

$$p_{st}=101325 = 1.013e+05 \text{ Pa}$$

$$R=8.314 = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

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.
- * Nasycený roztok racemického vlnanu sodnoamonného v rovnováze s krystaly ((+) a (-) enantiomer krystalizuje zvlášť).

a) 2: např. teplota a tlak; b) 1: tlak; c) 3: teplota, tlak, složení kapalně fáz; d) 2: teplota a tlak

a)

$$k=2 = 2 \text{ C} + \text{Fe}$$

$$f=2 = 2 \text{ roztok} + \text{diamant}$$

$$v=k-f+2 = 2 \text{ b)}$$

$$k=2 = 2 \text{ voda} + \text{sůl}$$

$$f=3 = 3 \text{ roztok} + \text{led} + \text{sůl}$$

$$v=k-f+2 = 1 \text{ c)}$$

$$C=1 = 1 \text{ podmínka chemické rovnováhy}$$

$$k=4 = 4$$

$$f=2 = 2 \text{ l} + \text{g}$$

$$v=k-f+2-C = 3 \text{ d)}$$

$$k=3 = 3 \text{ voda} + \text{D-vlnan} + \text{L-vlnan}$$

$$f=3 = 3 \text{ roztok} + (+)\text{-krystal} + (-)\text{-krystal}$$

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

a tlak 101 kPa. Jaká bude teplota varu v 7. patře? Jedno patro je vysoké 3 m, teplota vzduchu je 25 °C, průměrná molární hmotnost vzduchu 29 g mol⁻¹. Výparná enthalpie kyseliny octové je 25 kJ mol⁻¹.

```
T1=118+273 = 391 K
p1=101e3 = 1.01e+05 Pa
DH=25e3 = 2.5e+04 J mol-1
T=298 = 298 K
rho=29e-3*p1/R/T = 1.182 kg m-3
g=9.81 = 9.81 m s-1
pocetpater=7-1 = 6
p2=p1-3*pocetpater*g*rho = 1.008e+05 Pa
T2=1/(1/T1-ln(p2/p1)*R/DH) = 390.9 K
t2=T2-273 = 117.9 °C
```

6. 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.

$$p^s = 10^{(5.815 - 2460/T)}$$

```
def psl=10**(5.815-2460/T) = (defined) kPa
def pss=10**(9.925-6947/T) = (defined) kPa
```

řešíme rovnici psl=pss:

```
solve T=300,2000 psl-pss = 1092 K
```

ovšem to umíme i analyticky:

```
T=(6947-2460)/(9.925-5.815) = 1092 K
psl = 3645 kPa
pss = 3645 kPa
```

Clausius-Clapeyron:

```
d=deriv T ln(psl) = 0.004753 K-1
DvypH=R*T**2*d = 4.709e+04 J mol-1
d=deriv T ln(pss) = 0.01342 K-1
DsublH=R*T**2*d = 1.33e+05 J mol-1
DtaniH=DsublH-DvypH = 8.59e+04 J mol-1
```

lze i trikem – porovnáním s integrovaným tvarem $\ln(p^s) = \text{const} - D_{\text{vypH}}/R/T$:

```
DvypH=2460*ln(10)*R = 4.709e+04 J mol-1
DsublH=6947*ln(10)*R = 1.33e+05 J mol-1
DtaniH=DsublH-DvypH = 8.59e+04 J mol-1
```

7. *Tlak soustavy voda + vzduch

Papinův hrnec o objemu 4 dm³ byl naplněn 1 dm³ vody při teplotě 20 °C a tlaku 100 kPa a uzavřen. Jaký tlak je v hrnci po jeho zahřátí na teplotu 115 °C? Předpokládejte, že žádný vzduch neunikl. Navrhněte rozumné zjednodušující předpoklady. Molární výparná enthalpie vody při 100 °C je 41 kJ mol⁻¹.

(přetlak 2 bar) 300 kPa

zanedbáme:

- teplotní roztažnost vody a hrnce
- úbytek kapalně vody vypařením
- tlak nasyc. par vody při 20 °C
- neideální chování vod. páry a vzduchu
- teplotní závislost výp. entalpie

$$T_1 = 20 + 273 = 293 \text{ K}$$

$$p = 100 = 100 \text{ kPa}$$

$$T_2 = 115 + 273 = 388 \text{ K}$$

$$D_{\text{vypH}} = 41 \text{ e}3 = 4.1 \text{ e}+04 \text{ J mol}^{-1}$$

$$p_{\text{s2}} = 101.325 \cdot \exp(D_{\text{vypH}}/R \cdot (1/373 - 1/T_2)) = 168.9 \text{ kPa}$$

$$p_{\text{vzduch}} = 100 \cdot T_2/T_1 = 132.4 \text{ kPa}$$

$$p = p_{\text{s2}} + p_{\text{vzduch}} = 301.3 \text{ kPa}$$

přesněji – vč. tlaku nasyc. par vody při 20 °C:

$$p_{\text{s1}} = 101.325 \cdot \exp(D_{\text{vypH}}/R \cdot (1/373 - 1/T_1)) = 2.741 \text{ kPa}$$

$$p_{\text{vzduch}} = (100 - p_{\text{s1}}) \cdot T_2/T_1 = 128.8 \text{ kPa}$$

$$p = p_{\text{s2}} + p_{\text{vzduch}} = 297.7 \text{ kPa}$$



Antoineova rovnice

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

8. *Vymrazování

Plynná směs skládající se z vodíku a 0.04 g dm⁻³ diethyletheru (měřeno za normálního tlaku při 0 °C) prochází vymrazovacím zařízením při teplotě 195 K. Odhadněte maximální zachycené množství etheru. Při výpočtu použijte Antoineovu rovnici s konstantami $A = 21.03$, $B = 2539.5$, $C = -40.46$ [ln, K, Pa] % 76

$$T = 195 = 195 \text{ K}$$

$$p_{\text{s}} = \exp(21.03 - 2539.5/(T - 40.46)) = 99.22 \text{ Pa}$$

Vezmeme 1 dm³ směsi. Protože objem se mění s T , převedeme radši na látkové množství:

$$n_{\text{eth1}} = 0.04/M(\text{C}_4\text{H}_{10}) = 0.0005397 \text{ mol}$$

$$T = 273.15 = 273.1 \text{ K}$$

$$n_{\text{H2}} = 101325 \cdot 0.001/R/T - n_{\text{eth1}} = 0.04408 \text{ mol}$$

poměr ether:H₂ v plynu po vymražení

$$x = p_{\text{s}}/(101325 - p_{\text{s}}) = 0.0009802$$

$$n_{\text{eth2}} = x \cdot n_{\text{H2}} = 4.321 \text{ e-}05 \text{ mol}$$

$$(n_{\text{eth1}} - n_{\text{eth2}})/n_{\text{eth1}} \cdot 100 = 91.99 \% \text{ vymraženo}$$

9. Výparná entalpie a Pictetovo-Troutonovo pravidlo

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

$$32.1 \text{ kJ mol}^{-1}, \text{ Pictet-Trouton: } 30.5 \text{ kJ mol}^{-1}; T^{\text{NBV}} = 331.4 \text{ K}$$

$$\text{def } p_{\text{s}} = 10^{(6.886373 - 1559.32/(T - 273.15 + 261.27))} = (\text{defined}) \text{ kPa}$$

hledáme T , že $p_{\text{s}} = 101.315 \text{ kPa}$

$$\text{solve } T = 300, 400 \text{ } p_{\text{s}} - 101.315 = 331.4 \text{ K}$$

$$d = \text{deriv } T \ln(p_{\text{s}}) = 0.03518 \text{ K}^{-1}$$

$$D_{\text{vypH}} = d \cdot R \cdot T^2 = 3.211 \text{ e}+04 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\text{DvypHPT}=92 \cdot T = 3.049 \text{e}+04 \text{ J mol}^{-1}$$

10. +Modifikační přeměna

Při fázové přeměně rhombické síry v monoklinickou nastává objemová změna $0,0126 \text{ dm}^3 \text{ kg}^{-1}$ a systém přijme teplo $10,45 \text{ kJ kg}^{-1}$. Teplota této modifikační přeměny probíhající za normálního tlaku je $95,6 \text{ }^\circ\text{C}$. Určete tlak, při němž je tato teplota $97 \text{ }^\circ\text{C}$.

3,24 MPa

$$dp/dT = DH/DV/T$$

$$DV=0.0126 \text{e}-3 = 1.26 \text{e}-05 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$$

$$DH=10.45 \text{e}3 = 1.045 \text{e}+04 \text{ J kg}^{-1}$$

$$T1=95.6+273 = 368.6 \text{ K}$$

$$p1=pst = 1.013 \text{e}+05 \text{ Pa}$$

přibližně – derivace = poměr diferencí:

$$dpdT=DH/DV/T1 = 2.25 \text{e}+06 \text{ Pa K}^{-1}$$

$$T2=97+273 = 370 \text{ K}$$

$$dp=dpdT \cdot (T2-T1) = 3.15 \text{e}+06 \text{ Pa}$$

$$p2=pst+p1 = 2.026 \text{e}+05 \text{ Pa}$$

$$p2/1 \text{e}6 = 0.2026 \text{ MPa}$$

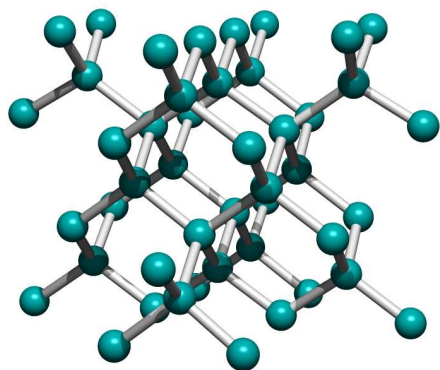
přesněji integrací $dp = DH/DV/T dT$, tj. $p2-p1=DH/DV \cdot \ln(T2/T1)$

$$p2=p1+DH/DV \cdot \ln(T2/T1) = 3.245 \text{e}+06 \text{ Pa}$$

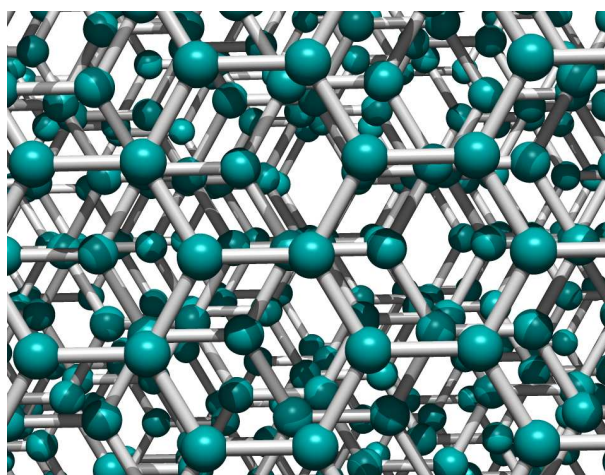
$$p2/1 \text{e}6 = 3.245 \text{ MPa}$$

2. průběžný test: 15.11.2011, B21, 14:00

Náhradní termín (je nutno se přihlásit prostřednictvím SISu): 16.11.2011, AI, 16:00



diamant



grafit