákona má hodnotu $1,172 \text{ dm}^{3/2} \text{ mol}^{-1/2}$.
117. Ve 266 cm³ nasyceného roztoku hydroxidu titaničitého bylo nalezeno $2,2 \cdot 10^{-12}$ mol Ti(OH)₄. Jaká hodnota součinu rozpustnosti (pro standardní stav elektrolytu $c^\circ = 1 \text{ mol/dm}^3$) plyne z tohoto údaje? Je možno uvažovat ideální chování roztoku? (Konstanta limitního Debyeova-Hückelova zákona $A = 1,172 \text{ dm}^{3/2} \text{ mol}^{-1/2}$).
118. Sraženina fosforečnanu barnatého byla při 20°C na filtru promyta třikrát za sebou 50 cm³ destilované vody. Vypočítejte celkový úbytek hmotnosti sraženiny. Pro konstantu Debyeova-Hückelova zákona použijte hodnotu $A = 1,170 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$. Potřebné údaje vyhledejte v tab. XII.
119. Při teplotě 18°C bylo 5 g molybdenanu stříbrného rozmícháno s 500 cm³
 a) destilované vody,
 b) destilované vody, v níž bylo rozpuštěno 0,17 g dusičnanu stříbrného,
 c) destilované vody, v níž bylo rozpuštěno 0,206 g molybdenanu sodného.

Předpokládejte ideální chování všech roztoků a odhadněte, kolik procent Ag_2MoO_4 přejde v jednotlivých případech do roztoku. Použijte dat z tab. XII.

120. Porovnejte rozpustnost Tl_2S v čisté vodě při teplotě 25°C s jeho rozpustností v roztoku $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ o koncentraci: a) 0,001; b) 0,01 c) 0,1 mol/dm^3 . Konstanta limitního Debyeova-Hückelova zákona $A = 1,172 \text{ dm}^{3/2} \text{ mol}^{-1/2}$, $c^\circ = 1 \text{ mol}/\text{dm}^3$.
121. Sraženina jodičnanu olovnatého má být při teplotě 25°C promývána:
- čistou vodou, nebo
 - roztokem $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ o koncentraci $0,01 \text{ mol}/\text{dm}^3$, nebo
 - roztokem KIO_3 o koncentraci $0,01 \text{ mol}/\text{dm}^3$, nebo
 - roztokem KNO_3 o koncentraci $0,01 \text{ mol}/\text{dm}^3$, nebo
 - roztokem K_2SO_4 o koncentraci $0,01 \text{ mol}/\text{dm}^3$.

Vypočítejte rozpustnost $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ pro všechny tyto případy a zvolte promývací roztok tak, aby ztráty sraženiny byly co nejmenší. Konstanta Debye-Hückelova zákona $A = 1,172 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$, $c^\circ = 1 \text{ mol}/\text{dm}^3$. Další potřebná data vyhledejte v tab. XII.

Výsledky:

- 4,444.
- 0,265.
- 0,1826.
- 0,004176.
- 3,493.
- 6,24.
- [$x = 0,3261$], $K = 0,0931$.
- [$K = 0,54315$], $\Delta G^\circ = 5,0746 \text{ kJ}/\text{mol}$.
- [$K = 14,055$], $\Delta G^\circ = -21,97 \text{ kJ}/\text{mol}$.
- Izomeruje 67,74 mol.% butanu.
- $x = 0,7455$; 37,3 mol.% esteru.
- 0,230.
- [$x = 0,6577$], 32,88 mol % akrylonitrilu.
- [$x = 0,1229$], 46,73 mol.% propenu a vodíku; 6,54 mol.% propanu.
- 0,370 za atmosférického a 0,409 za sníženého tlaku.
- [$x = 0,827$], 20,68 mol.% chlormethanu.

17. [$K = 1,523$], $x = 0,7096$.
18. [$K = 2,282$], $x = 0,834$; 45,47 mol.% vodíku a acetonu; 9,06 mol.% 2-propanolu.
19. [$x = 0,5473$], 31,34 mol.% butanu.
20. [$x = 0,4277$], 9,89 mol.% SO₂, 13,59 mol.% O₂, 69,13 mol.% N₂, 7,39 mol.% SO₃.
21. [$\Delta p = 151,3$ kPa], $p_{poc} = 399,6$ kPa.
22. [$\Delta p = 24,36$ kPa], $p_{celk} = 75,64$ kPa.
23. [$K = 0,3525$], $\Delta G^o = 3,468$ kJ/mol; $p_{celk} = 170$ kPa.
24. [$p_{poc} = 322$ kPa; $\Delta p = 133$ kPa], $K = 0,9202$.
25. [$p_{NH_4Cl} = 9,61$ kPa; $n = 0,006423$ mol], $\Delta m = 0,3436$ g.
26. 2,786.
27. [$K = 0,6866$], $p = 1,388$ MPa
28. 642 kPa.
29. 3,439 mol vodní páry na 1 mol cyklohexanu.
30. 4,823 mol vodíku na 1 mol toluenu.
31. 4,323 mol vodní páry na 1 mol ethylenu.
32. [$K = 0,6374$; $x = 0,7089$], 10,75 mol.% 2-propanolu, 26,17 mol.% acetonu a vodíku, 36,92 mol.% vodní páry.
33. 1,277 mol inertu na 1 mol ethanolu.
34. [Na 1 mol SO₂ 1,0147 mol O₂], na 1 kg SO₂ 2,283 kg vzduchu.
35. [$K = 0,375$], a) 57,22 kPa; b) 1,090 mol inertu na 1 mol ethylbenzenu.
36. 18,74.
37. $1,212 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³.
38. [$K_\varphi = 0,85$; $x = 0,03171$], $K = 6,598 \cdot 10^{-6}$.
39. [$K_\varphi = 1,14$], $x = 0,5$.
40. [$K_\varphi = 0,73$], $x = 0,9384$;
41. 14,28 kPa.
42. 41,98 mol.%.
43. 1,236 molu CO na 1 mol CoO.
44. [$x = 0,7065$], 4,246 molu CO.
45. 0,00708 Pa.

46. $p = 57,75$ kPa.
47. a) zreaguje 55,1 %; b) zreaguje 100 % - k zreagování 1 mol koksu postačí 1,814 mol CO_2 ; c) $p = 60,45$ kPa.
48. 1,213 mol.%.
49. 0,1388.
50. [n_{CO_2} na výstupu: 0,00263 mol], $K = 0,1976$.
51. $8,433 \cdot 10^{-6}$.
52. 1): $3,40 \cdot 10^{-6}$; 2): $4,36 \cdot 10^{-12}$; 3): 7,22; 4): $1,031 \cdot 10^{16}$; 5): $6,79 \cdot 10^4$;
- 53.
- | Reakce | Růst tlaku
x | Růst teploty
x |
|--------|-------------------|---------------------|
| 1 | roste | klesne |
| 2 | klesne | roste |
| 3 | klesne | roste |
| 4 | nemá vliv | klesne |
54. $\Delta G^\circ = 117,5 \cdot 10^3$ kJ/mol, požadovaný tlak je $3,258 \cdot 10^4$ MPa. Využití reakce je prakticky beznadějně.
55. $\Delta G = 9,77$ kJ/mol, reakce probíhá zprava doleva.
56. $\Delta G = -15,79$ kJ/mol, vzniká oxid uhličitý.
57. [$\Delta G^\circ = 2,51$ kJ/mol], a) $\Delta G = 1,09$ kJ/mol - převládá dehydrogenace, b) $\Delta G = -7,13$ kJ/mol - převládá hydrogenace.
58. $\Delta G = -1,925$ kJ/mol, vzniká amoniak.
59. [$\Delta G^\circ = 3,85$ kJ/mol], $\Delta G = 1,153$ kJ/mol. Směs se obohacuje butanem.
60. $-208,8$ kJ/mol.
61. [$K = 3,167$], $T = 300$ K.
62. [$x = 0,098$; $K = 0,1365$], $t = 116,1^\circ\text{C}$.
63. 1449,0.
64. $-3,79$ kJ/mol.
65. 725,5 K.
66. [$\Delta H^\circ = -8,418$ kJ/mol], $\Delta H_{st}^\circ = -134,57$ kJ/mol.
67. [$\Delta G^\circ = -20,249$ kJ/mol; $\Delta H^\circ = -213,887$ kJ/mol], $\Delta S^\circ = -387,28$ J·mol⁻¹·K⁻¹ .
68. $\Delta H^\circ(T) = -121,869 - 0,02462 T + 1,4679 \cdot 10^{-5} T^2 - 6,7539 \cdot 10^{-9} T^3$ kJ/mol.
69. $\Delta G^\circ = 4,5$ kJ/mol; $\Delta H^\circ = 39,4$ kJ/mol; $\Delta S^\circ = 87,24$ J·mol⁻¹·K⁻¹ .

70. $-22,6 \text{ cm}^3/\text{mol}$.
71. 43,68 mol.% diethyletheru.
72. [$x = 0,7508$], 30,03 mol.% vody a esteru, 29,97 mol.% ethanolu, 9,97 mol.% kyseliny.
73. [$p_{\text{octan}}^{\ominus} = 2,110 \text{ kPa}$; $p_{2\text{-methylheptan}}^{\ominus} = 2,988 \text{ kPa}$; $(\Delta G^{\circ})^{(g)} = -3,611 \text{ kJ/mol}$;
 $(\Delta G^{\circ})^{(\ell)} = -2,741 \text{ kJ/mol}$], $K = 3,023$.
74. [$p^{\ominus} = 12,74 \text{ kPa}$; $(\Delta G^{\circ})^{(\ell)} = -135,6 \text{ kJ/mol}$], $K = 5,77 \cdot 10^{23}$.
75. [$K = 2,761$; $x = 0,8041$], voda, octan ethylnatý 26,8 mol.%, kyselina octová 6,5 mol.%, ethanol 39,9 mol.%.
76. $2,89 \cdot 10^{-8}$.
77. 64,88 mol.% 2-methylbutanu, 23,98 mol.% 2,2-dimethylpropanu, 11,14 mol.% pentanu.
78. [$x = 0,2895$; $y = 0,2045$], $K_1 = 1,7$; $K_2 = 1,2$.
79. [$x = 0,0922$; $y = 0,6915$; $z = 0,1383$], 4,44 mol.% o-methylstyrenu, 33,28 mol.% m-methylstyrenu, 6,66 mol.% p-methylstyrenu, 3,75 mol.% toluenu, 51,87 mol.% acetylenu.
80. [$x = 0,06487$; $y = 0,9344$], 0,034 mol.% propanu; 3,24 mol.% propenu a vodíku; 46,74 mol.% ethylenu a methanu.
81. Z G -funkcí: $K = 474,6$; z logaritmů slučovacích konstant: $K = 476,4$.
82. $2,931 \cdot 10^{-5}$.
83. $4,08 \cdot 10^{-4}$.
84. 1,949.
85. [$K = 1,608$], 163,0 kPa.
86. 1149 K.
87. Trosečníci museli rozpálit pec na teplotu 1380,4 K, tj. na 1107,3°C.
88. 1141,3 K.
89. [$\Delta H^{\circ}(600) = -15,475 \text{ kJ/mol}$; $\Delta G^{\circ}(600) = -11,55 \text{ kJ/mol}$; $K = 10,14$; $x = 0,7610$], $Q = 11,78 \text{ kJ}$ na 1 mol ethanolu.
90. [$\Delta H^{\circ}(540) = 57,544 \text{ kJ/mol}$; $x = 0,912$], $Q = 76,59 \text{ kJ}$ na 1 mol acetonu.
91. $K = 0,2133$; $\Delta H^{\circ}(400) = -47,10 \text{ kJ/mol}$; $x_1 = 0,2849$; 17,91 mol H_2O na 1 mol C_2H_4 ; $x_2 = 0,0236$; 0,0844 mol H_2O na 1 mol C_2H_4 .
92. [$\Delta H^{\circ}(900) = -35,38 \text{ kJ/mol}$; $x = 0,597$], $T = 591,8 \text{ K}$.
93. $T = 477 \text{ K}$; $x = 0,248$.

94. $x = 0,0114$.
95. 1,24 mol.% ethanolu, 24,69 mol.% butadienu a vodíku, 49,38 mol.% vodní páry.
96. 305,6 kg koksu na 1 t rudy.
97. a) $n(\text{CuO}) = 3 \text{ mol}$, $n(\text{Yb}_2\text{O}_3) = 2 \text{ mol}$, b) $n(\text{Yb}_2\text{O}_3) = 0,5 \text{ mol}$, $n(\text{Yb}_2\text{Cu}_2\text{O}_5) = 1,5 \text{ mol}$, $T = 713,7 \text{ K}$.
98. a) $n(\text{Ti}) = 1 \text{ mol}$, $n(\text{TiSi}) = 4 \text{ mol}$, b) $n(\text{TiSi}) = 3 \text{ mol}$, $n(\text{TiSi}_2) = 1 \text{ mol}$, c) $n(\text{Si}) = 1 \text{ mol}$, $n(\text{TiSi}_2) = 4 \text{ mol}$.
99. 0,026 hmot.%(C).
100. 0,28 hmot.%(O) (reálné chování) a 0,235 hmot.%(O) (ideální chování).
101. $4,5 \cdot 10^{-6}$ hmot.%(S) (reálné chování) a $5 \cdot 10^{-7}$ hmot.%(S) (ideální chování).
102. $\text{pH} = 10,26$.
103. $\text{pH} = 3,27$.
104. $[\alpha = 0,4657]$, $c = 1,355 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$.
105. $[c_{\text{H}^+} = 10^{-3,77} = 1,698 \cdot 10^{-4} = (c_{\text{Ac}^-} + c_{\text{Bc}^-})$,
 $K_{\text{HAc}} = \frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{Ac}^-}}{c_{\text{HAc},\text{poc}} - c_{\text{Ac}^-}}$; $c_{\text{Ac}^-} = 9,343 \cdot 10^{-5}$, $c_{\text{Bc}^-} = c_{\text{H}^+} - c_{\text{Ac}^-} = 7,637 \cdot 10^{-5}$]
 $K_{\text{HBC}} = 1,405 \cdot 10^{-5}$.
106. $K = \frac{c_{\text{H}^+}^2 \cdot \gamma_{\pm}^2}{0,001 - c_{\text{H}^+}} = 1,328 \cdot 10^{-3}$; $\gamma_{\pm} = 0,97016$.
107. $K = 4,37 \cdot 10^{-4}$.
108. a) 1,11 % , $\text{pH} = 11,1$; b) 11,1 % , $\text{pH} = 10,1$.
109. $\beta = 4,8 \cdot 10^{-4}$, $\text{pH} = 6,32$.
110. $K_{\text{BOH}} = 5,9 \cdot 10^{-6}$.
111. Roztok reaguje alkalicky \implies sůl slabé kyseliny a silné zásady, $K_{\text{HA}} = 1,95 \cdot 10^{-4}$.
112. $c = 0,0679 \text{ mol/dm}^3$.
113. $[c_{\text{H}^+} = 2,2387 \cdot 10^{-10} \text{ mol/dm}^3$, $c_{\text{OH}^-} = 4,4668 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$,
 $c_{\text{BOH}} = 0,0025 \text{ mol/dm}^3$, $c_{\text{HA}} = 2,4553 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$]
 $K_{\text{HA}} = 4,073 \cdot 10^{-12}$.
114. $K_{\text{HA}} = 5,65 \cdot 10^{-8}$... kyselina chlorná.
115. $c_{\text{CaF}_2} = 2,04 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3 > c_{\text{AgCl}} = 1,12 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$.
116. $K_s = 7,1 \cdot 10^{-9}$.
117. $K_s = 9,90 \cdot 10^{-54}$; $\gamma_{\pm} = 0,99996$ – je možno předpokládat ideální chování roztoku.
118. 1,257 mg (řešení aproximacemi - 4.aprox. $\gamma_{\pm} = 0,90356$, $c = 1,392 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$).

119. a) 0,744 % ($c_A = 1,979 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$; A = Ag_2MoO_4),
 b) 0,029 % ($K_s = (2 \cdot c_A + c_{\text{AgNO}_3})^2 \cdot c_A$, aproximacemi $c_A = 7,633 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$),
 c) 0,230 % ($K_s = (2 \cdot c_A)^2 \cdot c_{\text{Na}_2\text{MoO}_4}$, aproximacemi $c_A = 6,132 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$).
120. Rozpustnost v čisté vodě: $2,825 \cdot 10^{-8} \text{ mol/dm}^3$ ($\gamma_{\pm} = 0,9993$),
 a) $3,21 \cdot 10^{-8} \text{ mol/dm}^3$, ($\gamma_{\pm} = 0,8795$),
 b) $4,24 \cdot 10^{-8} \text{ mol/dm}^3$, ($\gamma_{\pm} = 0,6663$),
 c) $1,02 \cdot 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$, ($\gamma_{\pm} = 0,2770$) - přítomnost $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ zvyšuje rozpustnost Tl_2S .
121. a) $4,126 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ ($\gamma_{\pm} = 0,9746$), b) $4,69 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$ ($\gamma_{\pm} = 0,6658$),
 c) $5,28 \cdot 10^{-9} \text{ mol/dm}^3$ ($\gamma_{\pm} = 0,7899$), d) $5,09 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ ($\gamma_{\pm} = 0,7899$),
 e) $6,04 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ ($\gamma_{\pm} = 0,6657$). Nejvýhodnější je promývání roztokem KIO_3 .

TABULKY

Tabulka I Základní fyzikální konstanty

Veličina	Symbol a hodnota	
Rychlost světla ve vakuu	c	$= 2,997\,924 \cdot 10^8 \text{ m/s}$
Náboj elektronu	e	$= 1,602\,189 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Planckova konstanta	h	$= 6,626\,176 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$
Avogadrova konstanta	N_A	$= 6,022\,045 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Klidová hmotnost elektronu	m_e	$= 9,109\,534 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
Klidová hmotnost neutronu	m_n	$= 1,674\,954 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
Klidová hmotnost protonu	m_p	$= 1,676\,48 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
Faradayova konstanta	F	$= 96\,484,6 \text{ C/mol}$
Boltzmannova konstanta	k_B	$= 1,380\,662 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$
Plynová konstanta	R	$= 8,314\,41 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Permitivita vakua	ϵ_o	$= 8,854\,187 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$
Permeabilita vakua	μ_o	$= 1,256\,637 \cdot 10^{-6} \text{ H/m}$
Rydbergova konstanta pro vodík	R_∞	$= 1,097\,775 \cdot 10^7 \text{ m}^{-2}$
Stefanova-Boltzmannova konstanta	σ	$= 5,670\,32 \cdot 10^{-8} \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-4}$
Gravitační konstanta	κ	$= 6,672 \cdot 10^{-11} \text{ N}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-2}$
Normální tíhové zrychlení	g	$= 9,806\,65 \text{ m/s}^2$
Normální tlak	p^o	$= 101,325 \text{ kPa}$

Převzato z J.Phys.Chem.Ref.Data, Vol.28, No.6, 1999.

Tabulka II Standardní atomové hmotnosti prvků
(vztažené na izotop uhlíku $^{12}\text{C} = 12$)

Název	Symbol	Atomové číslo	Atomová hmotnost	Poznámky 3, 4, 5		
Aktinium*(227)	Ac	89	227,0278			
Americium*(243)	Am	95	243,0614			
Antimon	Sb	51	121,757(3)	g		
Argon	Ar	18	39,948(1)	g		r
Arsen	As	33	74,92159(2)			
Astat*(210)	At	85	209,9871			
Baryum	Ba	56	137,327(7)			
Berkelium*(247)	Bk	97	247,0703			
Beryllium	Be	4	9,012182(3)			
Bismut	Bi	83	208,98037(3)			
Bor	B	5	10,811(5)	g	m	r
Brom	Br	35	79,904(1)			
Cer	Ce	58	140,115(4)	g		
Cesium	Cs	55	132,90543(5)			
Cín	Sn	50	118,710(7)	g		
Curium*(247)	Cm	96	247,0703			
Draslík	K	19	39,0983(1)	g		
Dusík	N	7	14,00674(7)	g		r
Dysprosium	Dy	66	162,50(3)	g		
Einsteinium*(252)	Es	99	252,083			
Erbium	Er	68	167,26(3)	g		
Europium	Eu	63	151,965(9)	g		
Fermium*(257)	Fm	100	257,0951			
Fluor	F	9	18,9984032(9)			
Fosfor	P	15	30,973762(4)			
Francium	Fr	87				
Gadolinium	Gd	64	157,25(3)	g		
Gallium	Ga	31	69,723(1)			
Germanium	Ge	32	76,61(2)			
Hafnium	Hf	72	178,49(2)			
Helium	He	2	4,002602(2)	g		r
Hliník	Al	13	26,981539(5)			
Holmium	Ho	67	164,93032(3)			
Hořčík	Mg	12	24,3050(6)			
Chlor	Cl	17	35,4527(9)		m	
Chrom	Cr	24	51,9961(6)			
Indium	In	49	114,818(3)			
Iridium	Ir	77	192,22(3)			
Jod	I	53	126,90447(3)			
Kadmium	Cd	48	112,411(8)	g		
Kalifornium*(251)	Cf	98	251,0796			

Tab. II pokračování

Název	Symbol	Atomové číslo	Atomová hmotnost	Poznámky 3, 4, 5		
Kobalt	Co	27	58,93320(1)			
Křemík	Si	14	28,0855(3)			r
Krypton	Kr	36	83,80(1)	g	m	
Kyslík	O	8	15,9994(3)	g		r
Lanthan	La	57	138,9055(2)	g		
Lawrencium*(262)	Lr	103	262,11			
Lithium	Li	3	6,941(2)	g	m	r
Lutecium	Lu	71	174,967(1)	g		
Mangan	Mn	25	54,93805(1)			
Měď	Cu	29	63,546(3)			r
Mendelevium*(258)	Md	101	258,10			
Molybden	Mo	42	95,94(1)	g		
Neodym	Nd	60	144,24(3)	g		
Neon	Ne	10	20,1797(6)	g	m	
Neptunium*(237)	Np	93	237,0482			
Nikl	Ni	28	58,6934(2)			
Niob	Nb	41	92,90638(2)			
Nobelium*(259)	No	102	259,1009			
Olovo	Pb	82	207,2(1)	g		r
Osmium	Os	76	190,23(3)	g		
Palladium	Pd	46	106,42(1)	g		
Platina	Pt	78	195,08(3)			
Plutonium*(244)	Pu	94	244,0642			
Polonium*(209)	Po	84	208,9824			
Praseodym	Pr	59	140,90765(3)			
Promethium*(145)	Pm	61	144,9127			
Protaktinium*(231)	Pa	91	231,03588(2)			
Radium*(226)	Ra	88	226,0254			
Radon	Rn	86				
Rhenium	Re	75	186,207(1)			
Rhodium	Rh	45	102,90550(3)			
Rtuť	Hg	80	200,59(2)			
Rubidium	Rb	37	85,4678(3)	g		
Ruthenium	Ru	44	101,07(2)	g		
Ramarium	Sm	62	150,36(3)	g		
Relen	Se	34	78,96(3)			
Síra	S	16	32,066(6)	g		r
Skandium	Sc	21	44,955910(9)			
Sodík	Na	11	22,989768(6)			
Stříbro	Ag	47	107,8682(2)	g		
Stroncium	Sr	38	87,62(1)	g		r
Tantal	Ta	73	180,9479(1)			
Technecium*(98)	Tc	43	97,9072			
Tellur	Te	52	127,60(3)	g		

Tab. II pokračování

Název	Symbol	Atomové číslo	Atomová hmotnost	Poznámky 3, 4, 5		
Terbium	Tb	65	158,92534(3)			
Thallium	Tl	81	204,3833(2)			
Thorium*(232)	Th	90	232,0381(1)	g		
Thulium	Tm	69	168,93421(3)			
Titan	Ti	22	47,88(3)			
Uhlík	C	6	12,011(1)	g		r
Unnilhexium*(263)	Unh	106	263,118			
Unnilpentium*(262)	Unp	105	262,114			
Unnilquadium*(261)	Unq	104	261,11			
Unnilseptium*(262)	Uns	107	262,12			
Uran*	U	92	238,0289(1)	g	m	
Vanad	V	23	50,9415(1)			
Vápník	Ca	20	40,078(4)	g		
Vodík	H	1	1,00794(7)	g	m	r
Wolfram	W	74	183,84(1)			
Xenon	Xe	54	131,29(2)	g	m	
Ytterbium	Yb	70	173,04(3)	g		
Yttrium	Y	39	88,90585(2)			
Zinek	Zn	30	65,39(2)			
Zirkonium	Zr	40	91,224(2)	g		
Zlato	Au	79	196,96654(3)			
Železo	Fe	26	55,847(3)			

Převzato z J. Phys. Chem. Ref. Data 22, No.6., 1993.

Poznámky:

- 1) Atomové hmotnosti mnoha prvků nejsou invariantní, neboť závisí na původu a zpracování (viz další body). Uvedené hmotnosti a v závorce specifikované nejistoty v určení posledního místa se vztahují k prvkům, tak jak se vyskytují na Zemi.
- 2) Prvky označené hvězdičkou nemají stabilní nuklidy. V této tabulce uvádíme jako příklad jediný izotop s nejdelším poločasem rozpadu. V závorce u názvu je uvedeno hmotové číslo izotopu. (Informace o dalších izotopech najdete v původní práci.) U thoria, protaktinia a uranu, které mají charakteristické složení izotopů, jsou atomové hmotnosti tabelovány.
- 3) U prvků s poznámkou g (poslední sloupec) jsou známy geologické vzorky se složením izotopů, které je mimo rozsah obvyklý u normálních materiálů. Rozdíl mezi atomovou hmotností takového vzorku a hmotností uvedenou v tabulce může přesáhnout specifikovanou nejistotu v hodnotě poslední platné cifry.
- 4) U prvků s poznámkou m, která se týká komerčních materiálů, se může vyskytnout pozměněné složení izotopů vzhledem k tajnému nebo neuvedenému způsobu frakcionace izotopů. Atomové hmotnosti se pak mohou lišit od tabelovaných hodnot podstatně.
- 5) Poznámka r u prvků naznačuje, že rozmezí ve složení izotopů normálního materiálu zemského původu znemožňuje přesnější udání atomové hmotnosti. Tabelované hodnoty lze použít pro jakýkoliv normální materiál.

Tabulka III Kritické veličiny látek

Látka	Vzorec	T_c K	p_c MPa	V_{mc} $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
Argon	Ar	150,8	4,87	75
Oxid uhelnatý	CO	132,91	3,499	93
Fosgen	COCl ₂	455	5,674	190
Oxid uhličitý	CO ₂	304,17	7,386	94,3
Chlor	Cl ₂	416,95	7,991	122,9
Těžká voda	D ₂ O	643,89	21,671	56,27
Fluor	F ₂	144,3	5,218	66,2
Chlorovodík	HCl	324,6	8,308	81
Kyanovodík	HCN	456,8	5,39	139
Fluorovodík	HF	461	6,485	69
Vodík	H ₂	33,2	1,297	65
Voda	H ₂ O	647,14	22,064	55,95
Sulfan	H ₂ S	373,2	8,94	98
Amoniak	NH ₃	405,6	11,35	72
Oxid dusnatý	NO	180	6,48	58
Oxid dusičitý	NO ₂	431	10,1	83,5
Dusík	N ₂	126,2	3,39	89
Kyslík	O ₂	154,581	5,043	73,37
Ozon	O ₃	261,0	5,573	88,9
Oxid siřičitý	SO ₂	430,8	7,884	122
Oxid sírový	SO ₃	491	8,21	127
Tetrachlormethan	CCl ₄	556,4	4,560	276,0
Formaldehyd	CH ₂ O	408,0	6,6	
Mravenčí kyselina	CH ₂ O ₂	580,0	7,39	120,0
Chlormethan	CH ₃ Cl	416,25	6,679	139,0
Nitromethan	CH ₃ NO ₂	588,0	6,313	173,0
Methan	CH ₄	190,564	4,599	98,6
Methanol	CH ₄ O	512,5	8,084	118
Methylamin	CH ₅ N	430,0	7,458	140,0
Acetylen	C ₂ H ₂	308,33	6,139	113
Keten	C ₂ H ₂ O	380,0	6,5	145,0
Acetonitril	C ₂ H ₃ N	547,9	4,83	173,0
Ethylen	C ₂ H ₄	282,34	5,039	130
Ethanal	C ₂ H ₄ O	461,0	5,6	154,0
Oxiran	C ₂ H ₄ O	469,0	7,19	140,0
Octová kyselina	C ₂ H ₄ O ₂	594,4	5,786	171,0
Ethan	C ₂ H ₆	305,32	4,872	145,5
Ethanol	C ₂ H ₆ O	514	6,137	167
Dimethylether	C ₂ H ₆ O	400,1	5,370	178,0
1,2-Ethandiol	C ₂ H ₆ O ₂	645,0	7,701	186,0
Propadien	C ₃ H ₄	393	5,47	162,0
Propin	C ₃ H ₄	402,38	5,628	164
Propylen	C ₃ H ₆	364,85	4,601	181
Aceton	C ₃ H ₆ O	508,1	4,701	209,0

Tabulka III - pokračování

Látka	Vzorec	T_c K	p_c MPa	V_{mc} $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$
Propan	C_3H_8	369,83	4,248	200
1-Propanol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	536,71	5,170	218,5
2-Propanol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	508,3	4,762	220,0
1,3-Butadien	C_4H_6	425	4,33	221
Acetanhydrid	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$	569,0	4,681	290,0
1-Buten	C_4H_8	419,57	4,023	240
Cis-2-buten	C_4H_8	435,58	4,197	234
Trans-2-buten	C_4H_8	428,63	3,985	238
2-Methyl-2-propen	C_4H_8	417,8	4,002	239
Octan ethylnatý	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	523,2	3,83	286,0
Butan	C_4H_{10}	425,12	3,796	255
2-Methylpropan	C_4H_{10}	408,15	3,648	259
Diethylether	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	466,7	3,637	280,0
1-Butanol	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	562,9	4,413	274,0
Cyklopentan	C_5H_{10}	511,6	4,509	260,0
1-Penten	C_5H_{10}	464,78	3,527	295
Pentan	C_5H_{12}	469,7	3,37	311
2-Methylbutan	C_5H_{12}	460,43	3,381	306
2,2-Dimethylpropan	C_5H_{12}	433,78	3,199	303
1-Pentanol	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$	586,0	3,850	326,0
Benzen	C_6H_6	562,16	4,898	259
Fenol	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$	694,2	6,130	229,0
Anilin	$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$	699,0	5,309	270,0
Cyklohexen	C_6H_{10}	560,4	4,347	292,0
Cyklohexanon	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$	629,0	3,850	312,0
Cyclohexan	C_6H_{12}	553,5	4,07	308
Cyklohexanol	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$	625,0	3,75	327,0
Hexan	C_6H_{14}	507,6	3,025	368
Toluen	C_7H_8	591,79	4,104	316
Heptan	C_7H_{16}	540,2	2,74	428
Styren	C_8H_8	636,2	4,053	347,2
Ethylbenzen	C_8H_{10}	619,09	3,609	374,0
o-Xylen	C_8H_{10}	630,2	3,729	369,0
p-Xylen	C_8H_{10}	616,2	3,516	379,0
m-Xylen	C_8H_{10}	617,05	3,535	376
Oktan	C_8H_{18}	568,7	2,49	492
Propylbenzen	C_9H_{12}	638,3	3,202	440,0
Isopropylbenzen	C_9H_{12}	631,0	3,212	428,0
Nonan	C_9H_{20}	594,6	2,29	555
Naftalen	C_{10}H_8	748,4	4,053	410,0
Dekan	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	617,7	2,11	624

Tabulka IV Konstanty van der Waalsovy rovnice

Látka	Vzorec	a	$b \cdot 10^5$
		Pa m ⁶ mol ⁻²	m ³ mol ⁻¹
Argon	Ar	0,136169	3,21805
Oxid uhelnatý	CO	0,147223	3,94761
Fosgen	COCl ₂	1,063989	8,33378
Oxid uhličitý	CO ₂	0,365281	4,27984
Chlor	Cl ₂	0,634411	5,42254
Těžká voda	D ₂ O	0,55789	3,08783
Fluor	F ₂	0,11637	2,874
Chlorovodík	HCl	0,369832	4,06043
Kyanovodík	HCN	1,128931	8,8076
Fluorovodík	HF	0,955643	7,38773
Vodík	H ₂	0,024782	2,66022
Voda	H ₂ O	0,553498	3,04813
Sulfan	H ₂ S	0,454307	4,33835
Amoniak	NH ₃	0,422672	3,71383
Oxid dusnatý	NO	0,145805	2,88681
Oxid dusičitý	NO ₂	0,536336	4,43482
Dusík	N ₂	0,137001	3,86883
Kyslík	O ₂	0,138174	3,18557
Ozon	O ₃	0,35645	4,8671
Oxid siřičitý	SO ₂	0,68645	5,6787
Oxid sírový	SO ₃	0,856295	6,21525
Tetrachlormethan	CCl ₄	1,7976	12,6807
Formaldehyd	CH ₂ O ₂	0,7355	6,4245
Mravenčí kyselina	CH ₂ O	1,32744	8,1565
Chlormethan	CH ₃ Cl	0,5649	6,4768
Nitromethan	CH ₃ NO ₂	1,9707	9,6797
Methan	CH ₄	0,230262	4,30623
Methanol	CH ₄ O	0,94747	6,58852
Methylamin	CH ₅ N	0,72297	5,9919
Acetylen	C ₂ H ₂	0,451583	5,21961
Keten	C ₂ H ₂ O	0,64782	6,0756
Acetonitril	C ₂ H ₃ N	1,1242	11,7889
Ethylen	C ₂ H ₄	0,461322	5,82302
Oxiran	C ₂ H ₄ O	0,89211	6,779
Ethanal	C ₂ H ₄ O	1,10667	8,5553
Octová kyselina	C ₂ H ₄ O ₂	1,78067	10,6763
Ethan	C ₂ H ₆	0,557965	6,5128
1,2-Ethandiol	C ₂ H ₆ O	1,57535	8,7043
Ethanol	C ₂ H ₆ O	1,255376	8,70416
Dimethylether	C ₂ H ₆ O	0,86929	7,7431
Propadien	C ₃ H ₄	1,21645	10,2005
Propin	C ₃ H ₄	0,838924	7,43023
Propylen	C ₃ H ₆	0,843685	8,24104
Aceton	C ₃ H ₆ O	1,60145	11,2326

Tabulka IV - pokračování

Látka	Vzorec	a Pa m ⁶ mol ⁻²	$b \cdot 10^5$ m ³ mol ⁻¹
Propan	C ₃ H ₈	0,938909	9,04769
1-Propanol	C ₃ H ₈ O	1,62477	10,887
2-Propanol	C ₃ H ₈ O	1,58218	11,093
1,3-Butadien	C ₄ H ₆	1,216449	10,2005
Acetanhydrid	C ₄ H ₆ O ₂	2,01692	12,6326
1-Buten	C ₄ H ₈	1,276035	10,8386
Cis-2-buten	C ₄ H ₈	1,318259	10,7857
Trans-2-buten	C ₄ H ₈	1,344438	11,1783
2-Methyl-2-propen	C ₄ H ₈	1,27193	10,8495
Octan ethylnatý	C ₄ H ₈ O ₂	2,8421	14,1968
Butan	C ₄ H ₁₀	1,388356	11,6387
2-Methylpropan	C ₄ H ₁₀	1,331645	11,6275
1-Butanol	C ₄ H ₁₀ O	2,09379	13,2412
Diethylether	C ₄ H ₁₀ O	1,74637	13,3357
1-Penten	C ₅ H ₁₀	1,786048	13,695
Cyklopentan	C ₅ H ₁₀	1,69272	11,7915
1-Pentanol	C ₅ H ₁₂ O	2,60099	15,8182
Pentan	C ₅ H ₁₂	1,90904	14,4847
2-Methylbutan	C ₅ H ₁₂	1,828462	14,1527
2,2-Dimethylpropan	C ₅ H ₁₂	1,715255	14,0921
Benzen	C ₆ H ₆	1,881503	11,9278
Fenol	C ₆ H ₆ O	2,29252	11,7691
Anilin	C ₆ H ₇ N	2,8377	13,6831
Cyklohexanon	C ₆ H ₁₀ O	2,99671	16,9789
Cyklohexen	C ₆ H ₁₀	2,19264	14,1203
Cyclohexan	C ₆ H ₁₂	2,195051	14,1333
Cyklohexanol	C ₆ H ₁₂ O	3,03761	17,3208
Hexan	C ₆ H ₁₄	2,483829	17,4388
Toluen	C ₇ H ₈	2,488466	14,9858
Heptan	C ₇ H ₁₆	3,105721	20,4892
Styren	C ₈ H ₈	3,61482	20,4161
Ethylbenzen	C ₈ H ₁₀	3,09688	17,8274
o-Xylen	C ₈ H ₁₀	3,10576	17,5633
m-Xylen	C ₈ H ₁₀	3,140907	18,1406
p-Xylen	C ₈ H ₁₀	3,14919	18,2135
Oktan	C ₈ H ₁₈	3,78766	23,7358
Propylbenzen	C ₉ H ₁₂	3,7105	20,7168
Isopropylbenzen	C ₉ H ₁₂	2,91216	16,3131
Nonan	C ₉ H ₂₀	4,502131	26,9842
Naftalen	C ₁₀ H ₈	4,0299	19,1901
Dekan	C ₁₀ H ₂₂	5,273228	30,4239

Tabulka V Vlastnosti kapalin při teplotě 20°C

Látka	ρ g/cm ³	n_D	η mPa.s	γ mN m ⁻¹
Aceton	0,78989	1,35868	0,3228	23,32
Acetonitril	0,7822	1,34411	0,342	29,1
Anilin	1,02173	1,58628	4,400	43,26
Benzen	0,87901	1,50112	0,6487	28,88
Brombenzen	1,495	1,5602	1,124	36,34
1-butanol	0,8097	1,3993	2,93	24,57
Cyklohexan	0,77855	1,42623	0,980	24,98
Cyklopentan	0,74538	1,40645	0,439	22,42
Diethylether	0,71337	1,35243	0,242	17,06
1,2-Ethandiol	1,1135	1,4318	20,82	46,49
Ethanol	0,78937	1,36143	1,19	22,32
Ethylbenzen	0,86702	1,49588	0,6783	29,04
Glycerol	1,26134	1,4746	1412,0	63,3
Heptan	0,68376	1,38764	0,4181	20,30
Hexan	0,65937	1,37486	0,3126	18,41
Chlorbenzen	1,10630	1,52481	0,799	33,28
Methanol	0,79129	1,32840	0,5506	22,55
Mravenčí kyselina	1,2203	1,37140	2,707	37,58
Nitrobenzen	1,2034	1,5523	2,034	43,35
Octan ethylnatý	0,90063	1,37239	0,4583	23,75
Octová kyselina	1,04926	1,3719	1,211	27,42
Oktan	0,70252	1,39743	0,5466	20,5
Pentan	0,62624	1,35748	0,2350	14,8
1-Pentanol	0,8151	1,4100	4,40	25,60
1-Propanol	0,80375	1,38556	2,234	23,70
2-Propanol	0,78545	1,37720	2,49	21,35
Propionová kyselina	0,9934	1,3865	1,09	26,70
Pyridin	0,98319	1,51016	0,952	36,88
Sirouhlík	1,26276	1,62799	0,363	32,25
Tetrachlormethan	1,594	1,4603	0,965	26,75
Toluen	0,86696	1,49693	0,5866	28,53
Trichlormethan	1,48913	1,4455	0,568	27,16
Voda	0,99821	1,33299	1,0019	72,583

Tabulka VI Termochemické vlastnosti látek

Molární tepelná kapacita je dána vztahem $C_{pm}^o = a + bT + cT^2 + dT^{-2}$ J K⁻¹mol⁻¹

Látka	<i>a</i>	<i>b</i> .10 ³	<i>c</i> .10 ⁶	<i>d</i> .10 ⁻⁵	Teplota K	(ΔH_{sl}^o) ₂₉₈ kJ mol ⁻¹	(ΔG_{sl}^o) ₂₉₈ kJ mol ⁻¹	<i>S</i> ₂₉₈ ^o J K ⁻¹ mol ⁻¹
Br ₂ (g)	36,42	1,10	0,12		331-3000	30,91	3,20	245,39
C (s)	7,91	13,62		-2,34	200-4000	0,00	0,00	5,74
Cl ₂ (g)	34,26	2,80		-0,28	200-4000	0,00	0,00	223,08
Fe (s)	16,17	35,07	-10,95		200-2200	0,00	0,00	27,31
F ₂ (g)	30,58	7,53	-1,70		200-4000	0,00	0,00	202,77
H ₂ (g)	26,64	4,51	-0,38		200-4000	0,00	0,00	130,68
N ₂ (g)	27,32	6,20	-0,96		200-4000	0,00	0,00	191,61
O ₂ (g)	28,50	6,43	-0,84		200-4000	0,00	0,00	205,15
S (s) rhombická	14,67	28,03		-6,63	200-800	0,00	0,00	32,04
S ₂ (g)	33,27	4,64	-0,61		718-3000	128,60	79,62	228,16
AlCl ₃ (s)	63,06	92,13		-2,17	200-1500	-705,64	-630,06	109,24
Al ₂ O ₃ (s)	66,78	68,21		-15,34	200-3000	-1675,97	-1582,59	50,91
BaCO ₃ (s)	86,90	48,95		-11,97	298-1079	-1210,85	-1132,25	112,13
BaSO ₄ (s)	141,42			-35,27	298-1300	-1465,24	-1372,88	132,21
Ca(OH) ₂ (s)	47,19	156,49		-89,85	200-1000	-986,09	-898,47	83,34
CaCO ₃ (s)	104,52	21,92		-25,94	298-1200	-1206,83	-1128,37	87,99
CaO (s)	39,87	14,26		-2,21	200-3600	-635,09	-603,52	38,19
CaSO ₄ (s)	70,21	98,74			298-1400	-1432,60	-1320,30	106,69
CO (g)	26,88	7,57	-1,42		200-3000	-110,53	-137,14	197,55
COCl ₂ (g)	65,01	18,17	-4,98	-11,14	298-2000	-220,08	-205,94	283,74
CO ₂ (g)	31,58	27,09	-5,99		200-3000	-393,51	-394,37	213,67
CS ₂ (g)	41,55	20,67		-4,85	200-3000	116,70	66,57	237,77
CuO (s)	34,78	28,61		-7,75	200-2000	-156,07	-128,31	42,57
CuSO ₄ (s)	67,49	127,36		-40,52	200-2000	-769,99	-660,84	109,21

Tabulka VI - pokračování

Látka	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	$d \cdot 10^{-5}$	Teplota K	$(\Delta H_{sl}^o)_{298}$ kJ mol ⁻¹	$(\Delta G_{sl}^o)_{298}$ kJ mol ⁻¹	S_{298}^o J K ⁻¹ mol ⁻¹
C ₂ N ₂ (g)	53,33	24,02		-4,23	200-4000	309,07	297,61	241,57
FeO(s)	45,53	17,36	-3,57		298-2000	-272,05	-251,44	60,73
FeS ₂ (s)	45,31	59,34		-20,79	200-1400	-171,54	-160,07	52,88
Fe ₂ O ₃ (s)	41,48	233,04		-107,47	200-950	-825,51	-743,56	87,35
Fe ₃ O ₄ (s)	67,19	280,97		-61,27	200-900	-1120,91	-1017,49	145,19
HBr (g)	26,37	7,16	-1,12		298-3000	-36,38	-53,40	198,59
HCl (g)	27,01	5,59	-0,67		200-3000	-92,31	-95,30	186,79
HCN (g)	32,35	19,52	-3,20		200-4000	135,14	124,73	201,83
HF (g)	27,84	2,68		0,13	200-3000	-273,30	-275,40	173,67
HNO ₃ (g)	50,33	48,74		-11,14	298-3000	-133,91	-73,78	266,78
H ₂ O (g)	28,87	14,59	-1,67		200-3000	-241,81	-228,59	188,72
H ₂ O (l)	66,54	28,13			280-500	-285,84	-237,17	69,91
H ₂ O ₂ (g)	35,56	31,96	-6,14		200-3000	-135,88	-105,72	234,41
H ₂ S (g)	28,34	21,12	-3,80		200-3000	-20,60	-33,48	205,69
H ₂ SO ₄ (l)	80,83	193,26		0,55	283-1000	-814,01	-690,01	156,91
KBr (s)	48,96	5,60	13,19		200-1500	-393,80	-380,44	95,91
KCl (s)	47,76	6,90	12,66		200-1500	-436,69	-408,77	82,53
KNO ₃ (s)	60,88	118,78			298-401	-494,55	-394,64	132,88
Mg(OH) ₂ (s)	46,99	102,85			298-541	-924,66	-833,71	63,18
MgCO ₃ (s)	26,04	191,42	-87,65		200-1000	-1111,69	-1028,17	65,82
MgO (s)	35,54	15,19		-2,31	200-4000	-601,24	-568,96	26,91
MgSO ₄ (s)	65,80	111,94	-26,81		200-2400	-1261,79	-1147,47	91,35
NH ₃ (g)	26,25	35,66	-6,24		200-3000	-45,94	-16,45	192,66
NH ₄ Cl (s)	13,92	306,74	-210,81		200-457	-314,57	-203,15	94,82
(NH ₄) ₂ SO ₄ (s)	103,55	280,75			298-600	-1180,26	-901,35	220,08

Tabulka VI - pokračování

Látka	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	$d \cdot 10^{-5}$	Teplota K	$(\Delta H_{sl}^o)_{298}$ kJ mol ⁻¹	$(\Delta G_{sl}^o)_{298}$ kJ mol ⁻¹	S_{298}^o J K ⁻¹ mol ⁻¹
NO (g)	27,38	7,88	-1,56		298-3000	91,26	85,79	216,64
NOCl (g)	41,95	14,19		-2,35	200-3000	52,70	67,08	261,47
NO ₂ (g)	34,39	21,43		-4,45	298-3000	34,19	52,29	240,06
N ₂ O ₄ (g)	77,02	48,77		-11,35	298-3000	11,11	99,68	304,35
NaBr (s)	47,09	14,93		-0,85	200-2000	-361,41	-349,27	86,79
NaCl (s)	45,98	11,09	8,11		200-1500	-411,12	-384,04	72,09
NaHCO ₃ (s)	44,89	143,89			298-500	-949,08	-851,11	101,25
NaNO ₃ (s)	25,69	225,89			298-579	-468,19	-367,36	116,40
NaOH (s)	50,64	-9,91	119,04		200-572	-425,94	-379,76	64,42
Na ₂ CO ₃ (s)	76,57	73,81	118,83		200-723	-1130,78	-1048,05	138,74
O ₃ (g)	35,50	25,55		-5,64	298-2000	141,80	162,26	238,90
PCl ₃ (g)	71,16	10,27		-2,00	200-4000	-288,70	-269,62	311,65
PCl ₅ (g)	111,04	18,87		-3,67	200-4000	-360,20	-290,31	364,23
PH ₃ (g)	32,09	34,43	-5,88		200-4000	22,88	30,89	210,22
SO ₂ (g)	36,15	21,39	-4,91		200-3000	-296,81	-300,14	248,11
SO ₂ Cl ₂ (g)	75,97	25,76		-4,85	200-4000	-354,81	-310,35	311,0
SO ₃ (g)	44,24	37,58		-8,91	200-3000	-395,90	-371,16	256,44
Acetanhydrid (g)	112,83	120,86		-44,81	298-1000	-575,72	-476,68	389,95
Aceton (g)	21,13	204,61	-63,08		200-1500	-217,15	-153,43	297,62
Acetonitril (g)	20,68	117,30	-39,85		298-1000	74,04	91,81	243,47
Acetylen (g)	34,72	39,75	-7,92		200-3000	227,40	209,89	200,82
Anilin (g)	23,47	351,16	-123,33		273-1500	87,03	166,71	319,80
Benzen (g)	23,20	261,73	-75,20		298-2000	82,80	129,61	269,05
1,3-Butadien (g)	22,73	222,69	-73,84		298-1500	110,16	150,67	278,74
Butan (g)	17,80	306,69	-95,87		273-1500	-125,77	-16,73	309,91

Tabulka VI - pokračování

Látka	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	$d \cdot 10^{-5}$	Teplota K	$(\Delta H_{sl}^o)_{298}$ kJ mol ⁻¹	$(\Delta G_{sl}^o)_{298}$ kJ mol ⁻¹	S_{298}^o J K ⁻¹ mol ⁻¹
1-Butanol (g)	19,13	340,45	-111,38		200-1500	-274,68	-150,49	36
1-Buten (g)	17,88	261,44	-82,26		298-1500	-0,13	71,29	30
Cis-2-buten (g)	7,31	271,84	-85,03		298-1500	-6,99	65,85	30
Trans-2-buten (g)	21,10	251,63	-77,02		298-1500	-11,17	62,97	29
Cyklobutan (g)	-9,40	310,07	-101,43		298-1500	28,40	110,60	26
Cyklohexan (g)	-31,48	524,95	-176,80		298-1500	-123,30	31,83	29
Cyklohexanol (g)	-37,43	624,73	-249,63		298-1000	-294,55	-117,93	32
Cyklohexanon (g)	-31,52	551,64	-221,79		298-1000	227,54	364,41	33
Cyklohexen (g)	-7,99	428,25	-142,28		298-1500	-4,60	107,68	31
Cyklopentan (g)	-22,28	407,14	-133,92		298-1500	-78,40	37,43	29
Dekan (g)	47,15	722,75	-230,16		298-1500	-249,66	33,15	54
Diethyléter (g)	42,30	290,25	-86,43		200-1500	-252,21	-122,38	34
Diethyléter (l)	175,20				273-300	-272,50	-118,41	25
Dimethyléter (g)	38,86	117,14	-24,33		200-3000	-184,05	-113,02	26
2,2-Dimethylpropan (g)	21,27	392,69	-128,09		298-1500	-165,98	-15,27	30
Ethan (g)	26,04	115,50	-23,76		200-3000	-84,00	-32,11	22
Ethanal (g)	20,19	132,92	-40,37		200-1500	-165,31	-132,18	26
1,2-Ethandiol (g)	16,17	256,15	-101,22		200-1000	-387,86	-297,14	30
Ethanol (g)	38,45	123,64	-25,78		200-3000	-234,80	-167,93	28
Ethanol (l)	-36,70	500,00			298-323	-277,63	-174,76	16
Ethylbenzen (g)	-21,13	574,56	-243,50		273-1000	29,92	130,70	36
Ethylen (g)	24,84	82,56	-17,11		200-3000	52,40	68,24	21
Fenol (g)	47,11	259,22	-74,90		298-2000	-96,40	-32,76	31
Formaldehyd (g)	24,97	44,20	-9,07		200-3000	-108,70	-102,51	21
Heptan (g)	32,06	514,83	-162,95		298-1500	-187,78	8,00	42

Tabulka VI - pokračování

Látka	<i>a</i>	<i>b</i> .10 ³	<i>c</i> .10 ⁶	<i>d</i> .10 ⁻⁵	Teplota K	(ΔH_{sl}^o) ₂₉₈ kJ mol ⁻¹	(ΔG_{sl}^o) ₂₉₈ kJ mol ⁻¹	ΔS_{sl} J K ⁻¹
Hexan (g)	27,02	445,57	-140,62		298-1500	-167,19	-0,30	
Chlormethan (g)	27,10	61,92	-12,84		200-3000	-81,87	-58,39	
Isopropylbenzen (g)	18,96	527,50	-177,62		298-1500	3,93	136,99	
Keten (g)	27,48	94,70	-38,07		298-1000	-61,09	-60,26	
Methan (g)	18,83	64,88	-11,50		200-3000	-74,69	-50,58	
Methanol (g)	26,98	74,91	-15,14		200-3000	-201,00	-162,37	
Methanol (l)	-63,37	290,52			298-383	-238,57	-166,23	
Methanthiol (g)	20,55	110,48	-37,24		298-1000	-22,90	-9,87	
Methylamin (g)	20,50	124,90	-38,06		273-1500	-23,00	31,99	
2-Methylbutan (g)	18,63	385,31	-121,49		298-1500	-154,47	-14,85	
2-Methylpropan (g)	13,83	317,70	-101,50		273-1500	-134,64	-21,27	
2-Methylpropen (g)	23,41	251,19	-77,64		298-1500	-16,90	58,10	
Mravenčan methylnatý (g)	21,92	161,88	-50,73		200-1500	-355,51	-298,18	
Mravenčí kyselina (g)	33,98	62,98	-13,96		200-3000	-378,80	-351,21	
Naftalen (g)	-28,29	622,96	-268,68		298-1000	150,96	223,59	
Nitromethan (g)	11,58	173,98	-68,00		298-1000	-74,73	-6,95	
Nonan (g)	9,89	765,23	-293,33		298-1000	-229,03	24,77	
Octan ethylnatý (g)	15,70	366,45	-148,67		298-1000	-443,70	-328,22	
Octová kyselina (g)	12,79	193,16	-65,82		200-1500	-432,25	-374,38	
Octová kyselina (l)	53,90	228,72			273-350	-487,02	-392,46	
Oktan (g)	36,94	584,68	-185,75		298-1500	-208,45	16,34	
Oxiran (g)	25,55	106,83	-22,99		200-3000	-52,60	-13,19	
Pentan (g)	21,99	376,23	-118,21		298-1500	-146,44	-8,41	
1-Pentanol (g)	15,72	442,14	-163,15		298-1000	-302,38	-149,75	
1-Penten (g)	23,88	329,49	-104,14		298-1500	-20,92	79,13	

Tabulka VI - pokračování

Látka	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	$d \cdot 10^{-5}$	Teplota K	$(\Delta H_{sl}^o)_{298}$ kJ mol ⁻¹	$(\Delta G_{sl}^o)_{298}$ kJ mol ⁻¹	S_{298}^o J K ⁻¹ mol ⁻¹
Propadien (g)	23,96	137,86	-43,93		298-1500	192,13	202,35	24
Propan (g)	10,66	238,52	-73,64		273-1500	-103,85	-23,60	27
Propanal (g)	22,05	211,51	-57,25		273-1500	-186,00	-124,33	30
1-Propanol (g)	17,69	259,06	-82,43		200-1500	-256,40	-161,21	32
2-Propanol (g)	22,27	257,65	-86,90		200-1500	-272,42	-173,24	30
Propen (g)	14,28	189,47	-58,58		273-1500	20,42	62,83	26
Propin (g)	26,50	129,66	-39,57		298-1000	185,43	194,43	24
Propionová kyselina (g)	24,93	262,44	-103,70		300-1000	-453,50	-366,69	32
Propylbenzen (g)	19,64	523,38	-175,17		298-1500	7,82	137,28	40
Styren (g)	21,67	402,88	-137,61		298-1500	147,36	213,85	34
Tetrachlormethan (g)	104,09	2,08		-19,87	298-2000	-100,42	-58,24	31
Toluen (g)	28,14	324,83	-92,71		273-2000	50,17	122,13	32
Trichlormethan (g)	56,11	54,07		-10,61	200-3000	-102,70	-70,15	29
o-Xylen (g)	40,63	372,60	-103,85		273-2000	19,08	121,88	35
m-Xylen (g)	32,61	384,21	-108,19		273-2000	17,32	118,72	35
p-Xylen (g)	33,28	385,51	-109,00		273-2000	18,03	121,31	35

Tabulka VII Teploty a tepla fázových přeměn

Látka	Vzorec	T_{nbt} K	ΔH_t kJ mol ⁻¹	T_{nbv} K	ΔH_{vjp} kJ mol ⁻¹
Brom	Br ₂	266,0		332,62	30,17
Fosgen	COCl ₂	145,3	5,738	280,8	24,40
Sirouhlík	CS ₂	161,3	4,39	319,4	26,74
Chlor	Cl ₂	172,16	6,410	239,10	20,41
Kyanovodík	HCN	259,91	8,406	298,85	25,22
Kyselina dusičná	HNO ₃	231,56	10,473	293,0	39,46
Voda	H ₂ O	273,15	6,009	373,15	40,65
Peroxid vodíku	H ₂ O ₂	272,15	12,498	433,45	41,3
Jod	I ₂	386,75	15,517	458,39	41,84
Amoniak	NH ₃	195,4	5,653	239,73	23,35
Oxid dusnatý	NO	109,5	2,301	121,39	13,78
Oxid dusičitý	NO ₂	261,9		294,3	19,06
Síra	S	388,36	1,717	717,75	
Oxid siřičitý	SO ₂	197,7	7,401	263,14	24,92
Sulfurylchlorid	SO ₂ Cl ₂	227,0		342,4	31,38
Oxid sírový	SO ₃	290,0	1,966	316,5	41,80
Tetrachlormethan	CCl ₄	250,4	2,515	349,85	29,82
Formaldehyd	CH ₂ O	154,9		253,9	24,48
Mravenčí kyselina	CH ₂ O ₂	281,5	12,682	373,7	21,90
Chlormethan	CH ₃ Cl	175,4	6,431	248,93	21,54
Nitromethan	CH ₃ NO ₂	244,60	9,703	374,34	33,97
Methan	CH ₄	90,7	0,929	111,65	8,17
Methanol	CH ₄ O	175,25	3,167	337,7	35,21
Methylamin	CH ₅ N	179,7	6,134	266,83	25,63
Acetylen	C ₂ H ₂	191,7	3,766	189,2	16,95
Keten	C ₂ H ₂ O	122,0		217,0	20,63
Acetonitril	C ₂ H ₃ N	229,3	8,167	354,8	30,54
Ethylen	C ₂ H ₄	104,0	3,347	169,44	13,544
Ethanal	C ₂ H ₄ O	155,0	3,222	293,95	25,71
Oxiran	C ₂ H ₄ O	161,0	5,171	283,85	25,53
Octová kyselina	C ₂ H ₄ O ₂	298,76	11,715	391,25	23,69
Ethan	C ₂ H ₆	89,88	2,858	184,55	14,715
Ethanol	C ₂ H ₆ O	158,5	5,021	351,45	38,56
Dimethylether	C ₂ H ₆ O	131,7	4,937	248,33	21,51
1,2-Ethandiol	C ₂ H ₆ O ₂	260,2	11,623	470,4	52,51
Propadien	C ₃ H ₄	136,85		238,6	18,62
Propin	C ₃ H ₄	170,4		249,93	22,13
Propen	C ₃ H ₆	87,91	3,004	225,45	18,42
Aceton	C ₃ H ₆ O	176,61	5,715	329,35	29,10
Propan	C ₃ H ₈	85,46	3,523	231,05	19,04

Tabulka VII - pokračování

Látka	Vzorec	T_{nbt} K	ΔH_t kJ mol ⁻¹	T_{nbv} K	$\Delta H_{výp}$ kJ mol ⁻¹
1-Propanol	C ₃ H ₈ O	147,0	5,188	370,34	41,44
2-Propanol	C ₃ H ₈ O	184,7	5,410	355,39	39,85
1,3-Butadien	C ₄ H ₆	164,24	7,983	268,74	22,47
Acetanhydrid	C ₄ H ₆ O ₃	199,11	10,502	411,8	41,21
1-Buten	C ₄ H ₈	87,80	3,849	266,89	22,07
Cis-2-buten	C ₄ H ₈	134,24	7,309	276,87	23,34
Trans-2-buten	C ₄ H ₈	167,60	9,757	274,03	22,72
2-Methyl-1-propen	C ₄ H ₈	132,80	5,920	266,25	21,80
Octan ethylnatý	C ₄ H ₈ O ₂	189,3	10,481	350,3	31,94
Butan	C ₄ H ₁₀	134,81	4,661	272,67	22,44
2-Methylpropan	C ₄ H ₁₀	113,56	4,541	261,23	21,29
Diethylether	C ₄ H ₁₀ O	156,9	7,301	307,65	26,52
1-Butanol	C ₄ H ₁₀ O	183,9	9,372	390,88	43,29
Cyklopentan	C ₅ H ₁₀	179,3	0,607	322,41	27,30
1-Penten	C ₅ H ₁₀	107,94	5,807	303,11	25,20
Pentan	C ₅ H ₁₂	143,43	8,393	309,19	25,79
2-Methylbutan	C ₅ H ₁₂	113,26	5,151	301,02	24,69
2,2-Dimethylpropan	C ₅ H ₁₂	140,01	3,255	282,65	22,74
1-Pentanol	C ₅ H ₁₂ O	195,0	9,832	411,21	44,36
Benzen	C ₆ H ₆	278,68	9,837	353,25	30,74
Fenol	C ₆ H ₆ O	314,0	11,514	454,90	45,69
Anilin	C ₆ H ₇ N	267,0	10,539	457,55	44,53
Cyklohexen	C ₆ H ₁₀	169,63	3,293	356,15	30,46
Cyklohexanon	C ₆ H ₁₀ O	242,0		428,8	37,66
Cyklohexan	C ₆ H ₁₂	279,69	2,678	353,88	29,97
Cyklohexanol	C ₆ H ₁₂ O	298,0	1,699	434,3	45,48
Hexan	C ₆ H ₁₄	177,80	13,029	341,85	28,85
Toluen	C ₇ H ₈	178,0	6,636	383,78	33,18
Heptan	C ₇ H ₁₆	182,54	14,033	371,58	31,47
Styren	C ₈ H ₈	242,52	10,949	418,29	37,03
Ethylbenzen	C ₈ H ₁₀	178,18	9,163	409,34	35,57
o-Xylen	C ₈ H ₁₀	247,97	13,598	417,56	36,63
p-Xylen	C ₈ H ₁₀	286,41	17,113	411,50	35,67
m-Xylen	C ₈ H ₁₀	225,28	11,569	412,25	36,31
Oktan	C ₈ H ₁₈	216,36	20,740	398,82	34,42
Propylbenzen	C ₉ H ₁₂	173,7	9,268	432,37	38,24
Isopropylbenzen	C ₉ H ₁₂	177,12	7,113	425,54	37,53
Nonan	C ₉ H ₂₀	219,63	15,468	423,97	36,91
Naftalen	C ₁₀ H ₈	353,5	18,979	491,1	43,26
Dekan	C ₁₀ H ₂₂	243,49	28,715	447,3	38,75

Tabulka VIII Hodnoty $-(G^\circ - H_{298}^\circ)/T$ ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) při různých teplotách

Látka	Vzorec	Teplota [K]				
		298	400	600	800	1000
C (grafit)	C	5,694	6,079	7,933	10,263	12,648
Chlor	Cl ₂	222,961	224,313	229,840	235,701	241,095
Fluor	F ₂	202,702	203,953	209,129	214,698	219,882
Vodík	H ₂	130,587	131,721	136,294	141,030	145,444
Dusík	N ₂	191,489	192,644	197,242	202,096	206,602
Kyslík	O ₂	205,029	206,208	210,949	216,024	220,777
Oxid uhelnatý	CO	197,903	199,075	203,677	208,572	213,133
Oxid uhličitý	CO ₂	213,677	215,225	221,668	228,865	235,810
Fosgen	COCl ₂	283,759	286,144	296,102	307,064	317,440
Vodní pára	H ₂ O	188,740	190,079	195,476	201,250	206,648
Sirovodík	H ₂ S	205,769	207,150	212,756	218,865	224,639
Chlorovodík	HCl	186,774	187,945	192,506	197,317	201,752
Kyanovodík	HCN	201,711	203,175	209,367	216,145	222,673
Fluorovodík	HF	173,678	174,849	179,410	184,180	188,531
Amoniak	NH ₃	192,590	194,054	200,120	206,982	213,677
Oxid dusnatý	NO	210,664	211,836	216,564	221,585	226,229
Oxid dusičitý	NO ₂	239,952	241,459	247,818	254,847	261,584
Ozon	O ₃	238,697	240,329	247,149	254,722	261,918
Oxid siřičitý	SO ₂	248,111	249,743	256,563	264,094	271,249
Oxid sírový	SO ₃	256,019	258,153	267,316	277,859	288,068
Tetrachlormethan	CCl ₄	310,118	313,549	327,900	343,590	358,276
Formaldehyd	CH ₂ O	218,781	220,246	226,438	233,593	240,664
Mravenčí kyselina	CH ₂ O ₂	248,739	250,663	259,073	268,906	278,654
Chlormethan	CH ₃ Cl	234,471	236,187	243,760	252,672	261,584
Nitromethan	CH ₃ NO ₂	275,014	277,441	288,445	301,625	314,888
Methan	CH ₄	186,272	187,736	194,179	201,794	209,535
Methanol	CH ₄ O	239,701	241,542	249,659	259,324	269,073
Methylamin	CH ₅ N	242,588	244,680	254,178	265,475	276,981
Acetylen	C ₂ H ₂	200,832	202,673	210,455	219,200	227,568
Keten	C ₂ H ₂ O	241,793	243,927	253,258	263,843	274,136
Acetonitril	C ₂ H ₃ N	243,467	245,643	255,266	266,479	277,692
Ethylen	C ₂ H ₄	219,451	221,292	229,785	239,994	250,539
Ethanal	C ₂ H ₄ O	264,220	266,521	276,855	289,198	301,666
Oxiran	C ₂ H ₄ O	242,421	244,513	254,304	266,395	278,780
Octová kyselina	C ₂ H ₄ O ₂	282,504	285,349	298,110	313,298	328,486
Ethan	C ₂ H ₆	229,492	231,752	242,044	254,638	267,609
Ethanol	C ₂ H ₆ O	282,587	285,391	298,068	313,382	328,946
Dimethylether	C ₂ H ₆ O	267,065	269,826	282,336	297,399	312,712
1,2-Ethandiol	C ₂ H ₆ O ₂	323,549	327,607	345,264	365,600	385,514
Propin	C ₃ H ₄	248,111	250,663	262,002	275,307	288,570
Propadien	C ₃ H ₄	243,927	246,438	257,693	270,998	284,345
Propen	C ₃ H ₆	266,939	269,659	282,211	297,441	313,005

Tabulka VIII - pokračování

Látka	Vzorec	Teplota [K]				
		298	400	600	800	1000
Aceton	C ₃ H ₆ O	294,930	298,110	312,545	330,034	347,816
Propan	C ₃ H ₈	269,910	273,090	287,859	306,018	324,678
1-Propanol	C ₃ H ₈ O	324,804	328,528	345,473	366,016	386,978
2-Propanol	C ₃ H ₈ O	309,909	313,716	331,289	352,544	374,175
1,3-Butadien	C ₄ H ₆	278,738	282,169	298,026	317,064	336,184
Acetanhydrid	C ₄ H ₆ O ₃	389,949	394,258	414,425	439,027	464,006
1-Buten	C ₄ H ₈	305,599	309,281	326,352	347,105	368,318
Cis-2-buten	C ₄ H ₈	300,830	304,219	320,202	339,950	360,368
Trans-2-buten	C ₄ H ₈	296,478	300,202	317,315	337,983	359,071
2-Methyl-1-propen	C ₄ H ₈	293,591	297,399	314,804	335,850	357,230
Octan ethylnatý	C ₄ H ₈ O ₂	362,753	367,523	389,196	415,220	441,538
Butan	C ₄ H ₁₀	310,118	314,302	333,716	357,481	381,832
2-Methylpropan	C ₄ H ₁₀	294,637	298,821	318,319	342,209	266,728
1-Butanol	C ₄ H ₁₀ O	363,171	367,857	389,363	415,471	442,039
Diethylether	C ₄ H ₁₀ O	342,670	347,439	369,112	395,304	421,956
Cyklopentan	C ₅ H ₁₀	292,880	296,604	315,223	339,239	364,677
1-Penten	C ₅ H ₁₀	345,808	350,494	372,167	398,568	425,471
Pentan	C ₅ H ₁₂	348,946	354,092	378,066	407,354	437,312
2-Methylbutan	C ₅ H ₁₂	343,590	348,695	372,627	401,957	432,082
2,2-Dimethylpropan	C ₅ H ₁₂	306,394	311,624	336,226	366,351	397,187
1-Pentanol	C ₅ H ₁₂ O	402,543	408,191	434,257	465,888	498,105
Benzen	C ₆ H ₆	269,199	272,797	290,286	312,126	334,636
Fenol	C ₆ H ₆ O	315,600	320,118	341,247	367,020	393,045
Anilin	C ₆ H ₇ N	319,156	323,883	346,142	373,338	400,953
Cyklohexan	C ₆ H ₁₀	298,236	302,963	326,478	356,895	389,112
Cyklohexanon	C ₆ H ₁₀ O	322,168	327,021	350,619	380,786	412,459
Cyklohexen	C ₆ H ₁₂	310,746	315,390	338,025	366,518	396,057
Cyklohexanol	C ₆ H ₁₂ O	327,691	333,256	360,242	394,342	429,864
Hexan	C ₆ H ₁₄	388,401	394,509	423,044	457,855	493,461
Toluen	C ₇ H ₈	320,662	325,222	347,105	374,468	402,710
Heptan	C ₇ H ₁₆	427,898	435,010	468,064	508,398	549,694
Ethylbenzen	C ₈ H ₁₀	360,452	366,058	392,710	425,638	459,487
o-Xylen	C ₈ H ₁₀	352,753	358,485	385,346	418,316	452,039
m-Xylen	C ₈ H ₁₀	357,690	363,213	389,447	421,873	455,219
p-Xylen	C ₈ H ₁₀	352,418	357,899	383,924	416,141	449,278
Oktan	C ₈ H ₁₈	466,725	474,800	512,414	558,271	605,174
Styren	C ₉ H ₈	345,096	350,410	375,430	406,099	437,354
Propylbenzen	C ₉ H ₁₂	400,660	407,271	438,567	477,102	516,640
Isopropylbenzen	C ₉ H ₁₂	388,568	395,179	426,517	465,219	504,925
Nonan	C ₉ H ₂₀	505,678	514,716	556,890	608,312	660,821
Naftalen	C ₁₀ H ₈	335,640	341,456	369,405	404,133	439,780
Dekan	C ₁₀ H ₂₂	544,631	554,673	601,366	658,311	716,468

Tabulka IX Dekadické logaritmy rovnovážných slučovacích konstant

Látka	Vzorec	Teplota [K]				
		298	400	600	800	1000
Oxid uhelnatý	CO	24,050	19,128	14,337	11,933	10,478
Oxid uhličitý	CO ₂	69,091	51,535	34,400	25,826	20,676
Fosgen	COCl ₂	36,225	26,372	16,768	11,973	9,009
Vodní pára	H ₂ O	40,049	29,241	18,634	13,290	10,062
Sirovodík	H ₂ S	5,792	4,845	3,673	3,313	2,144
Chlorovodík	HCl	16,692	12,570	8,528	6,492	5,263
Kyanovodík	HCN	-21,042	-15,223	-9,555	-6,732	-5,044
Fluorovodík	HF	47,865	35,768	23,951	18,030	14,470
Amoniak	NH ₃	2,831	0,749	-1,400	-2,537	-3,245
Oxid dusnatý	NO	-15,184	-11,153	-7,217	-5,247	-4,066
Oxid dusičitý	NO ₂	-9,107	-7,611	-6,174	-5,461	-5,032
Ozon	O ₃	-28,517	-22,181	-16,004	-12,909	-11,047
Oxid siřičitý	SO ₂	52,588	39,309	26,149	19,826	15,095
Oxid sírový	SO ₃	64,886	47,212	29,769	21,328	15,348
Tetrachlormethan	CCl ₄	10,201	5,738	1,444	-0,656	-1,888
Formaldehyd	CH ₂ O	19,258	14,053	8,873	6,220	4,599
Mravenčí kyselina	CH ₂ O ₂	61,492	44,561	27,938	19,576	14,539
Chlormethan	CH ₃ Cl	11,017	7,110	3,149	1,088	-0,182
Nitromethan	CH ₃ NO ₂	1,217	-2,191	-5,691	-7,517	-8,634
Methan	CH ₄	8,903	5,502	2,005	0,154	-1,001
Methanol	CH ₄ O	28,468	19,420	10,389	5,763	2,941
Methylamin	CH ₅ N	-5,648	-6,764	-8,085	-8,866	-9,380
Acetylen	C ₂ H ₂	-36,646	-26,538	-16,693	-11,795	-8,875
Keten	C ₂ H ₂ O	10,561	7,817	5,088	3,686	2,824
Acetonitril	C ₂ H ₃ N	-18,503	-14,63	-10,976	-9,221	-8,199
Ethylen	C ₂ H ₄	-11,936	-9,666	-7,619	-6,690	-6,173
Acetaldehyd	C ₂ H ₄ O	23,353	15,862	8,366	4,516	2,165
Oxiran	C ₂ H ₄ O	2,292	-0,137	-2,711	-4,100	-4,970
Octová kyselina	C ₂ H ₄ O ₂	65,989	46,518	27,339	17,662	11,823
Ethan	C ₂ H ₆	5,765	1,886	-2,171	-4,347	-5,711
Ethanol	C ₂ H ₆ O	29,483	18,904	8,314	2,881	-0,433
Dimethylether	C ₂ H ₆ O	19,781	11,466	3,075	-1,268	-3,931
Ethylenglykol	C ₂ H ₆ O ₂	53,337	35,901	18,601	10,054	4,827
Propin	C ₃ H ₄	-34,060	-25,836	-17,939	-14,072	-11,789
Propadien	C ₃ H ₄	-35,452	-26,931	-18,748	-14,734	-12,360
Propen	C ₃ H ₆	-10,989	-10,175	-9,638	-9,511	-9,491
Aceton	C ₃ H ₆ O	26,811	17,001	7,156	2,088	-1,007
Propan	C ₃ H ₈	4,115	-0,651	-5,644	-8,318	-9,988

Tabulka IX - pokračování

Látka	Vzorec	Teplota [K]				
		298	400	600	800	1000
1-Propanol	C ₃ H ₈ O	28,550	16,926	5,235	-0,791	-4,474
2-Propanol	C ₃ H ₈ O	30,411	18,120	5,804	-0,511	-4,355
1,3-Butadien	C ₄ H ₆	-26,393	-21,559	-17,039	-14,882	-13,628
Acetanhydrid	C ₄ H ₆ O ₃	83,511	57,702	32,221	19,344	11,576
1-Buten	C ₄ H ₈	-12,489	-12,622	-13,078	-13,479	-13,786
Cis-2-buten	C ₄ H ₈	-11,536	-11,989	-12,800	-13,404	-13,843
Trans-2-buten	C ₄ H ₈	-11,030	-11,653	-12,588	-13,235	-13,692
2-Methyl-1-propen	C ₄ H ₈	-10,177	-11,052	-12,220	-12,973	-13,490
Ethylacetát	C ₄ H ₈ O ₂	57,359	37,470	17,733	7,705	1,635
Butan	C ₄ H ₁₀	3,004	-2,784	-8,841	-12,078	-14,095
2-Methylpropan	C ₄ H ₁₀	3,661	-2,500	-8,917	-12,329	-14,448
1-Butanol	C ₄ H ₁₀ O	26,397	13,991	1,466	-5,010	-8,972
Diethylether	C ₄ H ₁₀ O	21,434	10,023	-1,526	-7,514	-11,181
Cyklopentan	C ₅ H ₁₀	-6,763	-10,412	-14,480	-16,759	-18,206
1-Penten	C ₅ H ₁₀	-13,864	-14,951	-16,406	-17,338	-17,972
Pentan	C ₅ H ₁₂	1,468	-5,253	-12,291	-16,053	-18,394
2-Methylbutan	C ₅ H ₁₂	2,596	-4,486	-11,876	-15,809	-18,249
2,2-Dimethylpropan	C ₅ H ₁₂	2,669	-4,919	-12,775	-16,917	-19,471
1-Pentanol	C ₅ H ₁₂ O	26,232	12,550	-1,289	-8,455	-12,841
Benzen	C ₆ H ₆	-22,714	-19,126	-15,901	-14,434	-13,608
Fenol	C ₆ H ₆ O	5,763	1,369	-3,140	-5,502	-6,958
Anilin	C ₆ H ₇ N	-29,205	-25,444	-22,035	-20,454	-19,545
Cyklohexan	C ₆ H ₁₂	-5,560	-11,284	-17,428	-20,745	-22,791
Cyklohexanon	C ₆ H ₁₀ O	15,898	5,436	-5,244	-10,785	-14,151
Cyklohexen	C ₆ H ₁₀	-18,720	-19,134	-19,959	-20,564	-20,982
Cyklohexanol	C ₆ H ₁₂ O	20,654	7,297	-6,251	-13,239	-17,474
Hexan	C ₆ H ₁₄	0,047	-7,629	-15,669	-19,963	-22,635
Heptan	C ₇ H ₁₆	-1,402	-10,025	-19,058	-23,883	-26,882
Toluen	C ₇ H ₈	-21,376	-19,287	-17,599	-16,931	-16,589
Ethylbenzen	C ₈ H ₁₀	-22,875	-21,713	-20,992	-20,842	-20,826
o-Xylen	C ₈ H ₁₀	-21,386	-20,669	-20,435	-20,521	-20,653
m-Xylen	C ₈ H ₁₀	-20,821	-20,222	-20,069	-20,223	-20,394
p-Xylen	C ₈ H ₁₀	-21,221	-20,592	-20,419	-20,566	-20,740
Oktan	C ₈ H ₁₈	-2,872	-12,445	-22,475	-27,832	-31,160
Styren	C ₉ H ₈	-37,453	-31,003	-25,010	-22,171	-20,526
Propylbenzen	C ₉ H ₁₂	-24,045	-23,890	-24,218	-24,624	-24,951
Isopropylbenzen	C ₉ H ₁₂	-23,995	-24,014	-24,507	-24,990	-25,361
Nonan	C ₉ H ₂₀	-4,349	-14,869	-25,894	-31,780	-35,436
Naftalen	C ₁₀ H ₈	-39,172	-32,575	-26,465	-23,580	-21,908
Dekan	C ₁₀ H ₂₂	-5,819	-17,287	-29,308	-35,725	-39,709

Tabulka X Konstanty Antoineovy rovnice
 $\log p^{\ominus} = A - B/(C + t)$ [kPa]

Látka	Vzorec	A	B	C
Brom	Br ₂	6,886373	1559,32	261,270
Oxid uhličitý	CO ₂	8,758183	1286,47	268,654
Fosgen	COCl ₂	5,962703	950,48	231,924
Chlor	Cl ₂	6,132153	886,33	248,560
Kyanovodík	HCN	7,268653	1318,33	232,334
Voda	H ₂ O	7,19621	1730,63	233,426
Peroxid vodíku	H ₂ O ₂	5,81700	1264,74	171,561
Kyselina sírová	H ₂ SO ₄	7,641563	3073,77	214,699
Jod	I ₂	7,954273	2995,21	220,099
Amoniak	NH ₃	11,094593	3596,83	426,382
Oxid dusnatý	NO	5,487703	266,74	227,619
Oxid dusičitý	NO ₂	8,040653	1798,22	276,80
Síra	S	4,902133	1466,99	62,060
Oxid siřičitý	SO ₂	7,593493	1512,40	280,699
Sulfurylchlorid	SO ₂ Cl ₂	7,221793	1856,21	286,602
Tetrachlormethan	CCl ₄	5,99114	1202,90	225,14
Sirouhlík	CS ₂	5,992293	1135,84	238,372
Formaldehyd	CH ₂ O	6,5475	1062,40	253,23
Mravenčí kyselina	CH ₂ O ₂	6,50280	1563,28	247,06
Chlormethan	CH ₃ Cl	6,11935	902,45	243,60
Nitromethan	CH ₃ NO ₂	6,40194	1444,38	227,364
Methan	CH ₄	5,82051	405,42	267,777
Methanol	CH ₄ O	7,25164	1608,39	242,080
Methylamin	CH ₅ N	6,6218	1079,15	240,23
Acetylen	C ₂ H ₂	8,11522	1162,05	274,005
Keten	C ₂ H ₂ O	5,80297	711,14	236,76
Acetonitril	C ₂ H ₃ N	6,34522	1388,446	238,294
Ethylen	C ₂ H ₄	5,87246	585,00	255,00
Ethanal	C ₂ H ₄ O	6,14100	1034,50	230,00
Oxiran	C ₂ H ₄ O	6,38590	1115,10	244,135
Octová kyselina	C ₂ H ₄ O ₂	6,68206	1642,54	233,386
Ethan	C ₂ H ₆	5,95942	663,70	256,470
Ethanol	C ₂ H ₆ O	7,23347	1591,280	226,095
Dimethylether	C ₂ H ₆ O	6,44136	1025,56	256,05
1,2-Ethandiol	C ₂ H ₆ O ₂	6,98465	1928,08	189,70
Propadien	C ₃ H ₄	4,8386	458,06	196,07
Propin	C ₃ H ₄	5,90975	803,73	229,08
Propen	C ₃ H ₆	5,94450	785,00	247,00
Aceton	C ₃ H ₆ O	6,2047	1166,99	230,00
Propan	C ₃ H ₈	5,92888	803,81	246,99
1-Propanol	C ₃ H ₈ O	6,86874	1437,906	198,529
2-Propanol	C ₃ H ₈ O	6,86087	1357,514	197,364

Tabulka X - pokračování

Látka	Vzorec	A	B	C
1,3-Butadien	C ₄ H ₆	5,97489	930,54	238,844
Acetanhydrid	C ₄ H ₆ O ₃	6,24655	1427,77	198,037
1-Buten	C ₄ H ₈	5,96780	926,10	240,00
Cis-2-buten	C ₄ H ₈	5,99416	960,10	237,00
Trans-2-buten	C ₄ H ₈	5,99442	960,80	240,00
2-Methyl-1-propen	C ₄ H ₈	5,96624	923,20	240,00
Octan ethylnatý	C ₄ H ₈ O ₂	6,22723	1245,239	217,911
Butan	C ₄ H ₁₀	5,93386	935,86	238,73
2-Methylpropan	C ₄ H ₁₀	6,03538	946,35	246,68
Diethylether	C ₄ H ₁₀ O	6,05115	1062,409	228,183
1-Butanol	C ₄ H ₁₀ O	6,54172	1336,026	176,802
Cyklopentan	C ₅ H ₁₀	6,0080	1122,210	231,139
1-Penten	C ₅ H ₁₀	5,96999	1043,962	233,383
Pentan	C ₅ H ₁₂	5,98799	1070,140	232,665
2-Methylbutan	C ₅ H ₁₂	5,95805	1040,73	235,445
2,2-Dimethylpropan	C ₅ H ₁₂	5,76532	900,54	230,039
1-Pentanol	C ₅ H ₁₂ O	6,30990	1290,23	161,731
Benzen	C ₆ H ₆	6,01907	1204,682	220,078
Fenol	C ₆ H ₆ O	6,25947	1516,072	174,569
Anilin	C ₆ H ₇ N	6,40627	1702,817	202,995
Cyklohexen	C ₆ H ₁₀	5,99732	1221,899	223,172
Cyklohexanon	C ₆ H ₁₀ O	6,10330	1495,511	209,552
Cyklohexan	C ₆ H ₁₂	5,96620	1201,531	222,647
Cyklohexanol	C ₆ H ₁₂ O	6,1634	1381,50	156,60
Hexan	C ₆ H ₁₄	6,00431	1172,040	224,403
Toluen	C ₇ H ₈	6,08627	1349,122	219,996
Heptan	C ₇ H ₁₆	6,02633	1268,583	217,096
Styren	C ₈ H ₈	6,08201	1445,58	209,43
Ethylbenzen	C ₈ H ₁₀	6,06991	1416,922	212,434
o-Xylen	C ₈ H ₁₀	6,13132	1480,155	214,346
p-Xylen	C ₈ H ₁₀	6,14779	1475,767	217,909
m-Xylen	C ₈ H ₁₀	6,14083	1467,244	215,708
Oktan	C ₈ H ₁₈	6,05632	1358,80	209,855
Propylbenzen	C ₉ H ₁₂	6,07438	1490,610	207,121
Isopropylbenzen	C ₉ H ₁₂	6,05949	1459,975	207,738
Nonan	C ₉ H ₂₀	6,05930	1429,46	201,820
Naftalen	C ₁₀ H ₈	6,19487	1782,509	207,52
Dekan	C ₁₀ H ₂₂	6,09206	1510,415	195,504

Tabulka XI Disociační konstanty kyselin a zásad ve vodě při 25°C
(standardní stav $c^\circ = 1 \text{ mol/dm}^3$)

Látka	K	Látka	K
<i>zásady</i>			
amoniak	$1,80 \cdot 10^{-5}$	methylamin	$4,38 \cdot 10^{-4}$
anilin	$3,83 \cdot 10^{-10}$	propylamin	$3,42 \cdot 10^{-4}$
difenylamin	$6,90 \cdot 10^{-14}$	piperidin	$1,34 \cdot 10^{-3}$
ethylamin	$4,30 \cdot 10^{-4}$	pyridin(20°C)	$1,71 \cdot 10^{-9}$
<i>kyseliny</i>			
adipová (K_1)	$3,70 \cdot 10^{-5}$	<i>o</i> -chlorbenzoová	$1,20 \cdot 10^{-3}$
adipová (K_2)	$3,22 \cdot 10^{-6}$	<i>m</i> -chlorbenzoová	$1,50 \cdot 10^{-4}$
akrylová	$5,50 \cdot 10^{-5}$	<i>p</i> -chlorbenzoová	$1,03 \cdot 10^{-4}$
benzoová	$6,29 \cdot 10^{-5}$	<i>o</i> -chlorfenyloctová	$8,60 \cdot 10^{-5}$
boritá (K_1 , 20°C)	$7,30 \cdot 10^{-10}$	<i>m</i> -chlorfenyloctová	$7,24 \cdot 10^{-5}$
<i>o</i> -brombenzoová	$1,40 \cdot 10^{-3}$	<i>p</i> -chlorfenyloctová	$6,45 \cdot 10^{-5}$
<i>m</i> -brombenzoová	$1,55 \cdot 10^{-4}$	kaprylová	$1,28 \cdot 10^{-5}$
<i>p</i> -brombenzoová	$9,95 \cdot 10^{-5}$	kyanovodík (20°C)	$4,80 \cdot 10^{-10}$
<i>o</i> -bromfenyloctová	$8,80 \cdot 10^{-5}$	malonová (K_1 , 18°C)	$1,58 \cdot 10^{-3}$
<i>p</i> -bromfenyloctová	$6,49 \cdot 10^{-5}$	malonová (K_2 , 18°C)	$2,16 \cdot 10^{-6}$
citronová (K_1)	$8,60 \cdot 10^{-4}$	<i>n</i> -máselná	$1,52 \cdot 10^{-5}$
citronová (K_2)	$1,73 \cdot 10^{-5}$	isomáselná	$1,42 \cdot 10^{-5}$
citronová (K_3)	$4,02 \cdot 10^{-6}$	monochloroctová	$1,36 \cdot 10^{-3}$
dichloroctová	$5,50 \cdot 10^{-2}$	mravenčí	$1,77 \cdot 10^{-4}$
fenyloctová	$4,88 \cdot 10^{-5}$	nitrooctová	$5,50 \cdot 10^{-3}$
fenol	$1,20 \cdot 10^{-10}$	octová	$1,75 \cdot 10^{-5}$
fosforečná (K_1 , 20°C)	$7,09 \cdot 10^{-3}$	pimelová (K_1 , 18°C)	$3,19 \cdot 10^{-5}$
fosforečná (K_2 , 20 °C)	$1,00 \cdot 10^{-7}$	pimelová (K_2 , 18°C)	$3,74 \cdot 10^{-6}$
fosforečná (K_3 , 20°C)	$4,50 \cdot 10^{-12}$	propionová	$1,33 \cdot 10^{-5}$
ftalová (K_1)	$1,12 \cdot 10^{-3}$	salicylová	$1,05 \cdot 10^{-3}$
ftalová (K_2)	$3,91 \cdot 10^{-6}$	sulfan (K_1 , 18°C)	$9,10 \cdot 10^{-8}$
glutarová (K_1)	$4,58 \cdot 10^{-5}$	sulfan (K_2 , 18°C)	$1,20 \cdot 10^{-12}$
glutarová (K_2)	$3,89 \cdot 10^{-6}$	šťavelová (K_1)	$6,50 \cdot 10^{-2}$
glykolová	$1,48 \cdot 10^{-4}$	šťavelová (K_2)	$6,10 \cdot 10^{-5}$
<i>p</i> -hydroxybenzoová	$2,62 \cdot 10^{-5}$	uhličitá (K_1)	$4,45 \cdot 10^{-7}$
α -hydroxypropionová	$1,38 \cdot 10^{-4}$	uhličitá (K_2)	$4,69 \cdot 10^{-11}$
β -hydroxypropionová	$3,11 \cdot 10^{-5}$	vinná (K_1)	$9,21 \cdot 10^{-4}$
chlorná	$5,60 \cdot 10^{-8}$	vinná (K_2)	$4,31 \cdot 10^{-5}$

Iontový součin vody (standardní stav $c^\circ = 1 \text{ mol/dm}^3$)

$t^\circ\text{C}$	$10^{14} K_v$	$t^\circ\text{C}$	$10^{14} K_v$	$t^\circ\text{C}$	$10^{14} K_v$	$t^\circ\text{C}$	$10^{14} K_v$
0	0,1139	15	0,4505	30	1,469	45	4,018
5	0,1846	20	0,6809	35	2,089	50	5,474
10	0,2920	25	1,003	40	2,919	55	7,297

Tabulka XII Součiny rozpustnosti některých anorganických látek
(Standardní stav $c^\circ = 1 \text{ mol/dm}^3$)

Sloučenina	t (°C)	K_s	Sloučenina	t (°C)	K_s
AgBr	25	$6,3 \cdot 10^{-13}$	Fe(OH) ₃	18	$3,8 \cdot 10^{-38}$
AgCN	25	$7,0 \cdot 10^{-15}$	Fe(OH) ₂	18	$4,8 \cdot 10^{-16}$
Ag ₂ CO ₃	25	$6,15 \cdot 10^{-12}$	FeCO ₃	20	$2,5 \cdot 10^{-11}$
AgCl	25	$1,6 \cdot 10^{-10}$	FeS	25	$5,0 \cdot 10^{-18}$
AgCl	50	$1,32 \cdot 10^{-9}$	Hg ₂ Cl ₂	25	$2,0 \cdot 10^{-18}$
AgCl	50	$2,15 \cdot 10^{-9}$	HgS	20	$4,0 \cdot 10^{-53}$
Ag ₂ CrO ₄	25	$4,0 \cdot 10^{-12}$	Hg ₂ S	25	$1,0 \cdot 10^{-45}$
Ag ₂ Cr ₂ O ₇	25	$2,0 \cdot 10^{-7}$	Hg ₂ SO ₄	25	$4,8 \cdot 10^{-7}$
AgI	25	$1,5 \cdot 10^{-16}$	MgF ₂	18	$7,1 \cdot 10^{-9}$
AgIO ₃	25	$3,2 \cdot 10^{-8}$	Mg(OH) ₂	25	$2,6 \cdot 10^{-11}$
Ag ₂ MoO ₄	18	$3,1 \cdot 10^{-11}$	MnCO ₃	25	$1,0 \cdot 10^{-10}$
Ag ₃ PO ₄	20	$1,8 \cdot 10^{-18}$	MnS	18	$7,0 \cdot 10^{-14}$
Ag ₂ S	18	$1,6 \cdot 10^{-49}$	NiCO ₃	25	$1,35 \cdot 10^{-7}$
Ag ₂ SO ₄	25	$7,7 \cdot 10^{-5}$	Ni(OH) ₂	20	$1,6 \cdot 10^{-14}$
Al(OH) ₃	25	$6,0 \cdot 10^{-33}$	NiS	20	$1,0 \cdot 10^{-26}$
As ₂ S ₃	20	$4,0 \cdot 10^{-29}$	PbBr ₂	25	$3,9 \cdot 10^{-5}$
BaCO ₃	25	$8,1 \cdot 10^{-9}$	PbCO ₃	25	$1,5 \cdot 10^{-13}$
BaC ₂ O ₄	18	$1,6 \cdot 10^{-7}$	PbC ₂ O ₄	18	$2,7 \cdot 10^{-11}$
BaCrO ₄	18	$1,6 \cdot 10^{-10}$	PbCl ₂	25	$2,0 \cdot 10^{-5}$
BaF ₂	18	$1,7 \cdot 10^{-6}$	PbCrO ₄	18	$1,8 \cdot 10^{-14}$
BaSO ₄	25	$1,0 \cdot 10^{-10}$	PbF ₂	20	$7,0 \cdot 10^{-9}$
Ba ₃ (PO ₄) ₂	20	$3,4 \cdot 10^{-23}$	PbI ₂	25	$8,7 \cdot 10^{-9}$
Bi(OH) ₃	18	$4,3 \cdot 10^{-31}$	Pb(IO ₃) ₂	25	$2,6 \cdot 10^{-13}$
Bi ₂ S ₃	18	$1,6 \cdot 10^{-72}$	Pb(OH) ₂	25	$3,0 \cdot 10^{-16}$
CaCO ₃	25	$8,7 \cdot 10^{-9}$	PbS	18	$3,4 \cdot 10^{-28}$
CaF ₂	18	$3,4 \cdot 10^{-11}$	PbSO ₄	25	$1,5 \cdot 10^{-8}$
Ca(OH) ₂	25	$4,3 \cdot 10^{-6}$	PbMoO ₄	25	$1,0 \cdot 10^{-14}$
CaSO ₄	25	$6,1 \cdot 10^{-5}$	Pb ₃ (PO ₄) ₂	20	$1,5 \cdot 10^{-32}$
Ca ₃ (PO ₄) ₂	25	$1,8 \cdot 10^{-26}$	Sb(OH) ₃	25	$4,0 \cdot 10^{-42}$
CdCO ₂	25	$2,5 \cdot 10^{-14}$	Sn(OH) ₂	25	$5,0 \cdot 10^{-26}$
Cd(OH) ₂	18	$1,2 \cdot 10^{-14}$	Sn(OH) ₄	25	$1,0 \cdot 10^{-56}$
CdS	18	$8,0 \cdot 10^{-27}$	SnS	18	$1,0 \cdot 10^{-28}$
Cd(IO ₃) ₂	25	$2,3 \cdot 10^{-8}$	SrCO ₃	25	$1,6 \cdot 10^{-9}$
CoCO ₃	25	$1,0 \cdot 10^{-12}$	SrCrO ₄	18	$3,6 \cdot 10^{-5}$
CoS	25	$8,0 \cdot 10^{-23}$	SrF ₂	18	$2,8 \cdot 10^{-9}$
Co(OH) ₂	18	$2,0 \cdot 10^{-16}$	SrSO ₄	25	$2,8 \cdot 10^{-7}$
Co(OH) ₃	25	$3,2 \cdot 10^{-41}$	Ti(OH) ₄	25	$1,0 \cdot 10^{-53}$
Cr(OH) ₃	25	$1,0 \cdot 10^{-30}$	Tl ₂ S	25	$9,0 \cdot 10^{-23}$
CuCO ₃	25	$1,4 \cdot 10^{-10}$	ZnCO ₃	25	$6,0 \cdot 10^{-11}$
Cu(OH) ₂	25	$5,6 \cdot 10^{-20}$	Zn(OH) ₂	25	$1,5 \cdot 10^{-16}$
CuS	18	$8,0 \cdot 10^{-36}$	ZnS	25	$1,1 \cdot 10^{-24}$
Cu ₂ S	18	$2,0 \cdot 10^{-47}$	Zn ₃ (PO ₄) ₂	20	$9,1 \cdot 10^{-33}$

Typ a obtížnost úloh

Tato kapitola má posluchačům usnadnit výběr úlohy podle obtížnosti a napomoci jim při volbě postupu. K tomu účelu slouží tabulky, kde každá úloha dané kapitoly je charakterizována velkým písmenem (typ) a číslicí (stupeň obtížnosti).

Typ úlohy je specifikován v legendě, která obsahuje jako další informaci údaje o kapitolách skript "Fyzikální chemie I" (např. S121 \equiv kap.1.2.1 ap.) nebo "Breviáře z Fyzikální chemie I" (např. označení B211 \equiv kap. 2.1.2 ap.) a o vzorových příkladech (např. PII \equiv řešený příklad II ap.), které se vztahují k řešení dané úlohy.

Obtížnost řešení vystihuje následující stupnice:

1. Triviální úlohy, představující pouhé dosazení do "běžných" vzorců.
2. Triviální úlohy, buď numericky náročnější nebo s neúplným výčtem vstupních dat (chybí např. notoricky známý údaj jako je normální bod varu vody apod.)
3. Úlohy, jejichž řešení je založeno na kombinaci více vztahů (látková bilance, integrace, derivace, hledání extrémů ap.).
4. Úlohy typu 3, doprovázené komplikovanějším řešením.
5. Úlohy typu 3 nebo 4, numericky náročné.

1. Základní veličiny, složení systému

- A) Základní pojmy (systém, okolí,...)
S11, S111, S112, B11, BB131, PI, PII.
- B) Vyjádření složení systému a jeho přepočítání
S13, S131, B161, B165, PIII, PIV.
- C) Směšování roztoků (látková bilance)
PV.

Ohodnocení úloh z kapitoly 1

č.	typ	náročnost	č.	typ	náročnost	č.	typ	náročnost
1	A	1	11	B	2	21	BC	2
2	A	1	12	B	1	22	B	1
3	A	1	13	B	1	23	B	2
4	A	1	14	B	a-b) 1, c) 2	24	B	1
5	AB	1	15	B	a-b) 1, c-d) 2	25	B	3
6	B	1	16	B	a) 1, b,c) 2	26	B	3
7	B	1	17	B	a) 1, b,c) 2	27	B	1
8	B	2	18	B	1	28	C	1
9	B	1	19	B	1	29	C	2
10	B	a) 1, b-d) 2	20	B	1			

2. Stavové chování plynů a kapalin

- A) Stavová rovnice ideálního plynu (výpočet teploty, tlaku, hmotnosti,...)
S21, B211, B212, B213, B214, B222, PI, PII, PVI.
- B) Použití stavové rovnice ideálního plynu na směsi (parciální tlak,...)
S341, PIII.
- C) Využití stavové rovnice ideálního plynu při některých aplikacích
PIV-PIX.
- D) Rychlosti molekul
S221-S222, PXI.
- E) Odhad tepelné kapacity podle ekvipartičního teorému
S222, PXII.
- F) Definice základních veličin: molární objem, kompresibilitní faktor, molární a hustota,...
S23, B211, B212, B213, B214.
- G) Aplikace tlakového a objemového viriálního rozvoje (výpočet objemu, tlaku, teploty, hustoty, látkového množství)
S242, B223, B225, PI, PII.
- H) Závislost druhého viriálního koeficientu na teplotě, složení, jeho odhad.
S242, B224, PII.
- I) Výpočet tlaku, objemu, teploty, hustoty, látkového množství z van der Waalovy event. Redlichovy-Kwongovy rovnice
S241 - S244, B226, B227, PIII, PIV.
- J) Výpočet objemu, tlaku, teploty... pomocí teorému korespondujících stavů
S251, S26, B229, PVI.
- K) Odhad stavového chování směsí (Daltonův a Amagatův zákon, kombinace konstant, pseudokritické veličiny)
S27, S271 - S273, B218, B241, B242, B243, B244, B245, PVI, PVII.
- L) Objem heterogenního systému, objem nasycené kapaliny
S281 - S282, B232, PV.
- M) Použití koeficientu izotermické stlačitelnosti a izobarické roztažnosti
S28, S282, B216, B217, B231, PVIII.

Ohodnocení úloh z kapitoly 2

č.	typ	náročnost	č.	typ	náročnost	č.	typ	náročnost
1	A	1	44	C	1	87	I	5
2	A	1	45	C	3	88	I	5
3	A	1	46	D	1	89	I	5
4	A	1	47	D	1	90	J	1
5	A	2	48	D	1	91	J	1
6	A	2	49	E	2	92	J	1
7	A	1	50	E	1	93	J	2
8	A	2	51	E	3	94	J	2
9	A	1	52	E	1	95	J	4
10	A	2	53	D	2	96	J	4
11	A	1	54	F	1	97	H	3
12	A	2	55	G	1	98	I	3
13	A	2	56	G	3	99	I	4
14	AB	2	57	G	1	100	I	4
15	A	2	58	G	3	101	I	5
16	A	2	59	G	4	102	I	5
17	AC	2	60	GH	a) 4, b) 5	103	J	2
18	AC	2	61	GH	3	104	J	3
19	AC	3	62	G	3	105	J	3
20	A	3	63	GM	1	106	J	3
21	AB	3	64	GM	3	107	J	3
22	AC	3	65	H	3	108	J	a) 2, b) 3
23	AC	4	66	H	3	109	J	a) 3, b) 2 c) 4
24	A	1	67	G	5	110	J	4
25	A	1	68	G	5	111	H	3
26	A	2	69	I	1	112	M	3
27	A	a) 2, b) 3	70	I	3	113	M	3
28	AB	2	71	M	4	114	M	4
29	B	2	72	I	1	115	M	4
30	C	3	73	I	1	116	L	3
31	B	2	74	I	2	117	L	3
32	BC	2	75	I	3	118	J	3
33	BC	3	76	I	3	119	K	4
34	B	2	77	I	3	120	K	5
35	B	1	78	I	3	121	L	4
36	C	2	79	I	5	122	L	4
37	C	2	80	I	4	123	L	4
38	C	3	81	I	5	124	L	5
39	C	3	82	I	4	125	L	5
40	C	2	83	I	4	126	L	4
41	C	2	84	I	4			
42	C	1	85	I	4			
43	C	5	86	I	5			

3. I.věta termodynamická

- A) I. věta termodynamická, vlastnosti vnitřní energie, entalpie
S35, B312, B321.
- B) Výpočet objemové práce při různých dějích (vratné, nevratné)
S33, S331-S333, S354, B411, B412, PIV.
- C) Tepelná kapacita, výpočet při izobarickém, izochorickém ději u ideálního plynu, rozdíl mezi C_p a C_v
S34, S341, S354, B324, B351, B42 PI.
- D) Výpočet ΔU , ΔH při izobarickém či izochorickém ději u ideálního plynu
S351-S355, B321, B328, PII, PIII.
- E) Výpočet ΔU , ΔH při fázových přeměnách
P V.
- F) Poissonovy rovnice, výpočet práce při vratném a nevratném adiabatickém ději
S362-S364, B43, B431, PVI.
- G) Hessův zákon (reakční entalpie, slučovací a spalná entalpie), vztah mezi ΔH_r^o a ΔU_r^o .
S37, S371-S372, B51, B511, B512, B52, B522, PVII, PVII, PIX.
- H) Závislost reakčního tepla na teplotě
S373, B53, PXI, PXII
- I) Adiabatická teplota reakce, entalpická bilance
S38, S381-S382, B54, B541, PXIII, PXIV.

Ohodnocení úloh z kapitoly 3

č.	typ	náročnost	č.	typ	náročnost	č.	typ	náročnost
1	A	1	57	CD	3	113	G	3
2	A	1	58	CD	4	114	G	1
3	A	1	59	CD	3	115	GE	3
4	A	2	60	CD	4	116	CG	4
5	A	1	61	C	5	117	CGE	3
6	A	2	62	F	1	118	G	4
7	A	1	63	CF	1	119	G	5
8	A	2	64	CF	2	120	G	4
9	BCD	3	65	CF	2	121	G	4
10	BCD	3	66	CF	2	122	G	4
11	B	3	67	F	5	123	H	1
12	B	3	68	F	2	124	H	2
13	BCD	3	69	F	2	125	H	2
14	B	1	70	F	3	126	H	1
15	BC	3	71	F	3	127	H	2
16	BD	2	72	F	3	128	H	1
17	B	1	73	F	3	129	H	1
18	B	1	74	F	3	130	H	1
19	BCD	1	75	F	3	131	H	1
20	BCD	2	76	F	4	132	H	1
21	B	a) 1, b) 2	77	F	4	133	H	2
22	B	2	78	F	5	134	H	3
23	B	2	79	F	5	135	H	3
24	B	3	80	F	5	136	H	3
25	B	2	81	F	4	137	H	1
26	A	2	82	A	2	138	H	4
27	B	3	83	BCD	4	139	H	3
28	B	3	84	BCD	4	140	H	1
29	B	3	85	BCD	4	141	H	3
30	B	a) 1 b) 3	86	B	3	142	H	3
31	B	4	87	AD	1	143	H	3
32	B	4	88	D	1	144	H	4
33	B	4	89	BCD	5	145	H	3
34	B	4	90	BCD	5	146	H	4
35	B	5	91	CDF	5	147	H	4
36	CD	1	92	A	2	148	I	1
37	C	1	93	BCD	4	149	I	2
38	C	1	94	BCD	4	150	I	3
39	C	2	95	BCD	4	151	I	5
40	C	1	96	BCD	2	152	I	5
41	CD	1	97	G	1	153	I	5
42	CD	1	98	G	1	154	I	1
43	CD	1	99	G	1	155	I	5
44	AD	1	100	G	1	156	I	5
45	CD	3	101	G	3	157	I	a) 2, b) 3 c), d) 2
46	CD	3	102	G	1	158	I	a) 1, b) 5
47	CD	3	103	G	1	159	I	5
48	CD	3	104	G	2	160	I	3
49	CD	1	105	G	1	161	I	3
50	CD	2	106	G	1	162	I	3
51	CD	3	107	G	1	163	I	5
52	CD	3	108	GE	2	164	I	a) 1,b-e) 2, f) 3
53	CD	3	109	GE	2	165	I	2
54	CD	4	110	G	2	166	I	3
55	CD	3	111	AG	3	167	I	3
56	CD	3	112	AG	3	168	I	3

4. II. a III. věta termodynamická

- A) Tepelný a chladicí stroj, tepelné čerpadlo, účinnost, chladicí faktor
S41, S411, S412 B441, B442, PVIII, PIX.
- B) Definice entropie a její vlastnosti
S421, S422 B313, PXXIII.
- C) Totální diferenciál $z = z(x,y)$, Cauchyho podmínky, význam $(\partial z/\partial x)_y$
S435, B331, B332 PI.
- D) Změna entropie s teplotou, tlakem, objemem (a jejich kombinace) a při vratných fázových přeměnách
S436, S441-S445, S448, B344, B345, B354 PII-PVI, PX.
- E) Změna entropie při nevratných dějích (směšování, chemické reakce, vyrovnávání teplot u dvou podsystémů)
S486, S451-S453, B359, B611, PVII, PXI-PXIII.
- F) III.věta termodynamická, výpočet absolutní entropie.
S48, S481, S482, S485, B314, B355, PXXI.
- G) Definice a základní vlastnosti F, G, f (jejich průběh s teplotou tlakem a objemem)
S431, S432, S434, S465 B322, B323, B326, B327, B342, PXXII.
- H) Výpočet změny F, G s teplotou, tlakem, objemem a při vratné fázové přeměně
S434, S435, S446, S448, B356, B357, PXV, PXVI, PXVII.
- I) Změna Gibbsovy energie při směšování, nevratné fázové přeměně, chemické reakci
S451, S453, S486, B611, PXV.
- J) Entropie, Helmholtzova a Gibbsova energie jako kritéria rovnováhy
S461, B346, PXIX-PXXIII.
- K) Různé způsoby výpočtu fugacity a chemického potenciálu
S461-S463, S465, B326, B358, PXXII, PXXVI.
- L) Vliv tlaku na vnitřní energii a entalpii u reálných plynů, kapalin a tuhých látek
S444, S445, B351, PXXIV.
- M) Vliv tlaku na C_p, C_v u reálných plynů, kapalin a tuhých látek
S447, B351, PXXIV.
- N) Definice, výpočet a odhad Jouleova-Thomsonova koeficientu a inverzní teploty
S47, S471, B444, B445, PXXIV, PXXV.

Ohodnocení úloh z kapitoly 4

č.	typ	náročnost	č.	typ	náročnost	č.	typ	náročnost
1	A	2	43	D	1	85	I	3
2	A	5	44	D	3	86	I	a) 3, b) 3, c) 2
3	A	3	45	D	3	87	I	4
4	A	2	46	D	3	88	H	4
5	A	3	47	D	3	89	K	2
6	A	2	48	D	3	90	K	2
7	C	2	49	E	2	91	K	2
8	C	1	50	E	a)1,b)3	92	K	2
9	C	1	51	E	a)1,b)2	93	K	2
10	C	2	52	DE	3	94	K	4
11	B	1	53	DE	4	95	K	3
12	B	2	54	E	4	96	K	4
13	B	1	55	E	3	97	K	4
14	D	2	56	E	1)3,2)3,3)4,4-9)5	98	K	5
15	D	2	57	E	5	99	I	2
16	D	1	58	E	5	100	I	3
17	D	2	59	E	5	101	I	2
18	D	3	60	E	5	102	G	3
19	D	3	61	F	4	103	I	3
20	D	3	62	F	4	104	HI	a) 3, b) 4
21	D	3	63	DE	a,b)1,c)2,d)1	105	DL	4
22	D	3	64	E	a)1,b)3,c)4	106	L	3
23	D	4	65	BG	2	107	C	2
24	D	4	66	BG	2	108	L	3
25	D	4	67	J	2	109	L	3
26	D	4	68	G	1	110	M	3
27	D	2	69	H	2	111	M	3
28	D	2	70	H	3	112	M	3
29	D	2	71	H	3	113	M	4
30	D	3	72	H	3	114	M	4
31	D	3	73	H	3	115	M	4
32	D	2	74	H	1	116	N	2
33	D	a) 1,b) 3	75	H	1	117	N	2
34	D	3	76	H	3	118	N	3
35	D	4	77	H	3	119	N	2
36	D	4	78	H	2	120	N	2
37	D	5	79	H	3	121	N	3
38	D	a) 3,b)4,c)4	80	H	3	122	N	2
39	BDE	2	81	H	a) 1, b) 2, c) 3	123	N	2
40	D	1	82	G	3	124	N	a) 2) b,c) 3
41	D	1	83	G	3			
42	D	a)3,b)3,c)4	84	H	3			

5. Termodynamika směsí

- A) Objem, entalpie, entropie, Gibbsova energie u ideálního a reálného plynu
S51, S511, S512, B611, B612, PI, PII.
- B) Objem, entalpie, entropie a Gibbsova energie u ideální (a reálné) kapalně směsi (směšovací a dodatkové veličiny)
S521-S524, B611, B621, B622, B634 PIII, PIV, PV.
- C) Směšovací a rozpouštěcí teplo (entalpie)
S525, S534, B623, B635, PVI, PVII.
- D) Parciální molární veličiny, jejich vlastnosti a výpočet (objem systému v závislosti na molalitě, úseková metoda)
S531, S532, S533, B631-B634, PVIII-PXI.
- E) Výpočet chemického potenciálu a fugacity složky v plynné ideální a reálné směsi (Lewisovo-Randallovo pravidlo)
S541, S542 B42, B651, B652, PXIII, PXIV, PXV.
- F) Výpočet chemického potenciálu, aktivity, aktivitních koeficientů u kapalně směsi (vliv teploty, tlaku, Gibbsova-Duhemova rovnice)
S543, S544, B643, B644, PXII.
- G) Chemický potenciál a aktivitní koeficient elektrolytu a iontů, střední hodnota, iontová síla)
S547, BII442, BII443, PXVI, PXVII.
- F) Debyeův-Hückelův limitní vztah)
S548-549, BII444, BII445, PXVI, PXVII.

6. Chemické rovnováhy

- A) Látková bilance, výpočet rovnovážné konstanty u plynných soustav na základě rovnovážného složení
S61, S611-S614, S622, S642, BII122, BII126, BII142, PI, PII.
- B) Látková bilance, výpočet rovnovážného složení na základě rovnovážné konstanty (ΔG_r^o ap.)
S61, S611-S614, S622, S642, BII122, BII142, PIII.
- C) Vliv změny reakčních podmínek na stupeň přeměny a na rovnovážné složení
a) změna složení výchozí směsi
S663, BII151, PXX
b) vliv tlaku
S662, BII152, PVI, PXVII
c) vliv inerty
S663, BII154, PV
- D) Průběh reakce za konstantního objemu
S676, PVI.
- E) Výpočet rovnovážné konstanty (event. rovnovážného složení) v případě reálného chování parní fáze
S671, BII127, PVIII

Ohodnocení úloh z kapitoly 5

č.	typ	náročnost	č.	typ	náročnost	č.	typ	náročnost
1		2	26	D	a)1,b)3	51	F	5
2		2	27	D	1	52	F	4
3	A	1	28	D	2	53	F	3
4	A	2	29	D	4	54	F	4
5	A	3	30	D	4	55	F	4
6	A	2	31	D	4	56	F	3
7	A	3	32	D	2	57	F	4
8	B	3	33	D	2	58	F	5
9	B	3	34	CD	a-c)1,d) 3	59	F	3
10	BC	3	35	CD	a-b)3,c) 4	60	F	4
11	C	1	36	D	4	61	F	5
12	C	2	37	D	3	62	G	1
13	C	3	38	D	2	63	G	1
14	C	2	39	D	3	64	G,H	1
15	C	3	40	CD	4	65	H	1
16	BC	3	41	E	5	66	G,H	1
17	BC	3	42	E	5	67	G	1
18	B	4	43	E	4	68	G	2
19	B	4	44	E	4	69	H	2
20	D	1	45	E	2	70	H	3
21	D	1	46	E	2			
22	D	1	47	E	2			
23	D	2	48	F	2			
24	D	3	49	F	3			
25	D	3	50	F	a-b) 4, c) 5			

- F) Chemická reakce s tuhými či kapalnými čistými složkami (rozkladná teplota)
S671, S672, BII129, PIX, PXXII
- G) Výpočet rovnovážné konstanty (standardní reakční Gibbsovy energie) na základě rovnovážných konstant jiných reakcí
S642, BII143, PX
- H) Výpočet rovnovážné konstanty (stupně přeměny ap.) na základě tabelovaných termochemických dat
S642, BII142, PXII, PXIV, PXXI
- I) Odhad či výpočet směru reakce
S65, BII123, PXI
- J) Závislost rovnovážné konstanty (eventuálně standardní reakční Gibbsovy energie) na teplotě
S661, BII153, PXV, PXVI
- K) Vliv tlaku na rovnovážnou konstantu za extrémních podmínek
BII158, PXVII
- L) Průběh reakcí v kapalně fázi (včetně přepočtu slučovací Gibbsovy energie)
S632, S633, S674, S675, BII127, BII144, PXVIII, PXIX
- M) Výpočty v systémech, kde probíhá více chemických reakcí
S612, S677, BII161, BII162, PXX
- N) Entalpická bilance u systému s chemickou reakcí (včetně adiabatických podmínek)
S676, PXXIII, PXXIV
- O Reakce v tuhé fázi
S673, BII128, PXXV
- P Rozpustnost látek v kapalně fázi
S675
- Q) Disociace slabých kyselin či slabých zásad (výpočet pH)
S681, S682, BII452-BII455, BII458, BII459, PXXV
- R) Hydrolýza solí silných kyselin a slabých zásad a naopak
S683, BII458, BII459, PXXVI
- S) Roztoky solí slabých kyselin a slabých zásad (výpočet pH)
S683, BII4510, PXXVII
- T) Rozpustnost málo rozpustných solí
S685, BII47, PXXVIII

Odhodnocení úloh z kapitoly 6

č.	typ	náročnost	č.	typ	náročnost	č.	typ	náročnost
1	A	1	43	F	2	85	F	
2	A	1	44	F	2	86	F	
3	A	1	45	F	2	87	F	3
4	A	2	46	F	4	88	F	5
5	A	2	47	F	5	89	J,N	4
6	A	2	48	F	5	90	N	3
7	A	2	49	F	4	91	N	5
8	A	3	50	F	5	92	N	5
9	A	4	51	G	1	93	N	5
10	B	1	52	H	2	94	N	5
11	B	1	53	Cb,H	2	95	H,J	5
12	B	1	54	H	5	96	N	5
13	B	1	55	I	2	97	O	2
14	B	1	56	I	3	98	O	2
15	B	2	57	I	3	99	P	2
16	B	2	58	I	3	100	P	2
17	Ca	3	59	I	3	101	P	3
18	B	4	60	J	5	102	Q	2
19	B	2	61	J	5	103	Q	3
20	B	4	62	J	3	104	Q	1
21	D	2	63	J	1	105	Q	4
22	D	2	64	J	1	106	Q	3
23	D	2	65	J	1	107	Q	3
24	D	2	66	J	3	108	R	4
25	D	4	67	J	3	109	R	4
26	D	4	68	J	3	110	R	4
27	Cb	3	69	J	4	111	R	5
28	Cb	1	70	K	1	112	R	4
29	Cc	2	71	L	1	113	S	5
30	Ca	2	72	L	2	114	S	5
31	Cc	2	73	L	4	115	T	2
32	B,Cc	4	74	L	4	116	T	2
33	Cc	2	75	L	4	117	T	2
34	B,Cc	4	76	L	2	118	T	3
35	Cb,Cc	4	77	M	4	119	T	3
36	A	4	78	M	2	120	T	4
37	A	4	79	M	4	121	T	4
38	E	3	80	M	5			
39	E	4	81	H	2			
40	E	4	82	H	1			
41	F	4	83	H	3			
42	F	1	84	H	3			