

to $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -1.5$

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) + směs par (g)



3. Gibbsovo fázové pravidlo

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

2; např. parc. tlak CO_2 a teplota

[Clausiova-]Clapeyronova rovnice

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

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?

$\Delta S^{\text{povm}}(0.006) = -1.9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$T_1 = 1000 \text{ °C} = 1273 \text{ K}$

$p_1 = 44 \text{ [kbar]} = 4.4 \times 10^9 \text{ Pa}$

$T_2 = 800 \text{ °C} = 1073 \text{ K}$

$p_2 = 38.1 \text{ [kbar]} = 3.81 \times 10^9 \text{ Pa}$

$\rho_{\text{diamant}} = 3.52 \text{ [g/cm}^3] = 3520 \text{ kg m}^{-3}$

$\rho_{\text{grafit}} = 2.267 \text{ [g/cm}^3] = 2267 \text{ kg m}^{-3}$

$\Delta V_m = M(C) \cdot (1/\rho_{\text{diamant}} - 1/\rho_{\text{grafit}}) = -1.886 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$

$$DS=DVm*(p2-p1)/(T2-T1) = -5.563 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad \Delta S \text{ je konstantní}$$

$$DH=DS*(T1+T2)/2 = -6.527 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$DH=DVm*(p2-p1)/\ln(T2/T1) = -6.511 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \Delta H \text{ je konstantní}$$

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.

0.5211

```

h = (removed)
h=81[m] = 81 m
p1=101[kPa] = 1.01e+05 Pa
T1=118oC = 391.1 K
T=25 oC = 298.1 K
p2=p1*exp(-29[g.mol-1]*g*h/R/T) = 1.001e+05 Pa
DH=25[kJ/mol] = 25 kJ mol-1
T2=1/(-R/DH*ln(p2/p1)+1/T1) = 390.7 K
T2-TC = 117.5 K °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

```

DVsp=0.0126[dm3.kg-1] = 1.26e-05 m3 kg-1
DHsp=10.45[kJ.kg-1] = 1.045e+04 m2 s-2
p1=1[bar] = 1e+05 Pa
T1=95.6oC = 368.8 K
T2=97oC = 370.1 K
Dp=DHsp/DVsp*(T2-T1)/((T1+T2)/2) = 3.143e+06 Pa
p2=p1+Dp = 3.243e+06 Pa
to MPa = 3.243 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 entalpii tání arsenu.

$$p_{tr}^s = 3.65 \text{ MPa}, T_{tr} = 1091.7 \text{ K}; \Delta H_{tr} = 85.9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

```

def psvap=10**(5.815-2460 [K]/T)*1[kPa] = (defined)
def pssub=10**(9.925-6947 [K]/T)*1[kPa] = (defined)
solve T=1000[K] pssub-psvap = 1092 K
psvap = 3.645 MPa

```

pssub = 3.645 MPa

DHvap=2460 [K]*R*ln(10) = 47.1 kJ mol⁻¹ $RT^2 d \ln p^s / dT$

DHsub=6947 [K]*R*ln(10) = 133 kJ mol⁻¹

DHsub-DHvap = 85.9 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.

a) 44.79 kJ mol⁻¹, b) 44.76 kJ mol⁻¹

T1=5oC = 278.1 K

T2=9oC = 282.1 K

p1=0.0008726 [MPa] = 0.0008726 MPa

p2=0.0011483 [MPa] = 0.001148 MPa

DHvap=R*ln(p2/p1)/((1/T1-1/T2)) = 44.79 kJ mol⁻¹ z integrované C–C rovnice

d=ln(p2/p1)/(T2-T1) = 0.06864 K⁻¹ alternativa: d ln p/dT numericky

T=(T1+T2)/2 = 280.1 K

DHvap=R*T**2*d = 44.79 kJ mol⁻¹ z numerické derivace

DHvap=2484.3 [kJ/kg]*M(H2O) = 44.76 kJ mol⁻¹ ze specifické výparné entalpie

Antoineova rovnice

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

9. Výparná entalpie a Pictetovo–Troutonovo pravidlo

Konstanty Antoineovy rovnice [log₁₀, °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.

32.1 kJ mol⁻¹, Pictet- Trouton: 30.5 kJ mol⁻¹; T^{NB}J = 331.4 K

AA=6.886373 = 6.886

BB=1559.32 [K] = 1559 K

CC=261.270 [K]-TC = -11.88 K konverze na °C

def ps=10**(AA-BB/(CC+T))*1 [kPa] = (defined)

solve T=300 [K] ps-1 [bar] = 331 K

$$d = \text{deriv } T \ln(p_s/1[\text{kPa}]) = 0.03526 \text{ K}^{-1}$$

$$H_{\text{vap}} = R \cdot T^2 \cdot d = 32.12 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$H_{\text{vap}}/R/T = 11.67$$