1. Nevratné ztuhnutí

Petr nechal za klidného a mrazivého ($-15\,°\mathrm{C}$) počasí na balkoně láhev s Dobrou vodou (objem 1,5 litru). Jaké však bylo ráno překvapení, že voda nezmrzla. Po cvrnknutí do láhve se ale objevil rychle rostoucí zákal – část vody zmrzla. Vypočtěte změnu entropie při tomto ději. Specifická tepelná kapacita vody je $4{,}2\,\mathrm{J\,K^{-1}\,g^{-1}}$, teplo tání ledu je $334\,\mathrm{J\,g^{-1}}$. (Video: f0rked.com/articles/supercooling)

$9.9\,\mathrm{J\,K^{-1}} > 0$

2. (4.47) Nevratné ztuhnutí

Vypočtěte změny entropie a Gibbsovy energie, které doprovází přeměnu 1 mol kapalné vody o teplotě **a)** $0\,°\mathrm{C}$ **b)** $-5\,°\mathrm{C}$ na 1 mol ledu při téže teplotě.
Data: $\Delta_{\text{tání}}H_\mathrm{m} = 6008\,\mathrm{J\,mol^{-1}}$, $C_{p\mathrm{m}}(\mathrm{l}) = 75{,}3\,\mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}$, $C_{p\mathrm{m}}(\mathrm{s}) = 37{,}7\,\mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}$.

a) $\Delta S = -22.0\,\mathrm{J\,K^{-1}}$, $\Delta G = 0$; b) $\Delta S = -21.3\,\mathrm{J\,K^{-1}}$, $\Delta G = -108\,\mathrm{J} < 0$

Jouleův-Thomsonův koeficient μ_JT

$$\mu_\mathrm{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{(\partial H/\partial p)_T}{(\partial H/\partial T)_p} = \frac{T(\partial V/\partial T)_p - V}{C_p}, \qquad \mu(T_\text{inverzní}) = 0$$

3. (4.124a) Jouleův-Thomsonův jev

Vodík v zásobníku má teplotu T_1=300 K a tlak p_1=20 MPa. Vnější tlak je 0,1 MPa. Jakou teplotu má vodík odebíraný přes redukční ventil? Předpokládejte, že je odebíráno tak malé množství vodíku, že se tlak a teplota zásobníku nezmění. Jouleův-Thomsonův koeficient pro vodík za dané teploty je $\mu_\mathrm{JT} = -0{,}232\,\mathrm{K/\,MPa}$.

304,6 K

4. 4.120 Jouleův-Thomsonův jev

V literatuře se pro vodní páru při teplotě $160\,°\mathrm{C}$ a pro tlaky 0,5 a 0,55 MPa uvádějí následující hodnoty objemu, entalpie a tepelné kapacity vodní páry.

$p/(\mathrm{MPa})$	$V/(\mathrm{m^3/\,kg})$	$H/(\mathrm{kcal/\,kg})$	$C_p/(\mathrm{kcal\,kg^{-1}\,K^{-1}})$
0,5	0,3917	661,3	0,560
0,55	0,3544	660,3	0,575

Na základě těchto údajů určete Jouleův-Thomsonův koeficient vodní páry při $160\,°\mathrm{C}$ a tlaku 0,525 MPa. ($1\,\mathrm{cal} = 4{,}184\,\mathrm{J}$).

35,2 K/MPa

5. 4.117ab Inverzní teplota

Dokažte, že v případě van der Waalsovy rovnice $p = \frac{RT}{V_\mathrm{m}-b} - \frac{a}{V_\mathrm{m}^2}$, platí pro inverzní teplotu při objemu V_m vztah $T_i = \frac{2a}{Rb}\left(\frac{V_\mathrm{m}-b}{V_\mathrm{m}}\right)^2$. Na základě této relace vypočtěte inverzní teplotu a příslušný tlak u neonu při objemu: a) $V_\mathrm{m} = \infty$, b) $V_\mathrm{m} = 30\,\mathrm{dm^3/\,mol}$.
Konstanty van der Waalsovy rovnice jsou pro neon rovny: $a = 2{,}087\cdot10^4\,\mathrm{MPa\,cm^6\,mol^{-2}}$, $b = 16{,}75\,\mathrm{cm^3/\,mol}$.

a) 299,7 K, 0 Pa b) 299,4 K, 83 kPa

6. (3.70) Nevratná adiabatická expanze

Ideální plyn ($C^\circ_{V\mathrm{m}} = 1{,}5R$) umístěný v tepelně izolovaném válci s pístem expanduje adiabaticky proti stálému vnějšímu tlaku 0,1 MPa, až se tlaky vyrovnají. Počáteční teplota plynu je 400 K a počáteční tlak 0,2 MPa. Určete konečnou teplotu.

320 K

7. Trochu teorie

Dokažte, že pro ideální plyn platí $C_{p\mathrm{m}} - C_{V\mathrm{m}} = R$.

8. Expanze do vakua

Uvnitř tepelně izolované nádoby o objemu 1 litr obsahující vodík o teplotě 300 K a tlaku 1 bar je menší evakuovaná zatavená nádobka o objemu 200 ml. Jaká bude teplota po rozbití vnitřní nádobky a vyrovnání teplot a tlaků? Jak se změní entropie? Vodík považujte za ideální plyn.

300 K, $\Delta S = 0.0595\,\mathrm{J\,K^{-1}}$

Fugacita f a fugacitní koeficient φ

čistá látka: $G_\mathrm{m}(T,p) = G^\circ_\mathrm{m}(T) + RT\ln\left(\dfrac{f}{p^\mathrm{st}}\right)$, $\quad f = \phi p$, $\quad \left(\dfrac{\partial \ln f}{\partial p}\right)_T = \dfrac{V_\mathrm{m}}{RT}$, $\quad \left(\dfrac{\partial \ln \varphi}{\partial p}\right)_T = \dfrac{z-1}{p}$

směs: $\mu_i = \mu_i^\circ + RT\ln\left(\dfrac{f_i}{p^\mathrm{st}}\right)$, $\quad f_i = \varphi_i p_i = \varphi y_i p$, $\quad$ Lewis–Randall: $\varphi_i(T,p) \approx \varphi_i^\bullet(T,p)$

9. (4.96) Fugacita

Při teplotě 100 °C má voda tlak nasycených par 101,3 kPa. Fugacitní koeficient nasycené vodní páry v tomto stavu je 0,986. Vypočtěte fugacitu kapalné vody za tlaku 101,3 kPa a za tlaku 10 MPa. Předpokládejte, že molární objem kapalné vody, jehož hodnota za daných podmínek je 18,8 cm^3 mol^{-1}, nezávisí na tlaku.

99.9 kPa, 106.1 kPa

10. Fugacita a Gibbsova energie

Vypočtěte molární slučovací Gibbsovu energii kyslíku za tlaku 20 MPa a teploty 298 K.
Data pro kyslík: $\Delta_\mathrm{sl}(298\,\mathrm{K})G^\circ_\mathrm{m} = 0$, $T_c = 154{,}6$ K, $p_c = 5{,}04$ MPa. Standardní tlak je $p^\mathrm{st} = 101\,325$ Pa.
Použijte generalizovaný diagram fugacitního faktoru.

12.9 kJ mol^{-1}

11. Fugacita u směsi

a) Odhadněte pomocí Lewisova–Randallova pravidla fugacity kyslíku a dusíku u školního vzduchu (20% kyslíku a 80% dusíku) stlačeného na tlak 100 bar za teploty 200 K.
b) Odhadněte dodatkovou Gibbsovu energii směsi a porovnejte s jednokomponentovou aproximací pomocí Kayových pseudokritických veličin.
Kritická data pro dusík: $T_c = 126{,}2$ K, $p_c = 3{,}39$ MPa, kyslík viz výše.

a) $f_{O_2} = 1.48$ MPa, $f_{N_2} = 6.64$ MPa, b) $G^E_{L-R} = -348$ J mol^{-1}, $G^E_{Kay} = -371$ J mol^{-1}

12. Opakování – generalizovaný diagram kompresibilitního faktoru

V tlakové láhvi o objemu 20 litrů jsou 4 kg ekvimolární směsi kyslíku a dusíku. Určete tlak za teploty 281 K.

14.9 MPa