

Sbírka příkladů k cvičení z fyzikální chemie



© *Mgr. Stanislav Kukla*

KFMCH, PŘF UK

2004

1. Stavové chování plynů

1. 1. Stavové rovnice

Příklad (z laboratorního deníčku):

Dusík se jako inertní plyn používá při celé řadě chemických operací. Do laboratoře je nejčastěji dodáván v ocelových lahvích (tzv. bombách), které mají objem 30 litrů a jsou plněny na tlak 200 atm. Kolik kilogramů dusíku taková tlaková láhev obsahuje? Předpokládejte, že dusík se chová jako ideální plyn (domníváte se, že je tento předpoklad za daného tlaku opodstatněný?) a jeho teplota je 25°C. Jakou barvu má pruh má dusíkové láhvi?

Řešení:

ze stavové rovnice ideálního plynu: $m = 6,87 \text{ kg}$

Příklad:

Student dostal během laboratorních cvičení za úkol porovnat spektra benzenu v kapalném a plynném stavu při teplotě 30°C. Nejprve nechal projít světelný paprsek vycházející z monochromátoru spektrometru jednocentimetrovou vrstvou kapalného benzenu ($\rho = 0,879 \text{ g cm}^{-3}$) a proměřil absorpční spektrum. Poté nechal tentýž paprsek projít vrstvou nasycených par benzenu (tenze při 30°C je 119 mm Hg) a opět změřil absorpční spektrum. Jak široká musela být vrstva benzenových par v druhém experimentu, aby záření interagovalo se stejným počtem molekul jako v prvním případě?

Řešení:

$l = 17,9 \text{ m}$

Příklad (hommage a Ramsay):

William Ramsay získal v roce 1904 Nobelovu cenu za chemii za své objevy několika vzácných plynů a jejich správné umístění do periodického systému. Jako první získal ze vzduchu po několikanásobné adsorpci na rozžhaveném hořčíku plyn, u nějž určil při teplotě 25°C a tlaku 100 kPa hustotu $1,63 \text{ g dm}^{-3}$. O jaký plyn šlo?

Řešení:

argon

Příklad:

Hustota par síry při teplotě 500°C a tlaku 700 torr je $3,71 \text{ g l}^{-1}$. Jaký je molekulový vzorec síry za těchto podmínek? Dokázali byste nakreslit i vzorec prostorový?

Řešení:

S_8

Příklad (hommage a Loschmidt):

Málokdo ví, že Avogadrova konstanta, jejíž hodnota udává počet částic (základních entit) v jednom molu, se původně nazývala Loschmidtovo číslo – podle významného vědce 19. století, který se roku 1821 narodil v Čechách. Dnes se termínem Loschmidtovo číslo v atomové fyzice označuje objemová hustota částic ideálního plynu v jednom cm^3 za standardního tlaku a teploty 0°C. Jaká je jeho hodnota?

Řešení:

$$\frac{N}{V} = \frac{P}{kT} = 2,69 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$$

Příklad (trochu analytický příklad):

1,3882 g jisté organické látky bylo zplyněno při teplotě 220°C. Páry této neznámé sloučeniny zaujmají za tlaku 747 torr objem 420 cm³. Vypočítejte molární hmotnost této sloučeniny a s pomocí dat z elementární analýzy (C 70,60%, H 5,88%, O 23,52%) určete i její sumární vzorec. Kolik smysluplných sloučenin s tímto vzorcem dokážete vymyslet a správně (třeba i triviálně) pojmenovat?

Řešení:



Příklad:

Sifónová bombička má objem 10 ml a obsahuje přibližně 7 g CO₂. Vypočítejte tlak uvnitř bombičky při teplotě 20°C na základě stavové rovnice pro ideální plyn. Porovnejte vypočtenou hodnotu se skutečnou, která činí 5,127 MPa. Vysvětlete tak velký rozdíl v obou hodnotách.

$$M_r(\text{CO}_2) = 44 \text{ g mol}^{-1}$$

Řešení:

$P = 38,8 \text{ MPa}$ (skutečný tlak odpovídá tlaku nasycených par nad kapalným CO₂ při teplotě 20°C, v bombičce je totiž přítomen převážně kapalný CO₂)

Příklad:

Nafukovací balónek byl naplněn vodíkem na objem 5 dm³ při tlaku 101,3 kPa a teplotě 25°C. Jakou zátěž můžeme k balónku připojit, aby se právě vznášel, je-li hustota okolního vzduchu 1,22 kg m⁻³? Vlastní hmotnost balónku zanedbejte.

Řešení:

$$m = (\rho_{\text{vzduch}} - \rho_{\text{vodík}}) V_{\text{vodík}}$$

$$m = 5,67 \text{ g}$$

Příklad:

Baňka o objemu 356 cm³ byla napuštěna jistou směsí helia a neonu o celkové hmotnosti 0,148 g. Je-li celkový tlak této směsi v baňce při teplotě 20°C 748 torr, vypočítejte hmotnost a molární zlomek helia ve směsi.

Řešení:

$$m_{\text{He}} = 0,0361 \text{ g}, x_{\text{He}} = 0,619$$

Příklad:

Směs dusíku a kyslíku má při teplotě 25°C a tlaku 1 atm hustotu 1,185 g l⁻¹. Vypočítejte molární zlomek kyslíku ve směsi.

Řešení:

$$x_{\text{kyslík}} = 0,244$$

Příklad:

Při dostatečně vysoké teplotě je vodík atomizován podle rovnice $\text{H}_2 = 2\text{H}$. Za předpokladu, že atomy i molekuly vodíku se chovají ideálně, jaká bude hustota směsi při teplotě 2000°C, jestliže 33% vodíku je rozloženo v atomy? Tlak směsi je 1,013.10⁵ Pa.

Řešení:

$$\rho = 8,07 \cdot 10^{-3} \text{ kg m}^{-3}$$

Příklad:

Při teplotě 318 K a tlaku 101 kPa je dimerní oxid dusičitý z 38% disociován na NO₂ podle rovnice $\text{N}_2\text{O}_4 = 2\text{NO}_2$. Vypočítejte, jaký tlak bude v dvacetilitrové uzavřené nádobě obsahující 1 mol N₂O₄, jestliže ji zahřejeme na teplotu 318 K.

Řešení:

Příklad:

Páry NH_4Cl vykazují při teplotě 600 K a tlaku 25 kPa hustotu $0,137 \text{ g dm}^{-3}$. Porovnejte tento experimentální údaj s hodnotou plynoucí ze stavové rovnice ideálního plynu. Určete, z kolika procent je za těchto podmínek NH_4Cl disociován na $\text{NH}_3(\text{g})$ a $\text{HCl}(\text{g})$.

Řešení:

$$\rho = 0,268 \text{ g dm}^{-3}$$

rozložen z 95,6%

Příklad (aneb metan pětkrát jinak):

Pro metan jsou v tabulkách k dispozici tato data:

- kritické veličiny ... $P_k = 4,6 \text{ MPa}$
 $V_k = 99 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$
 $T_k = 190,6 \text{ K}$
- van der Waalovy konstanty ... $a = 0,228 \text{ m}^6 \text{ Pa mol}^2$
 $b = 4,28 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$
- viriální koeficienty pro 0°C ... $B = -5,335 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$
 $C = 2,392 \times 10^{-3} \text{ dm}^6 \text{ mol}^{-2}$
 $D = 2,6 \times 10^{-5} \text{ dm}^9 \text{ mol}^{-3}$

Je-li teplota 0°C , jaký musí být tlak, aby měl metan molární objem roven $141,2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$?

a) k výpočtu použijte stavovou rovnici ideálního plynu

$$PV = nRT$$

b) k výpočtu použijte van der Waalovu rovnici

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

c) k výpočtu použijte viriální rozvoj podle reciprokého molárního objemu

$$z = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots$$

d) k výpočtu použijte rovnici Redlich-Kwongovu:

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{\sqrt{T}(V_m + b)V_m}$$

Koeficienty a a b v této rovnici se vypočítají následujícím způsobem:

$$a = \frac{\Omega_a (RT_k)^2 \sqrt{T_k}}{P_k} \quad \Omega_a = 0,42748$$

$$b = \frac{\Omega_b RT_k}{P_k} \quad \Omega_b = 0,08664$$

- e) experimentálně bylo zjištěno, že metanu přísluší molární objem $141,2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ při 0°C a tlaku 120 atm . Diskutujte výsledky předchozích výpočtů a řekněte, která stavová rovnice nejlépe popisuje stavové chování metanu za daných podmínek.
- f) Zjistěte ještě molární objem metanu za uvedených podmínek (0°C , 120 atm) s použitím generalizovaného kompresibilitního diagramu

Řešení:

- a) $158,7 \text{ atm}$
 b) $114,9 \text{ atm}$
 c) $Z = 0,7514, 119,27 \text{ atm}$
 d) $a = 3,2216 \text{ m}^6 \text{ mol}^{-2}, b = 2,98 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}, 121,62 \text{ atm}$
 f) $Z = 0,76, V_m = 1,419 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$

Příklad:

1 mol amoniaku je uzavřen v tlakové nádobě o objemu 340 cm^3 . Jaký je jeho tlak v této nádobě při teplotě 325°C , použijete-li pro výpočet:

- a) stavovou rovnici ideálního plynu
 b) van der Waalsovou rovnici

Potřebná data:

- van der Waalsovy konstanty... $a = 4,225 \text{ atm l}^2 \text{ mol}^{-2}$
 $b = 3,707 \cdot 10^{-2} \text{ l mol}^{-1}$

Řešení:

- a) $P = 144,4 \text{ atm}$
 b) $P = 125,5 \text{ atm}$

Příklad:

Při teplotě $523,15 \text{ K}$ a tlaku $13,25 \text{ MPa}$ je kompresibilitní faktor butanu roven $Z = 0,6093$. Při jaké teplotě a jakém tlaku má butadien stejný kompresibilitní faktor?

Kritické veličiny butanu: $T_k = 425,14 \text{ K}, P_k = 3,784 \text{ MPa}$

Kritické veličiny butadienu: $T_k = 425,0 \text{ K}, P_k = 4,33 \text{ MPa}$

Řešení:

$T = 522,9 \text{ K}, P = 15,162 \text{ MPa}$

Příklad:

Při teplotě 100°C a tlaku 1 atm je hustota vodní páry $0,597 \cdot 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$. Vypočtete molární objem a kompresibilitní faktor vodní páry za těchto podmínek. Rozhodněte, zda se vodní pára chová jako ideální plyn.

Řešení:

$V_m = 30,18 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$

$Z = 0,986$ (tedy slabě neideální)

Příklad:

Kritická teplota furanu je 217°C, kritický tlak je 5502 kPa. Použijte generalizovaného kompresibilitního diagramu a určete molární objem furanu při 563 K a 20 atm. A propos, víte, jaký je strukturní vzorec furanu a jak byste jej připravili?

Řešení:

$$Z = 0,935, V_m = 0,00216 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Příklad:

Methylchlorid ($t_k = 143,1^\circ\text{C}$, $P_k = 65,8 \text{ atm}$) se do laboratoří dodává v ocelových lahvích plněných na tlak 10 atm. Jaký je objem těchto lahví, mají-li pojmout 0,5 kg tohoto reaktivního halogenderivátu a teplota plnění je 20°C? K výpočtu použijte generalizovaného kompresibilitního diagramu.

Příklad:

Pomocí generalizovaného kompresibilitního diagramu najděte objem 70 kg oxidu uhličitého při teplotě 62°C a tlaku 8,36 MPa. Kritická teplota CO₂ je 304,2 K a kritický tlak 7,40 MPa.

Příklad:

Pro plynný chlor lze v tabulkách nalézt následující hodnoty kritických veličin: $T_k = 417,3 \text{ K}$, $P_k = 7710,8 \text{ kPa}$.

1. Vypočítejte, jaký objem má nádoba, v níž je uzavřeno 453,6 g plynného chloru při teplotě 100°C, a tlak plynu je 1773,4 kPa.
2. Zjistěte molární objem chloru při teplotě 200°C a tlaku $2 \cdot 10^8 \text{ Pa}$.
3. Jaké interakce (přitažlivé/odpudivé) převládají mezi molekulami chloru v obou případech?

Příklad:

Jednou z nejoslovanějších (minimálně z pedagogického hlediska) stavových rovnic pro popis stavového chování reálných plynů je rovnice van der Waalsova, která spatřila světlo světa už v roce 1873:

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

Odvodte vztahy mezi parametry van der Waalsovy rovnice a , b a kritickými veličinami plynu T_k , P_k , V_k . Uvědomte si, že v kritickém stavu má van der Waalsova izoterma inflexní bod a musí zde tedy platit následující podmínky:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_k} = 0 \quad \text{a} \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_k} = 0$$

Řešení:

$$P_k = \frac{a}{27b^2}, V_k = 3b, T_k = \frac{8a}{27bR}$$

Příklad:

Využijte výsledků předchozího příkladu a zapište van der Waalsovu rovnici v redukovaném tvaru. Jaká je hodnota kritického kompresního faktoru pro van der waalsovský plyn?

Řešení:

$$P_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2}$$

$$Z_k = 3/8$$

Příklad:

Pro popis stavového chování plynů se často používá také Berthelotova stavová rovnice, která je velmi podobná rovnici van der Waalsově, ale v mnoha případech je přesnější:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{TV_m^2}$$

- V čem se Berthelotova rovnice liší od rovnice van der Waalsovy?
- Odvodte obecné vztahy mezi kritickými veličinami plynu V_k , T_k , P_k a parametry této stavové rovnice a , b (návod: uvědomte si, jaké podmínky musí být v kritickém stavu splněny, a postupujte obdobně jako v úloze s van der Waalsovou rovnicí – jen ta algebra bude trochu komplikovanější...)
- Vypočítejte hodnotu kritického kompresního faktoru Z_k

Řešení:

$$b) V_{m,k} = 3b, \quad T_k = \sqrt{\frac{8a}{27bR}}, \quad P_k = \sqrt{\frac{aR}{8 \cdot 27b^3}}$$

$$c) Z_k = 3/8$$

Příklad:

Předpokládejme, že stavové chování oxidu uhličitého ($M_r = 44,01 \text{ g mol}^{-1}$) lze uspokojivě popsat Dietericiho stavovou rovnicí:

$$P = \frac{RT \cdot e^{-\frac{a}{RTV_m}}}{V_m - b}$$

- vypočítejte hodnotu kritického kompresního faktoru, víte-li, že kritické veličiny jsou s dietericiovskými parametry a a b vázány těmito vztahy:

$$P_k = \frac{a}{4e^2b^2}, \quad V_k = 2b, \quad T_k = \frac{a}{4bR}$$

- kritická hustota oxidu uhličitého je $468,2 \text{ kg m}^{-3}$ a kritický tlak $73,82 \text{ bar}$. Vypočítejte jeho kritickou teplotu, předpokládáte-li, že se jeho stavové chování řídí Dietericiho rovnicí.

Řešení:

$$a) Z_k = 2 \cdot e^{-2} = 0,27$$

$$b) T_k = \frac{e^2 P_k M_r}{2\rho R} = 308,3\text{K}$$

Příklad:

Viriální rozvoje kompresního faktoru představují jednu z možností, jak popsat stavové chování reálných plynů. Nejčastěji se používají dva typy těchto rozvoju:

- viriální rozvoj v reciprokém molárním objemu

$$z = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots$$

- viriální rozvoj podle tlaku

$$z = 1 + B' \cdot P + C' \cdot P^2 + \dots$$

Jaký je vztah mezi viriálními koeficienty B, C a B', C'?

Řešení:

$$B' = \frac{B}{RT}$$

$$C' = \frac{C - B^2}{(RT)^2}$$

Příklad:

Experimentálně bylo nalezeno, že druhý viriální koeficient methanu ve viriálním rozvoji podle tlaku může být v rozmezí 300 – 600 K aproximován následujícím vztahem:

$$B'(T) = a + be^{-\frac{c}{T^2}}$$

kde $a = -0,1993 \text{ bar}^{-1}$

$b = 0,2002 \text{ bar}^{-1}$

$c = 1131 \text{ K}^2$

Vypočítejte Boyleovu teplotu methanu. Porovnejte molární objem methanu za tlaku 50 bar vypočtený jednak podle viriálního rozvoje, jednak podle stavové rovnice ideálního plynu při 25°C a 100°C.

Řešení:

$$T_B = \sqrt{-\frac{c}{\ln\left(-\frac{a}{b}\right)}} = 501 \text{ K}$$

virial: 0,455, 0,598 l mol⁻¹

ideál: 0,496, 0,621 l mol⁻¹

Příklad:

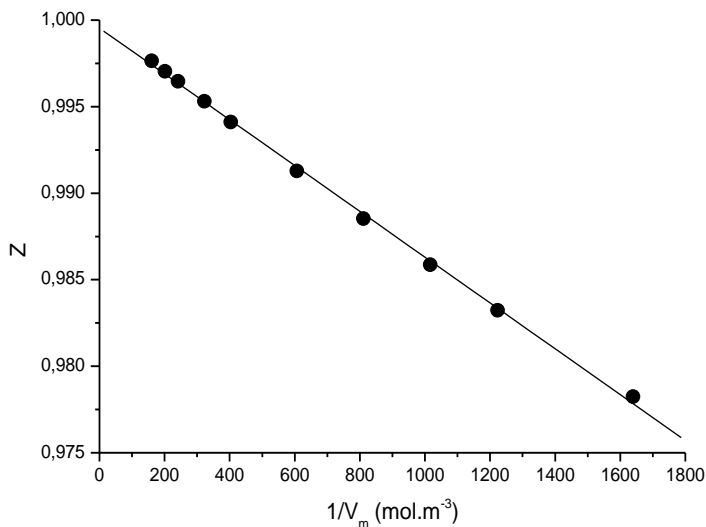
Pro izotermu argonu měřenou při 300 K byla publikována tato data:

P [Mpa]	0,4000	0,5000	0,6000	0,8000	1,0000
V _m [l mol ⁻¹]	6,22080	4,97360	4,14230	3,10310	2,47950
P [Mpa]	1,5000	2,0000	2,5000	3,0000	4,0000
V _m [l mol ⁻¹]	1,64830	1,23280	0,98357	0,81746	0,60998

Vyneste tato data ve vhodné linearizované formě a vypočítejte druhý viriální koeficient argonu B (300K).

Řešení:

řešení nejpohodlněji poskytne výnos dat ve tvaru $Z = Z(1/V_m)$, kde směrnice je přímo rovna 2. viriálnímu koeficientu a úsek na ose y by měl být roven 1



rovnice lineární regrese: $y = 0,9995 - 1,324 \cdot 10^{-5}x$
 $B = -13,2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$

Příklad:

Při popisu stavového chování směsi plynů se využívá známých stavových rovnic doplněných kombinačními pravidly pro výpočet konstant těchto rovnic. Např. při ideálním míšení plynů lze pro 2. viriální koeficient psát:

$$B = \sum_i x_i B_i$$

Vypočítejte 2. viriální koeficient směsi metanu a butanu (molární zlomek metanu v této směsi je $x_{\text{metan}} = 0,2$) a dále molární objem této směsi za tlaku 1 MPa a teplotě 298 K. Při této teplotě mají 2. viriální koeficienty plynů tyto hodnoty: $B_{\text{metan}} = -44 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ a $B_{\text{butan}} = -727 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

Řešení:

$$B_{\text{směs}} = -590,4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

dále počítáme z viriálního rozvoje v reciprokém molárním objemu, do něhož dosadíme právě vypočítanou hodnotu B , dostaneme kvadratickou rovnici pro V_m , jejíž řešení, které nás zajímá, musí být fyzikálně reálné (musí pro něj platit $(\partial P / \partial V_m) < 0$)

$$V_m = 1,5068 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Příklad:

Upravte van der Waalovu rovnici tak, abyste získali viriální rozvoj kompresního faktoru podle $1/V_m$, a dále vyjádřete:

a) druhý viriální koeficient B pomocí van der Waalových konstant a a b

b) druhý viriální koeficient pomocí kritických veličin

Při řešení se Vám bude hodit vzorec pro součet nekonečné geometrické řady, který pro jistotu uvádím:

$$\frac{1}{1-x} = 1 + x + x^2 + x^3 + \dots$$

Řešení:

$$a) B = b - \frac{a}{RT}$$

$$b) B = \frac{RT_k}{8P_k} \left(1 - \frac{27T_k}{8T} \right)$$

Příklad:

Upravte Berthelotovu rovnici tak, abyste získali viriální rozvoj kompresního faktoru podle $1/V_m$, a dále vyjádřete:

a) druhý viriální koeficient B pomocí konstant Berthelotovy rovnice a a b

b) druhý viriální koeficient pomocí kritických veličin

Řešení:

$$a) B = b - \frac{a}{RT^2}$$

$$b) B = \frac{RT_k}{8P_k} \left(1 - \frac{27}{8} \left(\frac{T_k}{T} \right)^2 \right)$$

Příklad:

Odhadněte hodnotu 2. viriálního koeficientu ethanu pro teplotu 350 K podle vztahů, které plynou z van der Waalsovy a Berthelotovy rovnice.

$T_k = 305,43$ K, $P_k = 4,88$ MPa

Řešení:

B (van der Wals) = $-126,5$ cm³ mol⁻¹

B (Berthelot) = $-130,6$ cm³ mol⁻¹

Příklad:

Jaký je vztah mezi Boyleovou a kritickou teplotou van der waalsovského plynu. Platnost odvozeného vztahu konfrontujte s experimentálními hodnotami v tabulce:

	T_k [K]	T_B [K]
Ar	150,7	411,5
CO ₂	304,2	714,8
He	5,2	22,6
N ₂	126,3	327,2

Řešení:

$$T_B = \frac{27}{8} T_k$$

Příklad:

Kolik vody (v kilogramech) je obsaženo v místnosti o rozměrech 6x6x3 m za dusného podzimního odpoledne, kdy teplota vzduchu je 20°C a jeho relativní vlhkost 100%? Tlak nasycených par vody je při teplotě 20°C 2,34 kPa.

Řešení:

$m = 1,87$ kg

Příklad:

V následujícím textu správně doplňte vynechaná slova (na jednom místě jich může být i více):

Jedním z nejproslulejších filmových výroků je bezesporu věta: „Well, nobody’s perfect,“ která zazní v závěru filmu ... (1) z roku 1959. Ve stejném duchu se lze vyjádřit i o stavovém chování plynů. Přesto je minimálně z teoretického hlediska důležité si na úvod zavést model ideálního plynu (v angličtině perfect gas). Tento model popisuje molekuly plynu jako částice s ... (2) objemem, mezi nimiž nepůsobí žádné ... (3) síly. Jinými slovy, ... (4) tlak ideálního plynu $(\partial U/\partial V)_T$ je podle této definice nulový. Stavová rovnice ideálního plynu $(PV = nRT)$ potom v sobě zahrnuje 3 empirické zákony:

- ... (5) (při konstantní teplotě je objem daného množství plynu nepřímo úměrný tlaku)
- ... (6) (objem plynu při konstantní teplotě lineárně vzrůstá s teplotou)
- ... (7) (stejné objemy různých plynů obsahují za týchž podmínek stejný počet molekul)

Reálné plyny se řídí stavovou rovnicí plynu ideálního jen v prvním přiblížení a za některých specifických podmínek, jako je např. ... (8) tlak. Odchytky stavového chování reálných plynů od ideálního lze v ostatních případech s výhodou vystihnout zavedením tzv. ... (9) faktoru $(Z = PV/nRT)$. Dále můžeme postupovat způsobem, který je obvyklý v celé přírodovědě. Výsledek idealizovaného modelu (v našem případě ideální plyn) vezmeme jako výchozí bod pro další zdokonalování tohoto modelu. Obvyklé je např. rozvinout veličinu Z (která má pro ideální plyn konstantní hodnotu ... (10)) v mocninnou řadu (nejčastěji v mocninách ... (11) nebo ... (12) molárního objemu). Tímto postupem získáme tzv. ... (13) rozvoj:

$$Z = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots,$$

kde B je ... (14) koeficient. Ten má důležité postavení v teoretických úvahách, neboť lze ukázat, že úzce souvisí s potenciálem ... (15) srážek částic plynu. Při určité teplotě má tento koeficient nulovou hodnotu (chování plynu se potom v poměrně širokém rozsahu tlaků řídí stavovou rovnicí ideálního plynu) a tato charakteristická teplota se nazývá ... (16).

Jinou možností pro zpřesnění modelu ideálního plynu je přehodnocení některých jeho předpokladů a revize stavové rovnice ideálního plynu. Z historického (ale i pedagogického) hlediska dosáhl takto v roce 1873 ojedinělého výsledku ... (17) vědec van der Waals. Jeho stavová rovnice:

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

pro svou eleganci přetrvala až do dnešních dob. Povšimněme si jedné její zajímavé vlastnosti. Na první pohled je jasné, že se jedná o ... (18) rovnici v objemu. Z matematiky potom plyne, že za zcela určitých podmínek má ... (19) stejné kořeny v objemu a daná izoterma má v tomto místě inflexní bod (... (20) i ... (21) derivace tlaku podle objemu je rovna nule). Jednoduchým fyzikálně-chemickým vysvětlením tohoto fenoménu je, že se látka v tomto místě nachází v ... (22) stavu. Teplota, tlak a objem látky v tomto stavu se taktéž nazývají ... (23) a mají různé hodnoty pro různé plyny. Nicméně, použijeme-li jich jako jakéhosi relativního základu, k němuž budeme vztahovat aktuální stavové proměnné různých plynů, zjistíme, že s použitím takto nově definovaných proměnných nabude např. van der Waalova rovnice stejného tvaru pro všechny plyny. Toto není odvození ale spíše potvrzení obecného principu, známého jako princip ... (24) stavů. Ten se dá formulovat např. takto: Mají-li dva plyny stejné dvě ... (25) proměnné, mají stejnou i třetí ... (26) proměnnou. Na základě tohoto principu lze vytvořit tzv. ... (27) kompresibilitní diagram, důležitou to pomůckou pro rychlé výpočty stavového chování plynů.

Řešení:

(1) Někdo to rád horké, (2) nulovým/zanedbatelným, (3) interakční, (4) vnitřní, (5) Boyleův, (6) Guy-Lussacův, (7) Avogadrův, (8) velmi nízký, (9) kompresibilitního/kompresního, (10) jedna, (11) tlaku, (12) reciprokého, (13) viriální, (14) druhý viriální, (15) dvojných, (16) Boyleova, (17) holandský, (18) kubickou, (19) tři, (20) první, (21) druhá, (22) kritickém, (23) kritické, (24) korespondujících, (25) redukované, (26) redukovanou, (27) generalizovaný.

1. 2. Kinetická teorie ideálního plynu

Příklad:

Vypočtete nejpravděpodobnější, střední a střední kvadratickou rychlost molekul dusíku při teplotě 25°C. Potřebné vztahy *odvoďte* ze znalosti distribuce molekulových rychlostí $f(v)$, která je v kinetické teorii plynů dána následujícím vztahem (Maxwell):

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

Při výpočtu se vám budou hodit následující tabelované integrály:

$$\int_0^{\infty} x^r e^{-ax^2} dx = \frac{1 \cdot 3 \cdot \dots \cdot (2k-1) \sqrt{\pi}}{2^{k+1} a^{(2k+1)/2}} \quad \text{pro } r = 2k$$

$$\int_0^{\infty} x^r e^{-ax^2} dx = \frac{k!}{2a^{k+1}} \quad \text{pro } r = 2k+1$$

Řešení:

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v f(v) dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = 475 \text{ m s}^{-1}$$

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\int_0^{\infty} v^2 f(v) dv} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = 515 \text{ m s}^{-1}$$

$$v_{\text{nejprav}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = 421 \text{ m s}^{-1}$$

Příklad:

Je v kinetické teorii ideálního plynu střední kvadratická rychlost částic rovna kvadrátu jejich střední rychlosti?

Řešení:

Při odvození Maxwellovy distribuce molekulových rychlostí se postupuje tak, že se nejprve запиše distribuční funkce pro jednorozměrné rozdělení jednotlivých složek rychlostí v_x , v_y , a v_z , která má z důvodu izotropie pro všechny tyto složky stejný tvar:

$$f(v_x) = \frac{m}{2\pi kT} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}$$

Vidíme, že se jedná v podstatě o Gaussovo rozdělení, pro něž je nejpravděpodobnější hodnotou $v_x = 0$. Jak potom vysvětlíte, že distribuce celkových molekulových rychlostí má maximum pro $v \neq 0$ (viz výpočet nejpravděpodobnější rychlosti v příkladě ...)?

Řešení:

Vzhledem k nezávislosti pohybu molekul v jednotlivých směrech (x , y , z) lze pravděpodobnost, že náhodně vybraná molekula bude mít složky rychlosti v intervalech (x , x

+ dx), (y, y + dy) a (z, z + dz) zapsat jako prostý součin pravděpodobností pro jednotlivé složky, tedy:

$$f(v_x, v_y, v_z) dx dy dz = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}} dx dy dz$$

Počet způsobů, jimiž lze z různých složek dostat tutéž výslednou hodnotu rychlosti v nezávisle na směru pohybu molekuly, je tím větší, čím větší je hodnota rychlosti v ($v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$). Hustotní funkci pro rozdělení celkové molekulové rychlosti bez ohledu na směr tedy dostaneme zintegrováním přes celou kulovou slupku ležící mezi koulemi o poloměrech v a $v + dv$. Výsledek integrace dává (po přechodu k polárním souřadnicím) Maxwellovu distribuční funkci tak, jak byla prezentována v příkladu

Příklad:

Uvažujte Maxwellovo rozdělení rychlostí molekul a určete počet molekul v 1 molu dusíku, které mají při teplotě 300 K:

- rychlost přesně 300 m s⁻¹
- rychlost v intervalu 299 až 300 m s⁻¹

Řešení:

- frakce molekul se zcela určitou rychlostí je nulová
- $9,8 \cdot 10^{20}$ molekul

Příklad:

Jaká je střední kinetická energie 1 molu částic ideálního plynu? Jaká je jeho molární tepelná kapacita za konstantního objemu? Víte, co je a jak zní ekvipartiční princip?

Řešení:

$$\langle E_{\text{kin}} \rangle = \left\langle \frac{1}{2} M v^2 \right\rangle = \frac{1}{2} M \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} RT$$

$$C_{V,m} = 3/2 R$$

Příklad:

Na základě ekvipartičního principu odhadněte molární tepelné kapacity za konstantního tlaku pro:

- helium
- kyslík
- oxid uhličitý
- ozón
- tetrachlorsilan

Řešení:

$C_p = C_v + R$, kde $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$. Vnitřní energie plynu se na základě ekvipartičního principu

složí ze členů odpovídajících translačním ($1/2 RT$), rotačním ($1/2 RT$) a vibračním (RT) stupňům volnosti.

- $5/2 R$
- $9/2 R$
- $15/2 R$
- $14/2 R$
- $26/2 R$

Příklad:

Hustota oxidu uhelnatého při teplotě 0°C a tlaku 1 atm je 1,2504 g l⁻¹. Jaká je nejpravděpodobnější, střední a střední kvadratická rychlost jeho molekul za těchto podmínek? V jakém jsou tyto rychlosti poměru?

Řešení:

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8P}{\pi\rho}} = 454,3 \text{ m s}^{-1}$$

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3P}{\rho}} = 493,1 \text{ m s}^{-1}$$

$$v_{\text{nejprav}} = \sqrt{\frac{2P}{\rho}} = 402,6 \text{ m s}^{-1}$$

Příklad:

Fyzikální chemik cestující na konferenci do Kanady má v letadle dlouhou chvíli. Naštěstí ho zaujme hlášení kapitána, z kterého se dozvídá, že venkovní teplota je -50°C a tlak 20 kPa. Ihned těchto informací použije a vypočítá objemovou hustotu, střední rychlost a střední volnou dráhu molekul dusíku za těchto podmínek. Dokázali byste to také? Srážkový průřez molekul dusíku je 0,43 nm².

Řešení:

$$N/V = 6,5 \cdot 10^{24} \text{ m}^{-3}$$

$$\langle v \rangle = 410 \text{ m s}^{-1}$$

$$\lambda = 253 \text{ nm}$$

Příklad (aneb kinetické intermezzo):

Jedním z kritérií dělení elementárních chemických reakcí je jejich molekularita – udává počet částic, které se při reakci srazí, aby se posléze rozpadly na produkty. Nejčastější jsou reakce bimolekulární (srazí se 2 částice), ale velký význam mají i reakce trimolekulární (srazí se 3 částice), které jsou samozřejmě mnohem méně pravděpodobné. V klasické a mnohými opěvované učebnici fyzikální chemie W. J. Moorea se na toto téma píše: „...počet trojných srážek uskutečněných v plynné směsi je sice neskutečně vypočítat, ale měl by se dát dosti dobře odhadnout na základě předpokladu, že počet dvojných srážek je k počtu trojných srážek v témž poměru jako střední volná dráha molekul k jejich průměru.“ Na základě tohoto tvrzení a svých znalostí kinetické teorie plynů *odhadněte* poměr počtu trojných a dvojných srážek typických molekul plynu o tlaku 101kPa a teplotě 25°C.

Řešení:

trojně srážky jsou asi tisíckrát méně četné než dvojně

Příklad (z laboratorního deníčku):

Dobrá olejová rotační vývěva, kterou se dá dosáhnout vakua 0,01 torr, se běžně používá k vytváření vakua v Dewarových nádobách. Jaká je střední volná dráha molekul dusíku při tomto tlaku a teplotě 25°C? Srážkový průměr molekul dusíku je 395 pm.

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2}\sigma P} = 4,5 \text{ mm}$$

Příklad (sci-fi):

Mezihvězdný prostor představuje naprosto jinou fyzikální realitu, než na jakou jsme zvyklí z běžné pozemské praxe. Tak např. typická hustota mezihvězdného plynu je 1 atom na cm³,

příčemž tímto atomem je nejčastěji H. Jaká doba v průměru uplyne mezi dvěma srážkami takových atomů? Srážkový průřez atomů vodíku je $0,15 \text{ nm}^2$ a efektivní teplotu berte 10 K .

$$\frac{1}{z} = \frac{1}{\sigma \sqrt{2} \langle v \rangle N/V} \cong 316 \text{ let}$$

Příklad:

Pro měření tlaku par nad kapalinami a pevnými látkami se často používá tzv. Knudsenova metoda. Je obzvlášť vhodná pro látky, jejichž tenze jsou velmi malé, což by vedlo k velkým chybám při použití některé jiné metody.

Cesium (b. t. 29°C , b. v. 686°C) bylo vpraveno do píčky a zahřáno na 500°C . Ve stěně píčky byl na dobu 100 s otevřen otvor o průměru $0,50 \text{ mm}$. Po ochlazení bylo cesium z píčky zváženo a byl zjištěn hmotnostní úbytek 385 mg . Vypočítejte tlak par kapalného cesia při 500°C .

$$A_r(\text{Cs}) = 132,9$$

$$P = \frac{\Delta m}{A_0 \Delta t} \sqrt{\frac{2\pi kT}{m}} = 81 \text{ torr}$$

Příklad:

Tlak par pevného skandia byl měřen *Knudsenovou metodou*.

- Pevné skandium ($A_r = 44,96$, bod tání 1541°C) bylo zahřáno v píčce na 1690 K . Ve stěně byl na $49,5$ minut otevřen kruhový otvor o průměru $0,1763 \text{ cm}$, což mělo za následek pokles hmotnosti skandia v píčce o $10,5 \text{ mg}$. Vypočítejte tlak par nad pevným skandiem při 1690 K .
- Jaká je střední volná dráha atomů skandia při tomto Vámi vypočteném tlaku a teplotě 1690 K ? Pro výpočet budete potřebovat průměr atomu skandia v plynné fázi, který byl vypočítán metodami kvantové chemie, a jeho hodnota je $3,68 \text{ \AA}$.
- Kolik atomů skandia se při tomto tlaku a teplotě 1690 K nachází v 1 cm^3 plynné fáze (neboli, jaká je objemová hustota)?

$$\text{a) } P = \frac{\Delta m}{A_0 \Delta t} \sqrt{\frac{2\pi kT}{m}} = 2,03 \text{ Pa}$$

$$\text{b) } \lambda = \frac{kT}{\sqrt{2}\sigma P} = 19,1 \text{ mm}$$

$$\text{c) } 8,7 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$$

Příklad:

Nepříjemný intenzivní zápach naftalínových kuliček, používaných k hubení molů ve skříních, zná asi každý. Vypočítejte rovnovážný tlak par nad krystalickým naftalenem při 30°C , víte-li, že otvorem o průřezu $6,39 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$ projde (proefunduje) za 1 hodinu $15,47 \text{ mg}$ tohoto aromatického uhlovodíku.

($0,177 \text{ torr}$)

Příklad:

Do stěny nádoby, jež má objem 1 dm^3 a obsahuje chlor o teplotě 300 K a tlaku 130 Pa , byla propíchnuta dírka o průměru $0,2 \text{ \mu m}$. Za jak dlouho poklesne v nádobě vlivem efúze plynu do okolního vakua tlak chloru na 65 Pa ?

Řešení:

$$P = P_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad \frac{1}{\tau} = \frac{A_0}{V} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}$$

Příklad (hvězdné války):

Průzkumná družice nepřátelské flotily, jejíž vnitřní objem jsou 3 m³, byla při průletu meteorickým rojem zasažena jedním z meteorů, což vedlo k vytvoření malé dírky o poloměru 0,10 mm v jejím plášti. Je-li počáteční tlak kyslíku uvnitř družice 80 kPa a jeho teplota 25°C, vypočítejte, za jak dlouho poklesne jeho hodnota na 70 kPa.

Řešení:

$$P = P_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad \frac{1}{\tau} = \frac{A_0}{V} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}$$

$t = 32$ hod

Příklad (podzimní biochemická inspirace):

Vzduch obsahuje 0,033 obj. % CO₂. Vypočítejte frekvenci nárazů molekul CO₂ na 1 cm² listu nějaké rostliny. Dále vypočítejte, jaké množství glukosy by se v 1 cm² listu této rostliny vytvořilo za jednu hodinu, předpokládáme-li, že v průměru každý stý náraz molekuly CO₂ na list vede k jejímu zachycení průduchem a úplnému zpracování v temnostní fázi fotosyntézy?

$M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 180,16$ g/mol

Řešení:

$m = 138$ mg

Příklad (ala T. A. Edison):

Žárovka obsahuje neon pod tlakem 50 torrů. Je-li při jejím provozu teplota plynu 1000°C, vypočítejte:

- frekvenci srážek jednoho atomu neonu se všemi ostatními
- frekvenci srážek všech atomů neonu v jednotce objemu

$A_r(\text{Ne}) = 20,18$,

$d = 204$ pm

Řešení:

$1,54 \cdot 10^{31} \text{ s}^{-1}$

Příklad:

Pro ekvimolární směs plynů A a B, jejichž molární koncentrace jsou $c_A = c_B = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, vypočítejte:

- počet srážek Z_A jedné náhodně vybrané molekuly A s ostatními molekulami A za 1 sekundu
- celkový vzájemný počet srážek Z_{AA} mezi molekulami A za 1 sekundu
- celkový vzájemný počet srážek Z_{AB} mezi molekulami A a B za 1 sekundu

Při výpočtu použijte tyto hodnoty srážkových průměrů a molárních hmotností:

$d_A = 0,3 \text{ nm}$, $d_B = 0,4 \text{ nm}$, $M_A = 30 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_B = 40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Řešení:

- $1,108 \cdot 10^9$
- $3,336 \cdot 10^{33}$
- $8,496 \cdot 10^{33}$

2. Termodynamika

2. 1. I. věta termodynamická, termochemie

Příklad:

Napište df pro funkci $f(x,y) = xy - y + \ln x + 2$ a rozhodněte, zda je tento výraz totálním diferenciálem.

Řešení:

$$df = \left(y + \frac{1}{x} \right) dx + (x+1) dy$$

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} \right) = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} \right) = 1$$

Příklad:

Zjistěte, má-li funkce $f(x,y) = x \cdot \cos(xy)$ totální diferenciál.

Řešení:

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} \right) = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} \right) = -2x \sin(xy) - x^2 y \cos(xy)$$

Příklad:

Explicitní vyjádření molárního objemu z van der Waalovy stavové rovnice je obtížné (jde o kubickou rovnici v objemu). Přesto student fyzikální chemie potřebuje do jistého odvození zjistit parciální derivaci molárního objemu podle teploty za konstantního tlaku pro plyn, který se řídí právě van der Waalovou rovnicí. Pomůžete mu?

Řešení:

Příklad:

Koeficient objemové roztažnosti a koeficient izotermické stlačitelnosti jsou definovány následujícími vztahy:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad \text{a} \quad \kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

- proč se asi v definici koeficientu izotermické stlačitelnosti vyskytuje znaménko mínus?
- ukážte, že následující výraz, platí-li pro ideální plyn, je totálním diferenciálem:

$$d \ln V = \alpha dT - \kappa dP$$

- vyjádřete pomocí zavedených koeficientů koeficient tepelné rozpínivosti

$$\beta = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

- Koeficient izotermické stlačitelnosti vody při 20°C je $4,96 \times 10^{-5} \text{ atm}^{-1}$. O kolik ml se sníží objem 50 ml vody poté, co byla vystavena vnějšímu tlaku 1000 atm?
- Krychle olova o hraně 10 cm je použita jako zátěž v podmořské kameře a konstruktér potřebuje znát určité podrobnosti o jejím chování v hloubkách. Vypočtete změnu objemu olovené krychle v hloubce 1 km. Hustota mořské vody je $1,03 \text{ g/cm}^3$ a teplota v hloubce je -5°C .

$$\alpha = 8,61 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$$

$$\kappa(25^\circ\text{C}) = 2,3 \times 10^{-6} \text{ atm}^{-1}$$

Řešení:

$$\text{b) } \left(\frac{\partial \alpha}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial \kappa}{\partial T} \right)_P = \frac{nR}{P^2 V}$$

$$\text{c) } \beta = \frac{\alpha}{\kappa}$$

$$\text{d) } 2,4 \text{ ml}$$

$$\text{e) } -2,8 \text{ cm}^3$$

Příklad:

Vypočítejte koeficient objemové roztažnosti a koeficient izotermické stlačitelnosti ideálního plynu za těchto podmínek:

a) teplota 0°C a tlak $101,325 \text{ kPa}$

b) teplota 25°C a tlak 10 MPa

Dále zjistěte, při jakém tlaku by měl ideální plyn stejnou izotermickou stlačitelnost jako typické kapaliny, tj. $1 \cdot 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$.

Řešení:

$$\text{a) } \alpha = 3,66 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}, \kappa = 9,869 \cdot 10^{-6} \text{ Pa}^{-1}$$

$$\text{b) } \alpha = 3,354 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}, \kappa = 1 \cdot 10^{-7} \text{ Pa}^{-1}$$

$$P = 10000 \text{ MPa}$$

Příklad:

Tepelné kapacity za konstantního objemu a tlaku jsou (pro vás jistě zcela překvapivě) definovány následujícími vztahy:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

a) je-li vnitřní energie funkcí objemu a teploty, napište její diferenciál a ukažte, že platí:

$$C_V = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_U$$

b) vyjádřete rozdíl tepelných kapacit $C_P - C_V$ pomocí koeficientu objemové roztažnosti α a koeficientu izotermické stlačitelnosti κ

c) použijte výsledku předchozího příkladu a napište, čemu se rovná $C_P - C_V$ pro ideální plyn

d) voda má při teplotě 25°C hustotu 997 kg/m^3 . Dále platí, že $\alpha = 2,57 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, $\kappa = 4,45 \times 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$, $C_{P,m} = 75,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Jaká je molární tepelná kapacita při konstantním objemu $C_{V,m}$? Jak se změní tlak vody při konstantním objemu, když se voda ohřeje o 1°C ?

e) vypočítejte $C_P - C_V$ pro blok 1 molu železa při teplotě 20°C . V tabulkách lze pro železo nalézt tato data: $\rho = 7,86 \text{ g cm}^{-3}$, $\alpha = 3,54 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, $\kappa = 5,89 \cdot 10^{-7} \text{ atm}^{-1}$.

f) vypočítejte $C_P - C_V$ pro plyn, který se řídí zjednodušenou van der Walsovou rovnicí:

$$P = \frac{RT}{V_m - b}$$

Řešení:

- b) $C_p - C_v = \frac{TV\alpha^2}{\kappa}$
 c) nR
 d) $74,5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $5,7 \text{ atm K}^{-1}$
 e)

Příklad:

Vypočítejte ΔH_{298}^0 esterifikace kyseliny octové ethanolem ze spalných i slučovacích tepel.

	$-\Delta H_{\text{sp}}^0$ (kJ/mol)	$-\Delta H_{\text{f}}^0$ (kJ/mol)
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH (l)}$	1366,9	277,8
$\text{CH}_3\text{COOH (l)}$	870,27	492,46
$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ (l)	2253,08	466,09
$\text{H}_2\text{O (l)}$	-	285,76

Řešení:

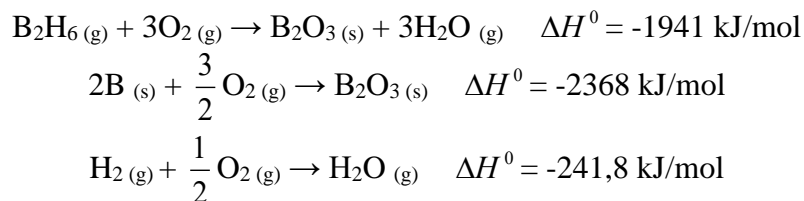
ze spalných: $\Delta H_{298}^0 = 15,91 \text{ kJ/mol}$

ze slučovacích: $\Delta H_{298}^0 = 18,41 \text{ kJ/mol}$

Příklad:

Diboran B_2H_6 je zajímavý nejen teoreticky pro své vazebné poměry, ale v poslední době se stále častěji uplatňuje i v organické syntéze.

Vypočtete standardní slučovací entalpii diboranu z následujících dat:



A opět trocha organiky: co vznikne reakcí 1-methylcyklopentenu s diboranem po následné alkalické hydrolyze?

Řešení:

$$\Delta_f H_{298}^0 = -1152,4 \text{ kJ/mol}$$

Příklad:

Spalné teplo kyseliny stearové je $\Delta_{\text{sp}} H_{298}^0 = -11282,3 \text{ kJ/mol}$. Jestliže byla kyselina stearová spálena v kyslíku ve stechiometrickém poměru a spálení bylo provedeno za izotermicko-izochorických podmínek, vypočtete, jak se změnila vnitřní energie systému.

Řešení:

$$\Delta U = -11262,5 \text{ kJ/mol}$$

Příklad:

Standardní spalné teplo naftalenu je -5150 kJ/mol . Vypočítejte $\Delta H_{f,298}^0$ a $\Delta U_{f,298}^0$ naftalenu.

Příklad:

Při aplikaci Kirchhoffova zákona pro výpočty reakčních entalpií za jiných teplot než 298K mnohdy uvažujeme, že molární tepelné kapacity jsou v daném teplotním rozmezí konstantní (tato aproximace je ale dostatečně přesná pouze pro monoatomický plyn ideálního chování...). Pro přesnější výpočty je proto nutné zahrnout jejich teplotní závislost, která je dána tímto empirickým vztahem:

$$C_{P,m} = a + bT + \frac{c}{T^2}$$

kde a , b a c jsou empirické koeficienty nezávislé na teplotě.

Uvažujte obecnou chemickou rovnici:



a odvoďte vztah pro rozdíl reakčních entalpií při teplotách T_2 a T_1 , tj. $\Delta_r H_{T_2} - \Delta_r H_{T_1}$.

Řešení:

$$\Delta_r H_{T_2} - \Delta_r H_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \sum_J \nu_J C_{P,m}(J) dT = \left(\sum_J \nu_J a(J) \right) T + \left(\sum_J \nu_J b(J) \right) \frac{T^2}{2} - \left(\sum_J \nu_J c(J) \right) \frac{1}{T}$$

Příklad:

Explicitně vyjádřete teplotní závislost reakční entalpie této reakce:



K dispozici máte následující údaje:

$$\Delta_r H_{300}^0 = 180 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$C_{P,m}(\text{CaCO}_3) = 82 + 0,05 T - 12 \cdot 10^{-5} T^2 \text{ [J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$$

$$C_{P,m}(\text{CO}_2) = 26 + 0,046 T - 15 \cdot 10^{-6} T^2 \text{ [J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$$

$$C_{P,m}(\text{CaO}) = 50 + 0,032 T - 6 \cdot 10^{-7} T^2 \text{ [J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$$

Řešení:

$$\Delta_r H_T^0 = 182675 - 6 T + 0,014 T^2 - 5 \cdot 10^{-6} T^3 - 6 \cdot 10^5 T^{-1} \text{ [J mol}^{-1}]$$

Příklad:

Jaká je adiabatická teplota vodíkového plamene ve vzduchu?

$$\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}) = -285,83 \text{ kJ/mol}$$

$$C_P(\text{O}_2) = 29,96 + 4,18 \times 10^{-3} T$$

$$C_P(\text{H}_2) = 27,28 + 3,26 \times 10^{-3} T$$

$$C_P(\text{N}_2) = 28,58 + 3,76 \times 10^{-3} T$$

$$C_P(\text{H}_2\text{O}) = 30,54 + 10,29 \times 10^{-3} T$$

Řešení:

$$8.905 \cdot 10^{-3} T^2 + 87.7 T - 3.1276 \cdot 10^5 = 0$$

$$T = 2781 \text{ K}$$

Příklad:

Vzorek 1 molu argonu o teplotě 20°C a objemu 1 l expandoval

- a) reverzibilně izotermicky
- b) reverzibilně adiabaticky
- c) irreverzibilně izotermicky
- d) irreverzibilně adiabaticky

na konečný objem 3 l. Předpokládejte, že se argon chová ideálně, a ve všech uvedených případech vypočítejte práci vykonanou plynem během expanze.

Řešení:

a) $W = -RT \ln \frac{V_2}{V_1} = -2678 \text{ J}$

b) -1896 J , $T_2 = 141 \text{ K}$

c) -1624 J , $P_2 = 812000 \text{ Pa}$

d) -1122 J , $T_2 = 203 \text{ K}$

Příklad:

Jeden mol ideálního plynu se nalézá při teplotě 20°C a tlaku 1,013 MPa v nádobě s pohyblivým pístem. Vnější tlak byl snížen na desetinu původní hodnoty a plyn byl ponechán expandovat tak dlouho, až se jeho objem zesateronásobil. Vypočítejte q , w , ΔU a ΔH .

Řešení:

ze zadání plyne, že na začátku i na konci děje má součin PV stejnou hodnotu, a protože jde o ideální plyn, bude i teplota na počátku a na konci stejná
průběh děje byl však nevratný, neboť expanze se děla proti konstantnímu tlaku

$$\Delta U = \Delta H = 0$$

$$w = -2192,4 \text{ J}$$

Příklad:

1 mol ideálního plynu při teplotě 18°C expanduje z objemu 3 dm³ na 10 dm³ a pak je zase zkomprimován na původní objem. Vypočítejte izotermickou reverzibilní práci při expanzi i při kompresi. Dále vypočítejte izotermicko-izobarickou práci, jestliže vnější tlak při expanzi odpovídá tlaku plynu, který měl při objemu 10 dm³, a izotermicko-izobarickou práci, odpovídá-li vnější tlak při kompresi objemu 3 dm³. Ve všech případech také vypočítejte energii, kterou systém vymění s okolím ve formě tepla. Pro všechny děje nakreslete indikátorový (P-V) diagram.

Řešení:

při expanzi je $w = -2912,8 \text{ J}$, při kompresi $w = 2912,8 \text{ J}$

nevratná izobarická práce při expanzi je $w = -1693,6 \text{ J}$, při kompresi $w = 5645,2 \text{ J}$

Příklad:

1 kilogram běžného diatomického plynu o tlaku 0,5 atm je při teplotě 400 K izotermicky stlačen konstantním vnějším tlakem 5 atm, až je dosaženo mechanické rovnováhy. Víte-li, že

se během tohoto procesu převedlo 1069 kJ ve formě tepla do okolí, zjistěte, o jaký plyn se jedná. Předpokládejte, že plyn se chová ideálně.

Řešení:

jde o dusík N₂

Příklad:

Pro stanovení stopových množství prvků ve vzorcích se v analytické chemii používá metoda známá pod zkratkou AAS (*atomová absorpční spektrometrie*). Množství stanovovaného prvku se po kalibraci určí na základě měření absorpce záření odpovídajícího charakteristickým čarám v atomovém spektru příslušného prvku. Co je důležité, je to, že celé měření se odehrává v plynné fázi, do níž je tedy nejprve daný vzorek třeba převést. K tomuto účelu se používá plamen vznikající hořením acetylenu a oxidu dusného (oxidovadlo). Můžeme předpokládat, že hoření probíhá podle následující chemické rovnice:



- Vypočítejte pro tuto reakci $\Delta_r H^0$
- Vypočítejte *adiabatickou teplotu plamene* při spalování acetylenu v oxidu dusném
- Porovnejte Vámi vypočtenou teplotu plamene se skutečnou (cca 2750°C) a okomentujte případný rozdíl.

Potřebná data:

	$\Delta_{\text{sl}} H^0$ [kJ mol ⁻¹]	<i>a</i>	<i>b</i>
C ₂ H ₂ (g)	226,7	-	-
N ₂ O(g)	82,1	-	-
N ₂ (g)	-	26,1	8,22·10 ⁻³
H ₂ O(g)	-241,8	30,1	6,83·10 ⁻³
CO ₂ (g)	-393,5	25,0	55,2·10 ⁻³

koeficienty *a*, *b* v tabulce jsou koeficienty v rozvoji: $C_{p,m} = a + bT$ [J K⁻¹ mol⁻¹]

Řešení:

- $\Delta_r H^0 = -1666 \text{ kJ mol}^{-1}$
- 3260°C

Příklad:

Během zimních radovánek na horách jste si jistě povšimli zařízení na výrobu umělého sněhu instalovaných na sjezdovkách. Tato „*sněhová děla*“ fungují následujícím způsobem: předem stlačený vzduch (20 atm, 0°C) je prudce expandován do okolí (1 atm) společně s jakousi „vodní mlhou“. Expanze vzduchu probíhá tak rychle, že je možné tento děj považovat za adiabatický, což samozřejmě vede k ochlazení expandujícího vzduchu na konečnou teplotu *T*₂, která je hluboko pod bodem mrazu. Takto ochlazený vzduch poté způsobí ztuhnutí vodní mlhy do krystalků sněhu.

Vášim úkolem je vypočítat konečnou teplotu vzduchu *T*₂ a práci při adiabatické expanzi 1 molu vzduchu z teploty 0°C a tlaku 20 atm proti konstantnímu vnějšímu tlaku 1 atm. Vzduch považujte za ideální plyn s tepelnou kapacitou $C_V = 7/2 R$.

Řešení:

*T*₂ = 214,8 K

$$q = -1697 \text{ J}$$

Příklad:

Jaká je adiabatická teplota plamene při stechiometrickém spalování ethanu a kyslíku?

$$\Delta H_{\text{sp}}^0 (\text{C}_2\text{H}_6) = -1560 \text{ kJ/mol}$$

$$C_{P, \text{m}} (\text{H}_2\text{O}) = 34,1 + 2,09 \cdot 10^{-3} T [\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$$

$$C_{P, \text{m}} (\text{CO}_2) = 32,22 + 22,2 \cdot 10^{-3} T [\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$$

Příklad:

Jakou práci je třeba vynaložit na vratné stlačení 1 molu oxidu uhličitého při teplotě 320 K z objemu 25 l na objem 0,1 l. Při výpočtu použijte:

a) stavovou rovnici ideálního plynu

b) van der Waalsovou rovnici ($a = 0,36528 \cdot 10^6 \text{ cm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ MPa}$, $b = 42,798 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$)

V obou případech určete rovněž konečný tlak plynu.

Řešení:

$$\text{a) } W = -RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$W = 14690 \text{ J mol}^{-1}, \quad P_2 = 26,60 \text{ MPa}$$

$$\text{b) } W = -RT \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b} - a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right)$$

$$W = 12533 \text{ J mol}^{-1}, \quad P_2 = 9,982 \text{ MPa}$$

2. 2. II. věta termodynamická

Příklad:

- zapište I. termodynamický zákon jako vztah mezi změnou vnitřní energie, teplem a prací
- termodynamicky definujte entropii a určete, jak musí být děj proveden, aby mohla být entropie podle tohoto vztahu vypočítána
- pro ideální plyn platí

$$U = \frac{3}{2}nRT \quad \text{a} \quad PV = nRT$$

použijte tyto vztahy pro výpočet změny termodynamických funkcí U , S , G při reverzibilní izotermické expanzi z objemu V na objem $2V$ při teplotě T

- vypočítejte změny termodynamických funkcí U , S , G pro náhlou irreverzibilní izotermickou expanzi z objemu V na objem $2V$ při teplotě T

Příklad:

Uvažujte entropii jako funkci objemu a teploty. Zapište její diferenciál a parciální derivaci v něm vystupující vyjádřete pomocí Maxwellova vztahu.

Napište výraz pro výpočet ΔS , mění-li se během procesu současně teplota a objem. Pokuste se vyjádřit výslednou rovnici pomocí molární tepelné kapacity za konst. objemu $C_{V,m}$, koeficientu tepelné roztažnosti α a koeficientu objemové stlačitelnosti κ .

Řešení:

$$\Delta S = n \int C_{V,m} \frac{dT}{T} + \int \frac{\alpha}{\kappa} dV$$

speciálně pro id. plyn: $\Delta S = nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$

Příklad:

Odvodte tzv. termodynamické stavové rovnice:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P$$
$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + V$$

Co je a čemu se rovná vnitřní tlak ideálního a van der Waalsovského plynu?

Řešení:

vnitřní tlak je parciální derivace vnitřní energie podle objemu za konst. teploty

pro van der Waalsovský plyn platí, že $\pi = \frac{a}{V_m^2} > 0$

Příklad:

Odvodte, jak závisí entalpie na tlaku při konstantní teplotě pro plyn, jehož stavové chování lze popsat tlakovým viriálním rozvojem s druhým viriálním koeficientem B závislým na teplotě:

$$Z = 1 + \frac{B}{RT} P$$

Řešení:

$$H(T, P) = H^0(T) + n \left(B - T \frac{dB}{dT} \right) P$$

Příklad:

Rozhodněte, který(é) z těchto kruhových integrálů je(jsou) rovny nule:

a) $\oint PdV$

b) $\oint (PdV + VdP)$

c) $\oint dq_{\text{rev}}$

d) $\oint \frac{dq_{\text{rev}}}{T}$

e) $\oint dU$

Příklad:

Dokažte, že platí následující vztah:

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P} \right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P$$

Řešení:

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P} \right)_T = \left[\frac{\partial}{\partial P} \left(T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \right) \right]_T = T \left[\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \right]_T = T \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \right]_P = -T \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right]_P = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P$$

Příklad:

Parní stroj pracuje mezi tepelnými lázněmi o teplotách 138°C a 38°C. Jaké teplo musí být nejméně odebráno z teplejší lázně, aby vykonaná práce činila 1000 J?

Řešení:

$$\eta = 0,2432, q_2 = 4111 \text{ J}$$

Příklad:

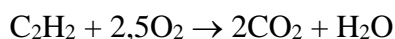
Jaké maximální účinnosti by mohl dosáhnout parní stroj, kdyby pracoval mezi dvěma tepelnými lázněmi, z nichž jedna by měla pokojovou teplotu 25°C a teplota druhé by byla udržována na konstantní hodnotě adiabatickým spalováním acetyleny s kyslíkem ve stechiometrickém poměru?

$$\Delta H_{\text{sp}}^{298}(\text{C}_2\text{H}_2) = -1300 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$C_{P,m}(\text{H}_2\text{O}) = 34,10 + 2,09 \times 10^{-3} T \quad [\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$$

$$C_{P,m}(\text{CO}_2) = 32,22 + 22,2 \times 10^{-3} T \quad [\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$$

Řešení:



$$2.3245 \cdot 10^{-2} T^2 + 98.54T - 1331429.17 = 0$$

$$T = 5740 \text{ K}$$

$$\eta = 94.8\%$$

Příklad (výroba ledu):

Obrácením pracovního cyklu tepelného stroje lze získat tepelné čerpadlo, které převádí teplo z chladnějšího rezervoáru do teplejšího okolí na úkor práce dodávané z okolí (princip chladničky). Je-li účinnost takového stroje definována jako podíl tepla odebraného chladnější lázni ku práci, kterou musí okolí vykonat na jeho převedení do lázně teplejší, vyjádřete tuto účinnost pomocí teplot obou lázní T_1 a T_2 .

Jaká práce bude potřeba na zmrazení 1 kg vody při 0°C , použijeme-li chladicí stroj pracující v místnosti o teplotě 30°C ? Předpokládejte, že chladicí účinnost tohoto stroje je 50% účinnosti ideálního.

$$\Delta h_{\text{tání}} = 333,5 \text{ J g}^{-1}$$

Řešení:

$$\eta = \frac{T_1}{T_2 - T_1}$$

$$w = 73,3 \text{ kJ}$$

Příklad:

Pracovní látkou v Carnotově cyklu je 1 mol ideálního monoatomického plynu. Počáteční tlak je 10,0 atm a teplota 600K. V prvním kroku plyn izotermicky expanduje na tlak 1,00 atm, poté následuje adiabatická expanze na teplotu 300K a pracovní cyklus je zcela obligátně uzavřen izotermickým a adiabatickým stlačením na původní stav.

Pro každý krok cyklu i pro cyklus jako celek vypočítejte q , w , ΔU , ΔH , ΔS a ΔS_{tot} a výsledky запиšte do přehledné tabulky. Jaká je maximální (teoreticky) dosažitelná účinnost popsaného cyklu? Průběh cyklu zakreslete do P-V a T-S digramu a určete, čemu odpovídají plochy vymezené grafem cyklu v obou diagramech.

Příklad:

Dva moly vody o teplotě 350 K byly smíchány adiabaticky a při stálém tlaku s jedním molem vody o teplotě 290 K. Vypočítejte celkovou změnu entropie doprovázející tento děj. Střední molární tepelná kapacita vody je $C_{P,m} = 76,36 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Řešení:

$$T_{\text{konečná}} = 330 \text{ K}$$

$$\Delta S = 0,88 \text{ J K}^{-1}$$

Příklad:

Vypočítejte změnu entropie jednoho molu ideálního plynu, který byl při normálním tlaku ohřát z teploty 200°C na teplotu 400°C .

Řešení:

$$\Delta S = 7,33 \text{ J K}^{-1}$$

Příklad:

Vypočítejte změnu entropie vody při izotermické kompresi jednoho molu vody z tlaku 1 atm na konečný tlak 100 atm. Předpokládejte, že voda je prakticky nestlačitelná a hodnota koeficientu objemové roztažnosti vody při 25°C je $\alpha = 2 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$.

Řešení:

$$\Delta S = -0,036 \text{ J K}^{-1}$$

Příklad (z laboratorního deníčku):

Chloroform je běžné organické rozpouštědlo.

- a) Tepelná kapacita chloroformu je v teplotním rozmezí 240-330K dána tímto empirickým rozvojem:

$$C_{p,m}(\text{CHCl}_3) = 91,47 + 7,5 \times 10^{-2} T \text{ [J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\text{]}$$

Během jistého experimentu byl 1 mol chloroformu zahřát z 273K na 300K. Jak se změnila jeho molární entropie?

- b) Výparné teplo chloroformu je při jeho teplotě varu (334,88K) rovno 29,4 kJ/mol. Vypočítejte výparnou entropii chloroformu při této teplotě a změnu entropie okolí při odpaření 1 molu tohoto rozpouštědla. Víte, co je to Troutonovo pravidlo?

Řešení:

a) $\Delta S = +11 \text{ J K}^{-1}$

b) $87,8 \text{ J K}^{-1}, -87,8 \text{ J K}^{-1}$

Příklad:

Jeden mol ideálního plynu expandoval izotermně z tlaku 1 MPa na tlak 0,1 MPa při teplotě 300 K. Vypočítejte teplo, práci a změnu entropie při tomto ději, předpokládáme-li, že proběhl:

- a) vratně
b) nevratně proti konstantnímu vnějšímu tlaku 0,1 MPa

Řešení:

a) $w = -5743 \text{ J}, Q = 5743 \text{ J}, \Delta S = 19,144 \text{ J K}^{-1}$

b) $w = -2244,8 \text{ J}, Q = 2244,8 \text{ J}, \Delta S = 19,144 \text{ J K}^{-1}$

Příklad:

Půl molu plynného kyslíku expanduje z počátečního stavu o objemu $V_1 = 10 \text{ dm}^3$ a teplotě $t_1 = 25^\circ\text{C}$ do konečného stavu, daného

- a) teplotou $t_2 = 100^\circ\text{C}$ a objemem $V_2 = 50 \text{ dm}^3$
b) teplotou $t_2 = 100^\circ\text{C}$ a tlakem $P_2 = 50 \text{ kPa}$

Vypočítejte změny entropie při těchto dějích. Při výpočtu můžete předpokládat, že stavové chování kyslíku se řídí stavovou rovnicí ideálního plynu a jeho molární tepelná kapacita je $C_{p,m} = 32,28 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Řešení:

a) $\Delta S = 9,38 \text{ J K}^{-1}$

b) $\Delta S = 7,396 \text{ J K}^{-1}$

Příklad:

Při výpočtech entropie látek při nízkých teplotách se závislost molární tepelné kapacity aproximuje Debyeovým vztahem:

$$C_{p,m} = aT^3$$

U tuhého oxidu siřičitého byla při teplotě 15 K změřena tepelná kapacita $3,768 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Určete absolutní molární entropii tuhého SO_2 při 15 K.

Řešení:

$$S_m(\text{SO}_2) = 1,256 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Příklad:

Vypočítejte změnu entropie, která doprovází převedení jednoho molu ethanu ze stavu o objemu $22,414 \text{ dm}^3$ do stavu o objemu 200 cm^3 za konstantní teploty 273,15 K. Při výpočtu předpokládejte, že pro stavové chování ethanu platí van der Waalsova rovnice (konstanty $a =$

$0,557965 \text{ m}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ Pa}$, $b = 65,128 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$). Výsledek výpočtu porovnejte s hodnotou získanou se stavové rovnice ideálního plynu.

Řešení:

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV$$

pro van der Waalsovou rovnici: $\Delta S = -42,486 \text{ J K}^{-1}$

pro ideální plyn: $\Delta S = -39,23 \text{ J K}^{-1}$

Příklad:

Jaký výsledek plyne z 2. věty termodynamické pro výpočet změny entropie při vratné adiabatické expanzi? Ověřte výpočtem.

Řešení:

$$\Delta S = 0$$

Příklad:

Dusík expanduje adiabaticky proti konstantnímu vnějšímu tlaku 101325 Pa . Jeho počáteční objem byl 20 dm^3 , tlak $10,1325 \text{ MPa}$ a teplota 200°C . Jaká je změna entropie dusíku za předpokladu jeho ideálního chování? Vypočítejte rovněž změnu entropie pro případ, kdy se expanze děje reverzibilně.

Řešení:

$$\Delta S_{irr} = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} = 1432,54 \text{ J / K}$$

$$\Delta S_{rev} = 0 \text{ J / K}$$

Příklad:

1 mol ideálního plynu expanduje adiabaticky do vakua. Vypočítejte změnu entropie pro případ, kdy v konečném stavu zaujímá plyn desetkrát větší objem než před expanzí. S pomocí 2. věty termodynamické dokažte, že tato expanze je nevratná.

Řešení:

jde o adiabatickou expanzi do vakua, tedy $dW = dQ = 0$, a proto i $dU = 0$ (1. věta)

zároveň uvažujeme ideální plyn, tedy i $dT = 0$

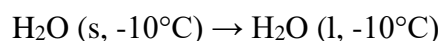
pro výpočet změny entropie stačí vzít vzorec:

$$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1} = 19,1 \text{ J K}^{-1}$$

děj probíhá v izolovaném systému a jeho změna entropie je kladná, proto jde podle 2. věty o děj nevratný

Příklad (podivuhodně zapeklitý příklad):

Předpokládejte, že se proces



uskutečnil za konstantního tlaku 101325 Pa . Vypočítejte ΔS tohoto nerovnovážného procesu, když víte, že

$$C_{p,m}(\text{s}) = 38 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$C_{p,m}(\text{l}) = 75,3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

a latentní teplo tání vody je při 0°C $\Delta H^0_{\text{tání}} = 6006,8 \text{ J mol}^{-1}$.

Povšimněte si, že vypočtená hodnota změny entropie vody má kladné znaménko. Znamená to tedy, že se jedná o spontánní děj? Neboli, může led samovolně roztát na přechlazenou vodu?

Řešení:

změna entropie vody je $+20,36 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

změna entropie okolí (lázně) je $-21,3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

tedy celkem (adiabatický systém) je $\Delta S = -0,94 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ a nemůže jít o spontánní děj

Příklad:

Vypočítejte změnu entropie při smísení 2 molů vody o teplotě 350 K s jedním molem vody o teplotě 290 K.

$C_{P,m}^{\circ} = 76,36 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Řešení:

konečná teplota $T = 330 \text{ K}$

$\Delta S = 0,88 \text{ J K}^{-1}$

Příklad:

Čemu se rovná

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P, \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T, \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V, \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T, \left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right)\right)_P, \left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{A}{T}\right)\right)_V ?$$

Řešení:

$-S, V, -S, P, -(H/T^2), -(U/T^2)$

Příklad:

Odvod'te všechny Maxwellovy rovnice.

Příklad:

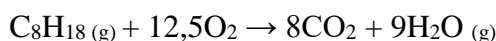
Reakce $\text{Pb} + 2\text{AgCl} \rightarrow \text{PbCl}_2 + 2\text{Ag}$ má $\Delta_r H^0 = -104,251 \text{ kJ mol}^{-1}$ při 25°C a normálním tlaku. Jaká je změna entropie této reakce, jestliže při jejím reverzibilním provedení v galvanickém článku lze získat maximální užitečnou práci $w = -93,738 \text{ kJ mol}^{-1}$?

Řešení:

$\Delta S_r = -35,26 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Příklad:

Oktanové číslo benzínu se stanovuje podle obsahu isooktanu. Vypočítejte jakou maximální práci je možno získat spálením 1 molu tohoto uhlovodíku za izotermicko-izochorických a izotermicko-izobarických podmínek, víte-li, že pro proces spalování, popsany následující rovnicí:



byla kalorimetricky stanovena tato data: $\Delta U = -5109 \text{ kJ mol}^{-1}$

$\Delta S = 422 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Jak zní správný chemický název isooktanu?

Řešení:

$\Delta A = -5235 \text{ kJ/mol}$

$\Delta G = -5226 \text{ kJ/mol}$

isooktan je 2,2,4-trimethylpentan

Příklad:

Do jaké výšky v horách by mohl vystoupat člověk vážící (i s batohem) 75 kg, který si před túrou pochutnal na větší tabulce čokolády (obsahuje 250 g glukosy)? Změna Gibbsovy energie při úplné oxidaci 1 molu glukosy je -2870 kJ a biologická účinnost je 25%.

Řešení:

1,3 km

Příklad:

Za jakého tlaku by se aragonit stal stálou modifikací uhličitanu vápenatého, znáte-li hustoty a slučovací Gibbsovy energie obou jeho forem:

$$\Delta_{\text{sl}}G_{298}(\text{aragonit}) = -1128,0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{sl}}G_{298}(\text{kalcit}) = -1128,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\rho(\text{aragonit}) = 2930 \text{ kg m}^{-3}$$

$$\rho(\text{kalcit}) = 2710 \text{ kg m}^{-3}$$

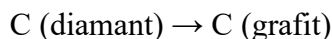
$$M_r(\text{CaCO}_3) = 100,09 \text{ g mol}^{-1}?$$

Řešení:

$$P = 2850 \text{ atm}$$

Příklad:

Určitě je vám známo, že za normálních podmínek je stálou alotropickou modifikací prvku uhlíku grafit. Při jakém tlaku a teplotě 25°C by se diamant stal stálou modifikací uhlíku, jsou-li pro přeměnu



známy tyto údaje:

$$\Delta G_{298}^0 = -2,896 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta V_m = 1,895 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ (a nezávisí na tlaku)?}$$

Jaké zjednodušující předpoklady musíte zavést, abyste příklad mohli vyřešit?

Řešení:

$$P = 15000 \text{ atm}$$

Příklad:

Vypočítejte ΔG_{375}^0 pro reakci $2\text{CO}_{(\text{g})} + \text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow 2\text{CO}_{2(\text{g})}$ a ΔG_{1000}^0 pro reakci $\text{N}_{2(\text{g})} + 3\text{H}_{2(\text{g})} \rightarrow 2\text{NH}_{3(\text{g})}$ pomocí Gibbsovy-Helmholtzovy rovnice.

	$\Delta G_{f, 298}^0$ [kJ/mol]	$\Delta H_{f, 298}^0$ [kJ/mol]
CO	-137,17	-110,53
CO ₂	-394,36	-393,51
NH ₃	-16,45	-46,11

Příklad:

Pro výpočet fugacitního koeficientu plynu za konstantní teploty při různých tlacích užíváme rovnici:

$$\ln \nu = \int_0^P \frac{Z-1}{P} dP$$

Kompresní faktor vodíku závisí při teplotě 25°C na tlaku podle vztahu $Z = 1 + 6,3 \times 10^{-9} P$ [Pa].

Vypočítejte fugacitu vodíku při 25°C a tlaku $1,01325 \times 10^8$ Pa.

Řešení:

$$f = 1,918 \cdot 10^8 \text{ Pa}$$

Příklad:

Vypočítejte fugacitu metanu ($t_k = -82,2^\circ\text{C}$, $P_k = 45,8 \text{ atm}$) při teplotě 0°C a tlaku 200 atm .

Příklad:

1 mol plynného kyslíku za teploty 120K a tlaku 4 atm adiabaticky expanduje na tlak 1 atm takovým způsobem, že teplota plynu poklesne na normální bod varu kapalného kyslíku (90K). Předpokládejte, že molární tepelná kapacita plynného kyslíku za konst. tlaku je v rozmezí teplot $90\text{--}120\text{K}$ konstantní a má hodnotu $C_{P,m}(\text{g}) = 28,2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Dále předpokládejte, že plynný kyslík se chová ideálně a vypočítejte q , w , ΔH a ΔS pro tento děj.

1 mol plynného kyslíku, který má nyní teplotu 90K a tlak 1 atm , je zkapalněn použitím tlaku o nekonečně málo většího než 1 atm . Kapalný kyslík je zchlazen za konst. tlaku na normální bod tání 55K , reverzibilně převeden do pevného stavu a pevný je pak zchlazen na 10K . Určete celkové ΔH a ΔS při tomto procesu.

$$C_{P,m}(\text{l}) = 54 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$C_{P,m}(\text{s}) = 41 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta H^0_{\text{výp}} = 6,82 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^0_{\text{tání}} = 0,42 \text{ kJ/mol}$$

Řešení:

a) $q = 0$ (adiabatický proces)

$$\Delta U = W = -597 \text{ J}$$

$$\Delta H = -846 \text{ J}$$

$$\Delta S = 3,42 \text{ J K}^{-1}$$

b) $\Delta H = -10,97 \text{ kJ}$

$$\Delta S = -179,9 \text{ J K}^{-1}$$

Příklad:

Jeden mol plynného chloru, jehož stavové chování se řídí zákony ideálního plynu, expanduje proti konstantnímu vnějšímu tlaku 1 atm z počáteční teploty 300K a tlaku 100 atm na konečný tlak 1 atm . Výsledkem této expanze je ochlazení plynu na teplotu 239K (což je normální teplota varu chloru) a vznik $0,1$ molu kapalného chloru. Pro výše popsání změny vypočítejte ΔU a ΔS chloru.

Výparná entalpie $\text{Cl}_2(\text{l})$ při normální teplotě varu je $20,42 \text{ kJ mol}^{-1}$, molární tepelná kapacita $\text{Cl}_2(\text{g})$ za konst. objemu je $C_{V,m} = 28,66 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ a hustota $\text{Cl}_2(\text{l})$ je $1,56 \text{ g cm}^{-3}$ (při 239K). $M_r(\text{Cl}_2) = 70,9 \text{ g mol}^{-1}$

Řešení:

$$\Delta U_1 = C_{V,m} \Delta T$$

$$\Delta U_2 = n \left(-\Delta H_{\text{výp}} - \frac{PM}{\rho} + RT \right)$$

$$\Delta U = -3591,4 \text{ J}$$

$$\Delta S_1 = C_{P,m} \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$\Delta S_2 = n \frac{\Delta H_f}{T}$$

$$\Delta S = 21,34 \text{ J/K}$$

Příklad:

Byla měřena závislost kompresního faktoru kyslíku na tlaku při 200K. Ze získaných dat vypočítejte fugacitu kyslíku při teplotě 200K a tlaku 100atm.

<i>P</i> [atm]	1,000	4,000	7,000	10,00	40,00	70,00	100,0
<i>Z</i>	0,9971	0,98796	0,9788	0,96956	0,8734	0,7764	0,6871

Řešení:

$$B' = -3,155 \cdot 10^{-3} \text{ atm}^{-1}$$

$$f = 73 \text{ atm}$$

Příklad:

S pomocí generalizovaného diagramu vypočítejte fugacitu methanolu při teplotě 300°C a tlaku 200atm.

$$t_k = 240^\circ\text{C}, p_k = 78,7 \text{ atm}$$

Řešení:

$$f = 94 \text{ atm}$$

Příklad:

Předpokládejte, že můžete zanedbat přitažlivé interakce mezi molekulami plynu a napište zjednodušenou van der Waalsovou rovnici (příslušný van der Waalsův parametr položte roven nule). Odvoďte, jaký je vztah mezi fugacitou takového plynu a jeho tlakem. Aplikujte získaný vzorec při výpočtu fugacity neonu, který má tlak 100atm a teplotu 298,15K. Fugacitu za stejných podmínek vypočítejte i pomocí generalizovaného diagramu ($T_k = 44,44\text{K}$, $P_k = 26,86\text{atm}$). Oba výsledky porovnejte a vyjádřete se k oprávněnosti předpokladu o nulových přitažlivých interakcích mezi částicemi plynu.

van der Waalsovy parametry: $a = 0,2135 \text{ atm l}^2 \text{ mol}^{-2}$

$$b = 1,709 \times 10^{-2} \text{ l mol}^{-1}$$

Příklad:

Jak se změní chemický potenciál methanu při izotermické expanzi z tlaku 10MPa na 0,1MPa při teplotě 200K.

a) uvažujte, že se methan chová ideálně

b) stavové chování methanu se řídí rovnicí $PV_m = RT + BP$, kde druhý viriální koeficient $B = -107 \text{ ml/mol}$

Řešení:

a) $-7,66 \text{ kJ/mol}$

b) $-6,6 \text{ kJ/mol}$

Příklad:

Vypočítejte fugacitní koeficient a fugacitu methanu při teplotě 325 K a tlaku 8 MPa. Předpokládejte, že se methan řídí stavovou rovnicí

$$V_m = \frac{RT}{P} + \left(b - \frac{a}{RT} \right)$$

s konstantami $a = 0,2282 \cdot 10^6 \text{ cm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ MPa}$, $b = 42,78 \text{ cm}^3 / \text{ mol}$.

Řešení:

$$f = 7,07 \text{ MPa}$$

Příklad:

Jsou dány hodnoty chemického potenciálu oxidu uhličitého při teplotě 350 K a tlacích 10 MPa ($\mu = -53183 \text{ J mol}^{-1}$) a standardním tlaku 101,325 kPa ($\mu = -65675,14 \text{ J mol}^{-1}$). Vypočítejte fugacitu a fugacitní koeficient oxidu uhličitého za teploty 350 K a tlaku 10 MPa.

Řešení:

$$f = 7,415 \text{ MPa}$$

2. 3. Fázové přeměny

Příklad:

Na základě Gibbsova fázového pravidla rozhodněte, kolik stupňů volnosti mají následující systémy:

- kapalná voda a vodní pára v rovnováze
- kapalná voda a vodní pára za standardního atmosférického tlaku

Řešení:

- 1
- 0

Příklad:

Bromid draselný taje při teplotě 730°C, skupenské teplo tání je 25,52 kJ mol⁻¹ a změna objemu při tání je 8 ml mol⁻¹. Vypočítejte teplotu tání při tlaku 5,1 MPa.

Řešení:

použijeme Clausiovu rovnici: $T_2 = T_1 \exp\left[\frac{\Delta H_{\text{tani}}}{\Delta V_{\text{tani}}}(P_2 - P_1)\right]$

$$T_2 = 731,6^\circ\text{C}$$

Příklad:

Závislost tenze par rtuti na teplotě je vyjádřena rovnicí:

$$\log P[\text{mmHg}] = -\frac{3276,628}{T} - 0,65199 \log T + 9,9073$$

Vypočítejte molární výparné teplo rtuti při normálním bodu varu (357°C).

Řešení:

z Clausiovy rovnice plyne: $\Delta H_{\text{vyp,m}} = RT^2 \frac{d \ln P}{dT}$

pro 357°C: $\Delta H_{\text{vyp,m}} = 59,3 \text{ kJ mol}^{-1}$

Příklad:

Tlak nasycených par 2,2-dimethyl-1-butanolu je v rozmezí teplot 20 – 120°C dán rovnicí:

$$\log P[\text{Pa}] = -\frac{4849,3}{T} - 14,701 \log T + 50,99$$

Odvoďte, jak závisí molární výparné entalpie na teplotě, a tuto veličinu vypočítejte pro teplotu 50°C. Předpokládejte platnost Clausiovy-Clapeyronovy rovnice.

Řešení:

$\Delta H_{\text{vyp,m}} = RT^2 \frac{d \ln P}{dT} = 92850 - 122,22 T \text{ [J mol}^{-1}\text{]}$

pro 50°C: $\Delta H_{\text{vyp,m}} = 53,4 \text{ kJ mol}^{-1}$

Příklad:

Dokážete vysvětlit, proč mají na P-T diagramu křivky fázového rozhraní pevná látka-kapalina mnohem strmější průběh než křivky pevná látka-plyn a kapalina-plyn?

Příklad (z laboratorního deníčku):

Nepostradatelnou součástí moderní laboratoře je vakuová rotační odparka, která funguje na principu snížení bodu varu rozpouštědel za nižšího tlaku. Vypočtete jednak normální bod varu ethanolu a dále teplotu varu tohoto běžného rozpouštědla za tlaku 15torr (což bývá běžný tlak

v odparce za použití vodní vývěvy). Vypočtenou hodnotu porovnejte s hodnotou získanou z Antoineovy rovnice:

$$\log P[\text{bar}] = A - \frac{B}{C + T[\text{K}]}$$

kde $A = 5,37229$, $B = 1670,409$ a $C = -40,191$.

$\Delta H_{\text{výp}}^0 = 38,6 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S_{\text{výp}}^0 = 110,0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Řešení:

$$T_{\text{norm}} = \frac{\Delta H_{\text{výp}}^0}{\Delta S_{\text{výp}}^0}$$

$$t_{\text{norm}} = 77,8^\circ\text{C}$$

z Clausiovy-Clapeyronovy rovnice: $t(15 \text{ torr}) = -2,5^\circ\text{C}$

z Antoineovy rovnice: $t(15 \text{ torr}) = 3,3^\circ\text{C}$

Příklad:

Benzen tuhne při $5,5^\circ\text{C}$ a jeho hustota se při tom zvětší z $0,879$ na $0,891 \text{ g/cm}^3$. Je-li teplo tání benzenu $10,59 \text{ kJ/mol}$, vypočtete bod tuhnutí za tlaku 1000 atm .

Příklad:

Tenzi par nad pevným oxidem siřičitým lze vyjádřit rovnicí:

$$\log P [\text{torr}] = 10,5916 - \frac{1871,2}{T}$$

Obdobný vztah platí i pro tenzi nad kapalným SO_2 :

$$\log P [\text{torr}] = 8,3186 - \frac{1425,7}{T}$$

Vypočtete teplotu a tlak trojného bodu oxidu siřičitého.

Řešení:

$$T = 196 \text{ K}$$

$$P = 11,1 \text{ torr}$$

Příklad:

Tlak nasycených par kyanovodíku v závislosti na teplotě je dán vztahem:

- pro rovnováhu (s) – (g):

$$\log P [\text{Pa}] = 11,46358 - \frac{1864,8}{T}$$

- a pro rovnováhu (l) – (g):

$$\log P [\text{Pa}] = 9,86916 - \frac{1453,06}{T}$$

Vypočítejte:

- teplotu a tlak trojného bodu kyanovodíku
- sublimační teplo kyanovodíku
- výparné teplo kyanovodíku
- teplo tání kyanovodíku
- normální teplotu varu kyanovodíku
- výparnou entropii kyanovodíku a výsledek porovnejte s hodnotou podle Troutonova pravidla

Řešení:

a) $T = 258,2 \text{ K}$, $P = 17,43 \text{ kPa}$

b) $\Delta H_{\text{subl}} = 35,705 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

- c) $\Delta H_{\text{vyp}} = 27,822 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 d) $\Delta H_{\text{tání}} = \Delta H_{\text{subl}} - \Delta H_{\text{vyp}} = 7,883 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 e) $T_v = 298,77 \text{ K}$
 f) $\Delta S_{\text{vyp}} = 93,1 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Příklad:

Bakterie dokáží přežít i za zvýšených teplot tím, že vytvoří spory, které hynou až při teplotách kolem 160°C . Pro sterilizaci lékařských nástrojů se proto používají autoklávy, v nichž se těchto teplot dosahuje zvýšením tlaku. Jaký je tlak (v torrech) uvnitř autoklávy, víme-li, že v něm voda vře při 160°C ? Výparné teplo vody je 2256 kJ/kg .

Řešení:

$$P = 4657 \text{ torr}$$

Příklad:

Normální bod tání rtuti je $-38,87^\circ\text{C}$. Za této teploty je specifický objem její kapalně formy $0,07324 \text{ cm}^3/\text{g}$ a tuhé formy $0,07014 \text{ cm}^3/\text{g}$. Teplo tání má hodnotu $11,63 \text{ J/g}$. Předpokládejte, že všechny udané hodnoty (samozřejmě mimo teplotu tání) jsou nezávislé na tlaku a teplotě a vypočítejte:

- a) ΔS , ΔV a ΔG při ztuhnutí 1 kg rtuti za teploty $-38,87^\circ\text{C}$
 b) bod tání rtuti za tlaku 20 MPa .

Příklad:

Při jaké teplotě vře voda na vrcholu hory vysoké 4267 m , kde je atmosférický tlak 446 torr ? Výparné teplo vody je 2256 kJ/kg .

Řešení:

$$t = 85,4^\circ\text{C}$$

Příklad:

Hrana brusle je zabroušena do ostří. Je-li šířka ostří $0,0025 \text{ cm}$ a délka brusle v kontaktu s ledem $7,5 \text{ cm}$, vypočítejte tlak vyvinutý na led chlapíkem o hmotnosti 75 kg . Jaká je teplota tání ledu pod tímto tlakem?

$$\Delta H_{\text{tání}} = 6008 \text{ J/mol}$$

$$\text{hustota ledu} = 0,92 \text{ g/ml}$$

$$\text{hustota vody} = 1,00 \text{ g/ml}$$

Příklad (aneb alpské zimní zamyšlení):

Jest známo, že led má menší hustotu než kapalná voda. Vysvětlete na základě tohoto faktu, proč led začne *tát*, působíme-li na něj vyšším tlakem. Dále jest známo, že tlak, kterým objekty působí na své spodní straně z důvodu Zemské gravitace, lze vypočítat podle vzorce $P = h\rho g$. Vypočítejte, jak vysoko musí minimálně narůst masa ledu v *ledovci*, aby na své spodní straně začal *tát* při teplotě -5°C .

$$\Delta H_{\text{tání}}(\text{H}_2\text{O}) = 6008 \text{ J/mol}, g = 9,81 \text{ m/s}^2$$

$$\rho(\text{H}_2\text{O}_{(s)}) = 0,917 \text{ g ml}^{-1}$$

$$\rho(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = 1,000 \text{ g ml}^{-1}$$

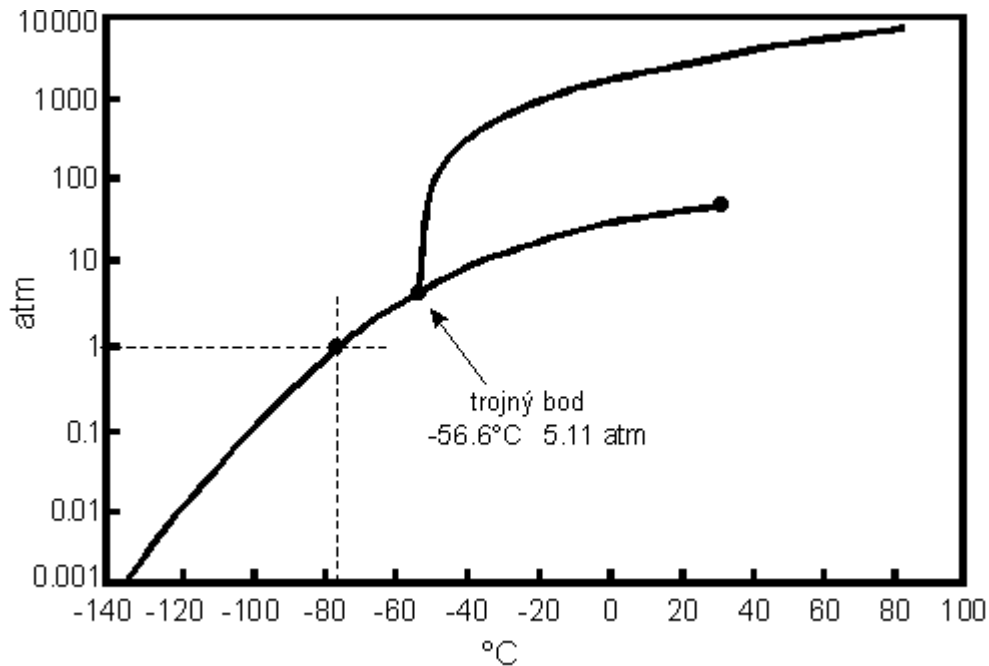
Příklad:

Víte, jaký je princip schnutí prádla v mrazu? Jaká je maximální vlhkost vzduchu (v objemových procentech vodní páry), při níž může ještě prádlo uschnout za teploty -5°C ?

Potřebná data: Při teplotě 273,16 K (trojný bod) je tlak nasycené páry 610,5 Pa, $\Delta H_{\text{tání}} = 6,008 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ a $\Delta H_{\text{výp}} = 40,66 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Předpokládejte, že obě skupenská tepla nezávisí na teplotě ani tlaku). Molární plynová konstanta R je $8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Příklad:

Na následujícím obrázku je značně zjednodušený fázový diagram oxidu uhličitého:



- vyznačte na diagramu oblasti, které odpovídají pevnému, kapalnému a plynnému skupenství CO_2
- kde byste na diagramu našli kritický bod?
- tzv. suchý led – pevný CO_2 -, který se v laboratoři ale i jinde používá k chlazení, na vzduchu za normálních podmínek dýmá. S pomocí fázového diagramu se pokuste vysvětlit, proč tomu tak je.
- jak již bylo zmíněno, se suchým ledem se lze běžně setkat v laboratoři. Snad nejčastěji se používá v kombinaci s etanolem. Odečtěte přibližně z diagramu, jaké nejnižší teploty lze touto chladicí lázní dosáhnout za normálního tlaku.
- zakreslete do diagramu cestu, po které by CO_2 při teplotě 0°C přešel z tlaku 10 na tlak 100 atm bez toho, že bychom během tohoto procesu pozorovali vznik fázového rozhraní.
- Určete trojný bod CO_2 , přičemž zjednodušeně předpokládejte, že ΔH_{subl} a $\Delta H_{\text{tání}}$ nezávisí na teplotě, a porovnejte ho s bodem v grafu. Proč se tyto dvě hodnoty liší?
 $\Delta H_{\text{subl}} = 26,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ a $\Delta H_{\text{tání}} = 9,02 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Příklad:

Tlak nasycených par nad kapalnou vodou je při teplotě $0,01^\circ\text{C}$ roven 4,585 torr. Vypočítejte tlak nasycených par nad ledem při stejné teplotě.

Řešení:

jde o trojný bod vody (0 stupňů volnosti), tedy tlak nasycených par nad ledem je stejný jako nad kapalnou vodou

4. Vícesložkové soustavy

Příklad:

Parciální molární objemy acetonu a chloroformu jsou $74,166$ a $80,235 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ve směsi, v níž molární zlomek chloroformu činí $0,4693$. Jaký je objem 1 kg této směsi?

Řešení:

$886,8 \text{ ml}$

Příklad:

Při teplotě 18°C celkový objem roztoku tvořeného MgSO_4 a 1 kg vody splňuje vzorec:

$$V [\text{ml}] = 1001,21 + 34,69(c_m - 0,070)^2$$

Vypočítejte parciální molární objem MgSO_4 v roztoku o molalitě $c_m = 0,050 \text{ mol kg}^{-1}$.

Řešení:

$$\bar{V}_{\text{MgSO}_4} = -4,8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Příklad:

Experimentálně bylo zjištěno, že parciální molární objem síranu draselného se v jeho vodném roztoku mění při teplotě 298K podle následujícího vzorce:

$$V(\text{K}_2\text{SO}_4) [\text{cm}^3/\text{mol}] = 32,280 + 18,216b^{1/2}$$

kde b představuje číselnou hodnotu molality K_2SO_4 . Použijte Gibbsovu-Duhemovu rovnici a odvoďte vzorec pro parciální molární objem vody. Molární objem čisté vody je při teplotě 298K $18,079 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

Příklad:

Vyjádřete závislost parciálních molárních objemů složek v binární soustavě voda (1) – NaBr (2) při 25°C a tlaku 1 atm na složení roztoku. Pro celkový objem roztoku (v ml), který vznikne rozpuštěním m molů NaBr v 1000 g vody, platí tento vztah:

$$V = V_1^0 + am + bm^{3/2} + cm^2$$

kde $V_1^0 = 1002,93$, $a = 23,189$, $b = 2,197$ a $c = -0,178$.

Řešení:

$$\bar{V}_1 = \frac{1}{55,51} \left(V_1^0 - \frac{b}{2} m^{3/2} + cm^2 \right) = 18,068 - 0,01978m^{3/2} + 0,003206m^2$$

$$\bar{V}_2 = a + \frac{3}{2}bm^{1/2} + 2cm = 23,189 + 3,295m^{1/2} - 0,356m$$

Příklad (aneb konec barmanů v Čechách):

Barman zkouší připravit 100ml drinku tak, že smíchá 30ml ethanolu a 70ml vody. Podaří se mu to? Molární objem směsi voda-ethanol závisí při teplotě 20°C na molárním zlomku vody takto:

$$V_m [\text{ml/mol}] = 58,36 - 32,64x - 42,98x^2 + 58,77x^3 - 23,45x^4$$

Řešení:

nepodaří: $\Delta V_{\text{mix}} = -2,4 \text{ ml}$

Příklad:

Objem roztoku, který získáme rozpuštěním n molů methanolu v 1kg vody, závisí na n takto:

$$V = 10^{-3} + 3,5 \times 10^{-5}n + 5 \times 10^{-7}n^2 [\text{m}^3]$$

- vypočítejte parciální molární objem methanolu v jednomolárním roztoku methanolu ve vodě
- molární objem čistého methanolu je 40ml/mol. Vypočítejte ΔV_{mix} , smícháme-li 20ml ethanolu a 1000ml vody
- vypočítejte parciální molární objem vody v třímolárním roztoku methanolu a vody. Jaký bude objem tohoto roztoku, je-li počáteční objem vody 1000ml?

Řešení:

- $\bar{V}_{\text{MeOH}} = 36 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$
- $\Delta V_{\text{mix}} = -2,4 \text{ ml}$
- $V = 1,109 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$

Příklad:

Vypočítejte entropii míšení 3 molů vodíku s 1 molem dusíku při 25°C a normálním tlaku. Čemu se rovná Gibbsova energie míšení?

Řešení:

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R \sum n_i \ln x_i, \Delta S_{\text{mix}} = 18,7 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta G_{\text{mix}} = -T \Delta S_{\text{mix}}, \Delta G_{\text{mix}} = -5,58 \text{ kJ}$$

Příklad:

Za předpokladu ideálního chování vypočítejte entropii, Gibbsovu energii a entalpii míšení 0,25 molů benzenu s 0,5 molu toluenu při 28°C.

Řešení:

$$\Delta S_{\text{mix}} = 3,97 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta G_{\text{mix}} = -1195 \text{ J}$$

$$\Delta H_{\text{mix}} = 0 \text{ J}$$

Příklad:

Jaký je látkový a hmotnostní poměr hexanu a heptanu, v němž je nutno tato rozpouštědla smístit, abychom získali maximální entropii míšení?

$$M_r(\text{hexan}) = 86,18 \text{ g/mol}$$

$$M_r(\text{heptan}) = 100,21 \text{ g/mol}$$

Řešení:

molární zlomky obou složek jsou 0,5, tedy $m_{\text{hexan}}/m_{\text{heptan}} = 0,86$

Příklad:

Ve sklenici vody (250ml) je rozpuštěna kostka cukru (7,5g sacharosy). Při jaké teplotě tento roztok zmrzne?

$$M_r(\text{sacharosa}) = 342,30 \text{ g/mol}$$

Řešení:

$$-0,16^\circ\text{C}$$

Příklad:

Vzduch obsahuje 79obj% dusíku, 20obj% kyslíku a 1obj% argonu. Jaká je změna entropie, Gibbsovy energie a entalpie při vzniku vzduchu z čistého dusíku, kyslíku a argonu. Plyny i jejich směs považujte za ideální. Teplota je 25°C.

Řešení:

$$\Delta S_{\text{mix}} = 4,61 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{\text{mix}} = -1374 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{mix}} = 0 \text{ J mol}^{-1}$$

Příklad:

Důležitou, ale často opomíjenou laboratorní technikou je destilace s vodní parou. Chinolin ($M_r = 129,16 \text{ g mol}^{-1}$), který se nemísí s vodou, byl tímto způsobem izolován z reakční směsi. Destilace probíhala za tlaku 740torr a teploty 98,96°C. Z tabulek lze vyčíst, že tenze vody je při této teplotě 732,04torr. Vypočtete zastoupení (váhová procenta) chinolinu v destilátu a zjistěte, kolik gramů chinolinu lze maximálně předestilovat za daného tlaku s 1kg vodní páry. A propos, víte, jaký je strukturní vzorec chinolinu a jak byste jej laboratorně připravili?

Řešení:

$$w = 7,24\%$$

s 1000 g vodní páry lze předestilovat 77,9 g chinolinu

Příklad:

Chlorbenzen ($M_r = 112,56 \text{ g mol}^{-1}$), který se nemísí s vodou, byl tímto způsobem izolován z reakční směsi. Destilace probíhala za tlaku 740,2 mmHg a teploty 90,3°C. Z tabulek lze vyčíst, že tenze čisté vody je při této teplotě 530,1 mmHg. Vypočtete zastoupení (váhová procenta) chlorbenzenu v destilátu a zjistěte, kolik gramů chlorbenzenu lze maximálně předestilovat za daného tlaku s 1kg vodní páry. A propos, víte, jak by reagoval chlorbenzen s vodou v přítomnosti hydroxidu za zvýšené teploty a tlaku a jak se nazývá meziprodukt této reakce?

Řešení:

$$w = 71,2\%$$

s 1000 g vodní páry lze předestilovat 2,5 kg chlorbenzenu

Příklad:

Osmotický tlak krve je při 30°C 7atm. Zjistěte koncentraci isotonického roztoku NaCl. Van't Hoffův faktor $i = 1,9$.

Řešení:

$$\pi = 0,148 \text{ mol dm}^{-3}$$

Příklad:

Směs jisté organické látky s vodou (látky se vzájemně nemísí) za tlaku 1 atm vře při 99°C. Při této teplotě je tenze vodní páry 730 mmHg. V kondenzátu je váhové procento organické látky rovno 10%. Zjistěte molekulovou hmotnost této látky.

Řešení:

$$M = 49 \text{ g mol}^{-1}$$

Příklad:

Pro rozpustnost solutu v ideálním roztoku platí stejná rovnice, jaká byla odvozena pro kryoskopii:

$$\ln x_2 = \frac{\Delta H_t}{R} \left(\frac{1}{T_t} - \frac{1}{T} \right)$$

kde všechny veličiny se nyní vztahují k solutu. Vypočtete ideální rozpustnost olova v bizmutu při 280°C, když bod tání olova je 327°C a enthalpie tání je 5,2kJ mol⁻¹.

$$M_r(\text{Pb}) = 207,2 \text{ g/mol}$$

$$M_r(\text{Bi}) = 209,0 \text{ g/mol}$$

Řešení:

$$m_{\text{Pb}} / m_{\text{Bi}} = 10,7$$

Příklad:

Předpokládejte, že naftalen (2) tvoří ideální roztok s benzenem (1) a že látky jsou v tuhé fázi vzájemně nemísitelné, a vypočítejte rozpustnost naftalenu v benzenu při 25°C. Normální teplota tání naftalenu je 353,4 K a jeho molární teplo tání je 18,8 kJ mol⁻¹. Vypočítanou hodnotu porovnejte s experimentem, který dává $x_2 = 0,295$.

Řešení:

$x_2 = 0,305$ (chování kapalně fáze je tedy jen slabě neideální)

Příklad:

Na základě skutečnosti, že při míšení celé řady nepolárních kapalin dochází sice k nezanedbatelným endotermním (méně často exotermním) efektům, ale změna entropie odpovídá téměř přesně entropii ideálnímu míšení, zavedl Hildebrandt model regulárního roztoku. Pro změny termodynamických veličin při vzniku takových roztoků tedy platí:

$$\Delta S_{\text{mix}} = \Delta S_{\text{mix}}^{\text{id}} \quad \Delta H_{\text{mix}} \neq \Delta H_{\text{mix}}^{\text{id}}$$

Z toho jasně vyplývá, že ani tvar směšovací Gibbsovy energie nemůže být totožný se vzorcem pro ideální míšení. Mají-li míšené kapaliny přibližně stejně velké molekuly, platí tento vztah:

$$\Delta G_{\text{mix}} = RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) + (n_1 + n_2)x_1x_2w,$$

kde w je parametr nezávislý na složení roztoku. Ukažte, že pro chemické potenciály složek takového regulárního roztoku platí:

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln x_1 + wx_2^2$$

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln x_2 + wx_1^2$$

Jaké jsou asi vztahy pro aktivity a aktivitní koeficienty jednotlivých složek?

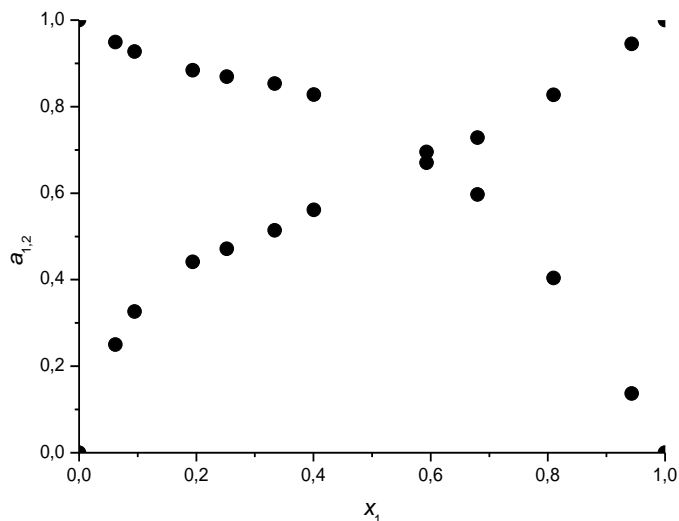
Příklad:

Chemici rádi studují termodynamické vlastnosti roztoků obsahujících ethanol. Výsledky jedné takové studie prováděné při teplotě 70°C jsou uvedeny v následující tabulce (index 1 odpovídá ethanolu, druhou složkou je voda):

x_1	y_1	P [kPa]	x_1	y_1	P [kPa]
0	0	31,17	0,401	0,611	66,34
0,062	0,379	47,63	0,593	0,691	70,12
0,095	0,449	52,45	0,680	0,739	71,24
0,194	0,536	59,41	0,810	0,826	72,41
0,252	0,557	61,12	0,943	0,941	72,60
0,334	0,583	63,77	1	1	72,28

Na základě těchto dat vypočítejte a vynesete do grafu aktivity obou složek.

Řešení:



Příklad:

Rovnováha mezi pevným čistým rozpouštědlem a roztokem je za konstantního tlaku popsána rovnicí

$$\left(\frac{\partial \ln x_1}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H_m^{\text{tání}}}{RT^2}$$

kde x_1 je molární zlomek rozpouštědla v roztoku a $\Delta H_m^{\text{tání}}$ se vztahuje na čisté rozpouštědlo.

a) odvoďte tento vztah

b) ukažte, že pro velmi zředěné roztoky platí

$$-x_2 = \frac{\Delta T \Delta H_m^{\text{tání}}}{RT_t^2}$$

kde T_t je teplota tání čistého rozpouštědla

c) kryoskopická konstanta je definovaná

$$K_k = - \left(\frac{\partial T}{\partial c_{m,2}} \right)_p$$

odvoďte výraz pro kryoskopickou konstantu a na základě údajů v tabulce vypočítejte její hodnotu pro vodu, benzen a

	M [kg/mol]	ΔH [J/mol]	T_t
voda	0,01802	6012	273,15
benzen	0,07812	9867	278,68

Příklad:

Pro přípravu nemrznoucích směsí (např. do ostříkovačů automobilů) se používá směs vody a ethylenglykolu. Jaká je nejmenší hmotnost ethylenglykolu, který je třeba rozpustit v 10 kg vody, aby se právě zabránilo tvorbě ledu při -10°C ? Předpokládejte ideální chování.

$M(\text{ethylenglykol}) = 62,07 \text{ g/mol}$

$\Delta H_m^{\text{tání}}(\text{ethylenglykol}) = 19318 \text{ J/mol}$

$\Delta H_m^{\text{tání}}(\text{voda}) = 6012 \text{ J/mol}$

Řešení:

3,65 kg ethylenglykolu

Příklad:

Přídavek 3,2 g síry do 1000 g sirouhlíku (ebulioskopická konstanta $K_E = 2,50 \text{ K kg mol}^{-1}$) měl za následek zvýšení bodu varu o 0,031 K. Jaká je molární hmotnost přidané síry?

Řešení:

$$m_2 = 0,0124 \text{ mol kg}^{-1}, M_2 = 258,06 \text{ g mol}^{-1}$$

Příklad:

Láhev vína (obsah alkoholu 10 hm.%), ponechaná přes noc na balkoně, praskla. Na jakou hodnotu musela v noci minimálně klesnout teplota? Kryoskopická konstanta vody je $1,86 \text{ K kg mol}^{-1}$.

Řešení:

$$m_{\text{ethanol}} = 2,41 \text{ mol kg}^{-1}$$

$$t = -4,5^\circ\text{C}$$

Příklad:

Stanovte rovnovážné složení parní fáze nad roztokem cyklopentanu a benzenu při teplotě 45°C , je-li molární zlomek cyklopentanu v kapalně fázi roven 0,4375, a to za předpokladu:

- ideálního chování
- reálného chování (kdy platí $\log \gamma_i = 0,32(1 - x_i)^2$)

Tenze v kPa jsou dány Antoineovou rovnicí:

$$\log\left(\frac{P}{P_0}\right) = A - \frac{B}{C+t} \quad P_0 = 1\text{kPa}$$

	A	B	C
cyklopentan	6,02815	1132,868	232,375
benzen	6,00477	1196,760	219,161

Řešení:

a) y (cyklopentan) = 0,6963

b) y (cyklopentan) = 0,7154

Příklad:

Celkový tlak nad směsí n-hexanu a n-heptanu je při 0°C 4,97 kPa. Tenze čistého n-hexanu je 6,07 kPa a n-heptanu 1,52 kPa. Vypočítejte složení plynné i kapalně fáze za předpokladu, že celý systém se chová ideálně.

Řešení:

$$x \text{ (hexan)} = 0,7582$$

$$y \text{ (hexan)} = 0,926$$

Příklad (aneb I love maple sirup and colligative properties):

- Šťáva vytékající z javoru se používá k výrobě javorového sirupu. 1 litr této šťávy obsahuje 20,0 g sacharosy. Vypočítejte molaritu tohoto roztoku a jeho osmotický tlak (při 25°C).
- Při přípravě sirupu se tento roztok zahustí, až koncentrace sacharosy dosáhne 66% (t. j. 660 g sacharosy na 340 g vody). Jaká je molalita sacharosy v sirupu a jeho bod tuhnutí?
- Doplňkový úkol: nakreslete strukturní vzorec sacharosy.

$$M_r \text{ (sacharosa)} = 342 \text{ g mol}^{-1}, \Delta H_{\text{tání}}(\text{H}_2\text{O}) = 6008 \text{ J mol}^{-1}$$

Řešení:

- a) $c = 0,0585 \text{ mol dm}^{-3}$, $\pi = 1,43 \text{ atm}$
b) $c_m = 5,68 \text{ mol kg}^{-1}$, $\Delta T = - 2,95 \text{ K}$

Příklad:

Potápěčská nemoc je způsobena tím, že se bublinky dusíku rozpuštěného v krvi uvolňují v důsledku snížení tlaku při rychlém vynoření a brání krevnímu oběhu. Za předpokladu, že rozpustnost dusíku v krvi je stejná jako ve vodě, vypočítejte objem dusíku uvolněného z krve (plynný stav, $t = 37^\circ\text{C}$, $P = 100 \text{ kPa}$) při rychlém návratu potápěče ke hladině z hloubky 60 m. Předpokládejte, že lidské tělo obsahuje 6 l krve, hustota mořské vody je $1,04 \text{ g cm}^{-3}$ a Henryho konstanta je $1 \cdot 10^4 \text{ MPa}$.

Řešení:

415 cm^3

Příklad:

Vypočítejte poměr, v němž jsou ve vodě při 0°C rozpuštěny kyslík a dusík ($y(\text{N}_2) = 0,79$). Henryho konstanty pro kyslík a dusík jsou při 0°C $K_H(\text{O}_2) = 2,55 \cdot 10^4 \text{ atm}$ a $K_H(\text{N}_2) = 5,29 \cdot 10^4 \text{ atm}$.

Řešení:

$$\frac{x_{\text{O}_2}}{x_{\text{N}_2}} = \frac{y_{\text{O}_2} K_H(\text{N}_2)}{y_{\text{N}_2} K_H(\text{O}_2)} = 0,55$$

Příklad:

Pokud rozpustíme fenol v bromoformu, dojde k částečně dimerizaci jeho molekul. Při jednom z pokusů bylo ve 100 g bromoformu rozpuštěno 2,58 g fenolu, což mělo za následek snížení bodu tání bromoformu o $2,37^\circ\text{C}$. Za normálních podmínek bromoform taje při $8,3^\circ\text{C}$ a jeho kryoskopická konstanta má hodnotu $14,1 \text{ }^\circ\text{C kg mol}^{-1}$. Vypočítejte rovnovážnou konstantu dimerizace fenolu v bromoformu při 6°C .

5. Chemické rovnováhy

Příklad:

Uvažujte reakci $A \rightarrow 2B$. Jaký vztah musí platit v rovnováze mezi chemickými potenciály obou složek systému A a B?

Řešení:

obecně v rovnováze: $\sum_i v_i \mu_i = 0$

v našem případě: $\mu_A = 2\mu_B$

Příklad 1:

Vypočítejte rovnovážnou konstantu hydrogenace ethylenu na ethan při teplotě 25°C a tlaku 1 atm, jestliže $\Delta_f G^0(\text{C}_2\text{H}_4) = 68,124 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_f G^0(\text{C}_2\text{H}_6) = -32,89 \text{ kJ mol}^{-1}$

Řešení:

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0}{RT}\right)$$

$$K = 4,99 \cdot 10^{17}$$

Příklad 2:

Při dehydrogenaci methanolu na formaldehyd bylo zjištěno, že v rovnovážné směsi je při tlaku 50,66 kPa a teplotě 800K 41,4mol.% formaldehydu. Zapište rovnici této reakce, která probíhá v plynné fázi, a vypočítejte rovnovážnou konstantu, jestliže standardní stav je:

- čistá složka při fugacitě 101325Pa
- čistá složka při tlaku soustavy
- čistá složka při jednotkové molaritě.

Řešení:

- 1
- 2
- 3

Příklad 3:

Ve vodném roztoku je močovina hydrolyzována na amoniak a oxid uhličitý. Vypočítejte standardní reakční Gibbsovu energii a rovnovážnou konstantu pro tuto reakci při 298K. Určete, zda dojde k samovolné hydrolyze močoviny při 298K za těchto podmínek: [močovina] = 1,0M; [H₂O] = 55,5M; [CO₂] = 0,1M; [NH₃] = 0,01M

	CO ₂ (aq)	H ₂ O (l)	NH ₃ (aq)	močovina (aq)
ΔH_f^0 (kJ mol ⁻¹)	-412,9	-285,8	-80,8	-317,7
S^0 (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	121,0	69,9	110,0	176,0

Řešení:

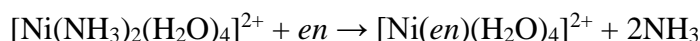
$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$$

$$\Delta G = 621,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

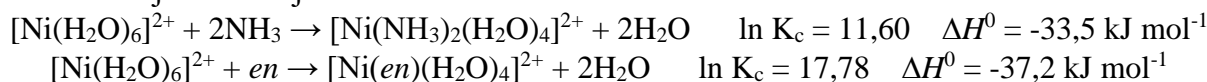
hydrolyza probíhat nebude

Příklad 4:

Vypočítejte ΔG^0 , ΔS^0 a K_c pro tuto substituční reakci při 298K:



Pro následující reakce jsou známa tato data:



Pojmenujte všechny komplexní kationty vystupující ve výše uvedených reakcích.

Řešení:

$$\Delta G = -15,31 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H = -3,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S = 38,96 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$K = 482,7$$

Příklad 5:

Reakce $2\text{NO} + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{NOBr}$ byla studována v plynné fázi při 324K a byly nalezeny tyto rovnovážné hodnoty parciálních tlaků: $P(\text{NO}) = 96,5 \text{ torr}$, $P(\text{Br}_2) = 33,9 \text{ torr}$ a $P(\text{NOBr}) = 100,8 \text{ torr}$. Vypočtěte K_P^0 a ΔG^0 pro tuto reakci při teplotě 324K.

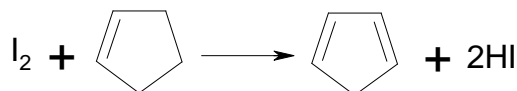
Řešení:

$$K_P^0 = 24,46$$

$$\Delta G^0 = -8,61 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Příklad 6:

Pro následující reakci byly měřeny rovnovážné konstanty K_P^0 v teplotním rozmezí 450-700K.



Bylo zjištěno, že tyto konstanty splňují v daném teplotním rozmezí vztah:

$$\log K_P^0 = 7,55 - \frac{4,83 \times 10^3}{T[\text{K}]}$$

Vaším úkolem je pro tuto reakci vypočítat ΔG^0 , ΔH^0 a ΔS^0 pro teplotu 500K.

Příklad 7:

Uvažujte reakci $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{HBr}(\text{g})$.

- vypočtěte standardní reakční Gibbsovu energii této reakce
- vypočtěte rovnovážnou konstantu této reakce při 25°C
- je-li ΔH konstantní, vypočtěte rovnovážnou konstantu při 1000°C
- jaké množství HBr vznikne smísením 1 molu vodíku a 1 molu bromu při 1000°C?

$$\Delta H_f^0(\text{HBr}) = -36,23 \text{ kJ mol}^{-1}$$

	H ₂ (g)	Br ₂ (g)	HBr
absolutní entropie (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	130,58	245,18	198,32

Příklad 8:

Jaká je standardní enthalpie reakce, pro kterou rovnovážná konstanta poklesne na polovinu při změně teploty z 298 na 308K?

Řešení:

$$\Delta H = -52,9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Příklad 9:

Oxid uhelnatý, často používaný v organické syntéze, lze připravit reakcí oxidu uhličitého s grafitem $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C} \rightarrow 2\text{CO}(\text{g})$. Vypočítejte $\Delta_r G$ a rovnovážnou konstantu této reakce při 25°C a dále teplotu, při níž rovnovážná konstanta dosáhne hodnoty 1.

	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{CO}(\text{g})$	$\text{C}(\text{grafit})$
$\Delta_f H^0$ [kJ/mol]	-393,51	-110,53	0
S^0 [J K ⁻¹ mol ⁻¹]	213,79	197,66	5,74

Řešení:

$$\Delta_r G = 120 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$K = 9,3 \cdot 10^{-22}$$

$$T = 981 \text{ K}$$

Příklad 10:

Hydrogensulfid amonný je nestálá sloučenina, která se rozkládá na amoniak a sirovodík podle reakce $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g})$. Vypočítejte $\Delta_r G$ a rovnovážnou konstantu této reakce při 25°C a dále teplotu, při níž dosáhne rovnovážná konstanta hodnoty 1.

	$\text{NH}_4\text{HS}(\text{s})$	$\text{NH}_3(\text{g})$	H_2S
$\Delta_f H^0$ [kJ/mol]	-156,9	-45,9	-20,4
S^0 [J K ⁻¹ mol ⁻¹]	113,4	192,6	205,6

Řešení:

$$\Delta_r G = 5,687 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$K = 0,1008$$

$$t = 45^\circ\text{C}$$

Příklad:

Chlorid fosforečný se za vyšších teplot rozkládá na chlorid fosforitý a chlor podle rovnice:



Uvažujte, že reakci studujeme v uzavřené nádobě (tj. za konstantního objemu) při teplotě 500 K, kdy má její rovnovážná konstanta hodnotu 0,83 (standardní stav je ideální plyn za tlaku 101,325 kPa). Na počátku experimentu byl v nádobě přítomen pouze chlorid fosforečný a jeho tlak byl roven tlaku atmosférickému. Vypočítejte tlak v nádobě po ustavení rovnováhy za předpokladu ideálního chování. Jako doplňkový úkol nakreslete prostorové vzorce chloridu fosforečného a fosforitého (využijte teorie VSEPR).

Řešení:

konečný tlak je 160,6 kPa

Příklad:

Vypočítejte rozkladnou teplotu magnezitu (MgCO_3) za normálního tlaku.

$$\Delta_r G^0(298 \text{ K}) = 64,84 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H^0(298 \text{ K}) = 109,48 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Jaký předpoklad musíte při výpočtu učinit?

Řešení:

při rozkladné teplotě dosáhne parciální tlak oxidu uhličitého tlaku okolního, neboli rovnovážná konstanta je v tomto případě rovna jedné

$$T = 731 \text{ K}$$

Příklad:

Pro hydrogenaci ethylenu na ethan je v poměrně širokém teplotním rozpětí splněna následující rovnice vystihující teplotní závislost rovnovážné konstanty:

$$\log K = \frac{6366}{T} - 2,961 \log T + 7,668 \cdot 10^{-3} T - 1,764 \cdot 10^{-6} T^2 + 2,4$$

Vypočítejte změnu Gibbsovy energie, reakční entalpii a změnu entropie této reakce při teplotě 1100 K.

Řešení:

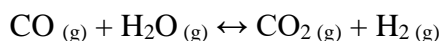
$$\Delta G = -2,303 RT \log K, \Delta G = -115,477 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H = 2,303 RT^2 \left(\frac{\partial \log K}{\partial T} \right)_P, \Delta H = -61,226 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S = 49,319 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Příklad:

Do reaktoru, vyhřátého na teplotu 600 K, se vhání směs obsahující 40 mol.% oxidu uhličitého, 40 mol.% vodíku, 10 mol.% oxidu uhelnatého a 10 mol.% vodní páry. V reaktoru přitom probíhá reakce:



Určete, jakým směrem bude za daných podmínek reakce probíhat – neboli zjistěte, zda se bude reakční směs obohacovat oxidem uhličitým nebo oxidem uhelnatým. Předpokládejte, že plyny se chovají ideálně.

Data:

$$\Delta_f G^0 (\text{CO}_2) = -395,18 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f G^0 (\text{CO}) = -164,68 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f G^0 (\text{H}_2\text{O}) = -214,05 \text{ kJ mol}^{-1}$$

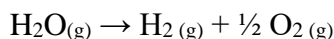
Řešení:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{x_{\text{CO}_2} x_{\text{H}_2}}{x_{\text{CO}} x_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$\Delta G = -2,619 \text{ kJ mol}^{-1}$ a reakce bude probíhat zleva doprava (obohacování oxidem uhličitým)

Příklad:

Standardní reakční Gibbsova energie pro reakci



má při teplotě 2300 K hodnotu 118,08 kJ mol⁻¹. Jaký je stupeň disociace H₂O_(g) za této teploty a standardního tlaku? Pro zjednodušení uvažujte, že stupeň disociace $\alpha \ll 1$.

Řešení:

$$K = 2,08 \cdot 10^{-3}$$

$$K = \frac{\alpha^{3/2} P^{1/2}}{(1-\alpha)(2+\alpha)^{1/2}} \cong \frac{\alpha^{3/2} P^{1/2}}{\sqrt{2}}$$

$$\alpha = 0,0205$$

Příklad:

Vypočítejte rovnovážnou konstantu vzniku vodní páry z prvků při teplotě 400 K. K dispozici máte následující běžně tabelované údaje (tzv. G-funkce):

	$-\left(\frac{G^0(400)-H^0(298)}{400}\right)$ [J K ⁻¹ mol ⁻¹]
H ₂	131,721
O ₂	205,029
H ₂ O	190,079

a slučovací teplo pro vodní páru při teplotě 298 K: $\Delta_f H^0$ (H₂O, 298 K) = -241,827 kJ mol⁻¹.

Řešení:

$$K = 1,9 \cdot 10^{29}$$