

**Boltzmannův faktor:**

$$\pi(\psi) = \exp\left(\frac{-\mathcal{E}(\psi)}{k_B T}\right) \quad k_B = \frac{R}{N_A} = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

**1. Energie vodíkové vazby**

Výparná entalpie vody je asi  $40 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Odhadněte energii jedné vodíkové vazby a srovnajte s  $k_B T$  za teploty varu.

**2. Proč se sůl rozpouští?**

Jaká je typická energie páru iontů  $\text{Na}^+$  a  $\text{Cl}^-$  ve vodě v roztoku o koncentraci  $1 \text{ mol dm}^{-3}$ ? Relativní permitivita vody je  $\epsilon_r \approx 80$ . Srovnajte s hodnotou  $k_B T$ . Proč se sůl rozpouští?

**3. Ekvipartiční princip**

Jaká je specifická tepelná kapacita za konstantního (dostatečně nízkého) tlaku

- vodíku za běžných teplot,
- vodíku v atmosféře hvězdy za teploty  $10^6 \text{ K}$ ,
- silanu za běžných teplot,
- vzduchu

a) 14.4, b) 41.2, c) 0.78, d) 1.00 [J g<sup>-1</sup>]

**Viriálový rozvoj:**

$$\text{objemový: } z = \frac{pV}{nRT} = \frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots \quad \text{tlakový: } z = 1 + \frac{p}{RT}[B' + C'p + D'p^2 + \dots] \quad (B = B')$$

**4. Druhý viriálový koeficient**

Pečlivým měřením bylo zjištěno, že hustota nasycené vodní páry ( $M(\text{H}_2\text{O}) = 18.0153 \text{ g mol}^{-1}$ ) za teploty  $100^\circ\text{C}$  je  $597.13 \text{ g m}^{-3}$ .

- Vypočtete druhý viriálový koeficient.
- jaká je chyba použití stavové rovnice ideálního plynu?

a) -45.00 g mol<sup>-3</sup>, b) 1.5%

**5. (2.60)**

Pro závislost druhého viriálního koeficientu cyklohexanu na teplotě platí

$$B = 545,4 - 360,7 \cdot \exp(527,6/T) \quad [\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}, \text{K}].$$

Určete molární objem cyklohexanu při teplotě  $T=350 \text{ K}$  a tlaku  $150 \text{ kPa}$  z

- tlakového viriálního rozvoje
- objemového viriálního rozvoje.

18,32 g mol<sup>-3</sup>; 18,25 g mol<sup>-3</sup>

$$\text{van der Waals: } p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}, \quad a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^2}{p_c}, \quad b = \frac{1}{8} \frac{RT_c}{p_c}$$

$$\text{Redlich-Kwong: } p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{T^{1/2} V_m (V_m + b)}, \quad a = 0.42748 \frac{R^2 T_c^{5/2}}{p_c}, \quad b = 0.08664 \frac{RT_c}{p_c}$$

**6. 2.65**

Určete hodnotu Boyleovy teploty pro ethylen na základě znalosti konstant van der Waalsovy rovnice:  $a = 0,4613 \text{ Pa m}^6 \text{ mol}^{-2}$ ,  $b = 5,823 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ .

3936

**Teorém korespondujících stavů – čisté tekutiny:**

$$z = \frac{pV}{nRT} = \frac{pV_m}{RT} \approx z(\overbrace{p_r, T_r, V_r^{\text{NO}}}^{2 \text{ ze } 3}), \quad p_r = \frac{p}{p_c}, \quad T_r = \frac{T}{T_c}, \quad V_r^{\text{NO}} = \frac{V_m}{V_c^{\text{NO}}} \quad \left( V_c^{\text{NO}} = \frac{RT_c}{p_c} \right)$$

## 7. 2.73

Vypočítejte tlak butanu zaujímajícího při teplotě 250 °C objem 200 cm<sup>3</sup>/mol. Při výpočtu aplikujte tyto rovnice:

- stavovou rovnici ideálního plynu,
- van der Waalsovou stavovou rovnici,
- Redlichovu-Kwongovu stavovou rovnici,
- generalizovaný diagram kompresibilitních faktorů.

Pro výpočet konstant  $a$  a  $b$  použijte následující kritická data:  $T_c = 425,12$  K,  $p_c = 3,796$  MPa. Získané hodnoty tlaků porovnejte s  $p_{\text{exp}} = 13,25$  MPa.

a) 21,75 MPa; b) 17,31 MPa; c) 13,86 MPa; d) 13,3 MPa

## 8. Objem z diagramu

Kolik kg oxidu dusného ( $T_c = 309,6$  K,  $p_c = 7,24$  MPa) je v tlakové láhvi o objemu 10 litrů při teplotě 21 °C a tlaku 4.34 MPa?

$m = 0,669$  kg

## 9. (2.93) Tlak z diagramu

Vypočítejte tlak v sifonové bombičce ( $V = 10$  cm<sup>3</sup>), která obsahuje 7 g CO<sub>2</sub> při teplotě 320 K.

Data:  $T_c = 304,2$  K,  $p_c = 7,39$  MPa.

$p = 0,34$  MPa

## 10. (2.94) Teplota z diagramu

Určete teplotu, při níž vykazuje oxid uhličitý za tlaku 15 MPa hustotu 0,5 g cm<sup>3</sup>.

$T = 0,46$  K

<b>Amagat:</b> $V = V_1^\bullet + V_2^\bullet [T, p]$ ,	<b>Dalton:</b> $p(T, V, n_1, n_2) = p(T, V, n_1) + p(T, V, n_2) [T, V]$
---	---

## 11. 2.109

Vypočítejte 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 jsou kompresibilitní faktory C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>  $z_1^\bullet = 0,780$  a CO<sub>2</sub>  $z_2^\bullet = 0,623$ . Kritická teplota a tlak ethylenu: 282,34 K, 5,039 MPa, oxidu uhličitého: 304,17 K, 7,386 MPa.

Výslednou hodnotu porovnejte s experimentálně zjištěnou hustotou  $\rho = 0,418$  g cm<sup>-3</sup>.

a)  $V_m = 80,32$  cm<sup>3</sup>/mol,  $M = 34,691$  g/mol,  $\bar{v} = 0,4319$  g/cm<sup>3</sup>, (3,32%)  
 b) Kay:  $[T]^\bullet = 291,42$  K,  $p_c^\bullet = 6,015$  MPa,  $T_r^\bullet = 1,280$ ,  $p_r^\bullet = 4,588$   
 c) RKW:  $[p]^\bullet = 36,00$  cm<sup>3</sup>/mol,  $v = 7,261$  g/cm<sup>3</sup>,  $\bar{v} = 0,4287$  g/cm<sup>3</sup>, (2,56%)

## 12. (2.119) Amagatův zákon

Vypočítejte hustotu roztoku, který obsahuje 25 hm.% kyseliny sírové při 20 °C. Při výpočtu aplikujte Amagatův zákon. Je-li skutečná hustota roztoku  $\rho = 1,1783$  g/cm<sup>3</sup>, vypočítejte relativní chybu v procentech.

Data:  $\rho_{\text{H}_2\text{O}}^\bullet = 0,9982$  g cm<sup>-3</sup>,  $\rho_{\text{H}_2\text{SO}_4}^\bullet = 1,8305$  g cm<sup>-3</sup>.

$\rho = 1,1262$  g cm<sup>-3</sup>, chyba = 4,4%

<b>Směsi – pseudokritické veličiny [Kay]:</b> $T_c' = \sum_i x_i T_{c,i}$ , $p_c' = \sum_i x_i p_{c,i}$ , $V_c' = \sum_i x_i V_{r,i}^{\text{NO}}$
---

## 13. (2.103) Výpočet objemu směsi

Vypočítejte molární objem směsi methanu a ethanu ( $x_{\text{CH}_4} = 0,40$ ) při teplotě 12,3 °C a tlaku 15 MPa.

Kritická data: methan:  $T_c = 190,6$  K,  $p_c = 4,60$  MPa, ethan:  $T_c = 305,3$  K,  $p_c = 4,87$  MPa.

$V_m = 0,48$  cm<sup>3</sup>

## 14. Výpočet teploty směsi

V tlakové láhvi o objemu 5 litrů je 1,5 kg propanu-butanu (40 hm.% propanu). Láhev vydrží tlak 20 MPa. Při jaké teplotě praskne?

Kritická data: propan:  $T_c = 369,8$  K,  $p_c = 4,25$  MPa, butan:  $T_c = 425,1$  K,  $p_c = 3,80$  MPa.

$T = 0,77$  K