

Gibbsovo fázové pravidlo

$$v = k - f + 2 - C$$

počet stupňů volnosti počet složek počet fází počet vazných podmínek

1. Gibbsovo fázové pravidlo

Určete počet stupňů volnosti následujících soustav:

- Roztok uhlíku v roztaveném železe za vysokého tlaku v rovnováze s krystaly diamantu.
 - Na led byla nasypána kuchyňská sůl, přičemž se část ledu se solí rozpustila, část ledu zůstala nerozpuštěná a rovněž část soli zůstala nerozpuštěná.
 - Reagující směs ester + voda \rightleftharpoons kyselina + alkohol při destilaci. Předpokládejte, že ester, kyselina i alkohol se s vodou neomezeně mísí.
 - Pro chytré hlavičky: Nasycený roztok racemického vínanu sodnoamonného v rovnováze s krystaly ((+) a (-) enantiomer krystalizuje zvlášť).
- a) 2; např. teplota a tlak; b) 1; tlak; c) 3; teplota, tlak, složení kapalné fáze; d) 2; teplota a tlak

2. Gibbsovo fázové pravidlo

Kolik fází může mít maximálně binární soustava? Uveďte příklad.

4; např. voda + benzen (l) + led (l) + led (s) + benzén (g)



3. Gibbsovo fázové pravidlo

Kolik intenzivních proměnných musíme specifikovat, abychom popsali rozpustnost oxidu uhličitého ve vlhkém vápenci?

2; např. parc. tlak CO₂ a teplota

[Clausiova–]Clapeyronova rovnice

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{podél křivky fázové rovnováhy}} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m} = \frac{\Delta H_m}{T \Delta V_m} \quad \left(\frac{d \ln p^s}{dT}\right) = \frac{\Delta H_{\text{vyp}}}{RT^2}$$

4. s-s rovnováha

Při 1000 °C je rovnovážný tlak přeměny grafitu na diamant 44 kbar, při 800 °C je tento tlak 38.1 kbar. Odhadněte entalpii a entropii modifikační přeměny. Pro hustoty použijte hodnoty při 25 °C: diamant 3.52 g cm⁻³, grafit 2.267 g cm⁻³.

Podle jiných zdrojů je $S(\text{grafit}, 298 \text{ K}) = 5.74 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $S(\text{diamant}, 298 \text{ K}) = 2.38 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ a $C_{pm}(\text{grafit}) = 8.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $C_{pm}(\text{diamant}) = 6.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Souhlasí data?

$\Delta S^{\text{povm}} = -6.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ (0.006)

5. Bod varu

Ubytovna Kupa (nejvyšší panelák v ČR a nejvyšší bod Prahy) je vysoká 81 m. V přízemí byla naměřena teplota varu kyseliny octové 118 °C a tlak 101 kPa. Jaká bude teplota varu na střeše ubytovny Kupa? Teplota vzduchu je 25 °C, průměrná molární hmotnost vzduchu 29 g mol⁻¹. Výparná entalpie kyseliny octové je 25 kJ mol⁻¹.

117.5 °C

6. Modifikační přeměna

Při fázové přeměně rhombické síry v monoklinickou nastává objemová změna 0.0126 dm³ kg⁻¹ a systém přijme teplo 10.45 kJ kg⁻¹. Teplota této modifikační přeměny probíhající za normálního tlaku je 95.6 °C. Určete tlak, při němž je tato teplota 97 °C.

3.24 MPa

7. Výpočet trojného bodu arsenu

Závislost tlaku nasycených par (v kPa) na teplotě (v K) je dána pro kapalný arsen rovnicí

$$\log_{10} p^s = 5.815 - 2460/T.$$

Pro tuhý arsen (sublimační rovnováha) platí podobně

$$\log_{10} p^s = 9.925 - 6947/T.$$

Najděte teplotu a tlak odpovídající trojnému bodu arsenu a načrtněte fázový diagram pro arsen. Určete, jaké fáze jsou stabilní za normálního tlaku. Dále vypočítejte enthalpii tání arsenu.

$$T_{tr} = 369.3 \text{ K}, \Delta h_{tr} = 1091.7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

8. Clausiova–Clapeyronova rovnice

Table 1. Saturation (Temperature)

t, °C	p, MPa	Density, kg/m ³		Enthalpy, kJ/kg			Entropy, kJ/(kg·K)			Volume, cm ³ /g	
		ρ_L	ρ_V	h_L	h_V	Δh	s_L	s_V	Δs	v_L	v_V
0.01	0.000 611 7	999.79	0.004 855	0.00	2500.9	2500.9	0.000 00	9.1555	9.1555	1.000 21	205 991.
1	0.000 657 1	999.85	0.005 196	4.18	2502.7	2498.6	0.015 26	9.1291	9.1138	1.000 15	192 439.
2	0.000 706 0	999.89	0.005 563	8.39	2504.6	2496.2	0.030 61	9.1027	9.0720	1.000 11	179 758.
3	0.000 758 1	999.92	0.005 952	12.60	2506.4	2493.8	0.045 89	9.0765	9.0306	1.000 08	168 008.
4	0.000 813 5	999.93	0.006 365	16.81	2508.2	2491.4	0.061 10	9.0505	8.9894	1.000 07	157 116.
5	0.000 872 6	999.92	0.006 802	21.02	2510.1	2489.0	0.076 25	9.0248	8.9486	1.000 08	147 011.
6	0.000 935 4	999.89	0.007 266	25.22	2511.9	2486.7	0.091 34	8.9993	8.9080	1.000 11	137 633.
7	0.001 002 1	999.86	0.007 757	29.43	2513.7	2484.3	0.106 37	8.9741	8.8677	1.000 14	128 923.
8	0.001 073 0	999.80	0.008 276	33.63	2515.6	2481.9	0.121 33	8.9491	8.8278	1.000 20	120 829.
9	0.001 148 3	999.74	0.008 826	37.82	2517.4	2479.6	0.136 24	8.9243	8.7881	1.000 26	113 304.
10	0.001 228 2	999.65	0.009 407	42.02	2519.2	2477.2	0.151 09	8.8998	8.7487	1.000 35	106 303.
11	0.001 313 0	999.56	0.010 021	46.22	2521.0	2474.8	0.165 87	8.8754	8.7096	1.000 44	99 787.
12	0.001 402 8	999.45	0.010 670	50.41	2522.9	2472.5	0.180 61	8.8513	8.6707	1.000 55	93 719.
13	0.001 498 1	999.33	0.011 355	54.60	2524.7	2470.1	0.195 28	8.8274	8.6321	1.000 67	88 064.
14	0.001 599 0	999.20	0.012 078	58.79	2526.5	2467.7	0.209 90	8.8037	8.5938	1.000 80	82 793.

Vypočítejte molární entalpii vypařování vody za teploty 7 °C

- a) z tlaku nasycených par,
- b) ze specifické entalpie.

$$h_{tr} = 44.79 \text{ kJ mol}^{-1}, \Delta h_{tr} = 44.76 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Antoineova rovnice

$$\ln p^s = A - \frac{B}{T + C}$$

9. Výparná entalpie a Pictetovo–Troutonovo pravidlo

Konstanty Antoineovy rovnice [\log_{10} , °C, kPa] pro brom jsou $A = 6.886373$, $B = 1559.32$, $C = 261.270$. Vypočítejte standardní výparnou entalpii a porovnejte s odhadem pomocí Pictetova–Troutonova pravidla.

$$\Delta h_{tr} = 32.1 \text{ kJ mol}^{-1}, \text{Pictet-} \text{Trouton: } 30.5 \text{ kJ mol}^{-1}, T_{NBV} = 331.4 \text{ K}$$