

1. - 2. cvičení

Téma: - vyjádření koncentrace ve směsích (molární, hmotnostní a objemové zlomky, molalita, látková koncentrace), střední molární hmotnost, parciální tlak,
- stavové chování tekutin - stavová rovnice ideálního plynu, Amagátův zákon

K čemu je to dobré:

- všude tam, kde se pracuje se směsmi a vyjadřuje se složení
- chemicko-inženýrské výpočty: např. chemické reaktory, sušičky, spalovací motory
- meteorologie
- ochrana životního prostředí: popis chování polutantů v ovzduší

Trocha teorie:

- Existují stavové veličiny, které charakterizují stav systému a jejichž hodnota nezávisí na cestě mezi dvěma stavy systému a procesové veličiny, které nepopisují stav systému a jejichž hodnota na volbě cesty závisí (např. práce, teplo)
- Stavovou rovnici ideálního plynu lze odvodit z kinetické teorie
- V ideálním plynu mají částice nulový objem (jsou to hmotné body) a silové působení je rovněž nulové
- Boyleův zákon, Avogardův zákon a Gay-Lussacův zákon platí pro ideální plyn
- Reálný plyn se blíží plynu ideálnímu za nízkých tlaků a vysokých teplot
- Je nesmysl použít stavovou rovnici ideálního plynu pro kapaliny
- Pro výpočet stavového chování ideálních plynných směsí lze použít Amagátův, případně Daltonův zákon. Amagátův zákon lze použít i u kapalných směsí.
- Složitější stavové rovnice často popisují stavové chování tekutin (tzn. plynů i kapalin). Ovšem popis stavového chování kapalin bývá méně přesný
- Nad kritickou teplotou nelze mít vedle sebe kapalinu a plyn, neboť existuje pouze jedna fluidní fáze. Tzn., že za nadkritických podmínek nemá smysl hovořit o kapalině či plynu.
- Molární objem plynu je s výjimkou vysokých tlaků o hodně větší než molární objem kondenzovaných fází
- Tlak nasycených par nad kapalinou je rovnovážný tlak v systému s kapalinou a plynnou (parní) fází čisté látky (jednosložkový systém). Aby se tedy v systému s danou látkou vyskytovala pouze plynná fáze, musí být tlak v systému za dané teploty nižší než hodnota tlaku nasycených par při této teplotě (pokud je tlak vyšší než tlak nasycených par, znamená to, že v systému je pouze kapalina, žádná plynná fáze).
- Maximální množství kapaliny, které je možné nalít do daného objemu, se snadno určí z hustoty nasycené kapaliny

Co se předpokládá: - student si pamatuje molární hmotnosti uhlíku, dusíku, kyslíku, vodíku

Příklady:

1. Do 600 litrové nádrže, kde je umístěno 100 kg čistého 1-propanolu (hustota 0.8 kg/dm^3) se nedopatřením dostalo 5 kg toluenu. Brigádník dostal za úkol přidat tolik 1-propanolu, aby koncentrace toluenu byla maximálně 0.5 %. Co brigádník udělá?
[Zeptá se, s jakými procenty má pracovat]

2. Do 600 litrové nádrže, kde je umístěno 100 kg čistého 1-propanolu (hustota 0.8 kg/dm^3) se nedopatřením dostalo 5 kg toluenu. Brigádník dostal za úkol přidat tolik 1-propanolu, aby koncentrace toluenu byla maximálně 0.5 hmotnostního %. Co brigádník udělá?
[Je třeba přidat 895,2 kg (1119 l) 1-propanolu; nevejde se do nádoby]
3. Máte za úkol pro dodavatele smíchat 200 l vody (složka 1) a 50 kilogramů 1-propanolu (složka 2). K zásilce směsi je třeba přiložit specifikační list obsahující následující informace: složení v molárních, hmotnostních i objemových procentech, látkovou (molární) koncentraci propanolu a molalitu propanolu. Rovněž je třeba uvést molární objem směsi (platí Amagátův zákon) a střední molární hmotnost směsi. Předpokládejte stálou konstantní teplotu 293 K, hustota vody je $0,998 \text{ g/ml}$ a hustota čistého propanolu 800 kg/m^3 . Látky jsou kapalné.
[$w_2=0,2003$; $x_2=0,06982$; $\varphi_2=0.2381$; $\underline{m}_2=4,17 \text{ mol/kg}$; $c_2= 3,17 \text{ mol/l}$; $V_m = 22.04 \text{ cm}^3/\text{mol}$; $\bar{M} = 20,95 \text{ g/mol}$]
4. Vypočítejte, jak se změní výsledky z příkladu 3, jestliže teplota pro všechny údaje bude 85°C . Hustoty vody a propanolu za této teploty jsou 0.9686 g/cm^3 a 748 kg/m^3 .
[$w_2=0,2052$; $x_2=0,0718$; $\varphi_2=0.2505$; $\underline{m}_2=4,295 \text{ mol/kg}$; $c_2= 3,12 \text{ mol/l}$; $V_m = 23.03 \text{ cm}^3/\text{mol}$; $M= 21,03 \text{ g/mol}$]
5. Kolik gramů čistého kapalného methanolu musíme přidat do 1 kg zředěného vodného roztoku methanolu o molalitě 2 mol/kg , aby molární zlomek methanolu dosáhl 0,35? Jaký je hmotnostní a objemový zlomek methanolu v upraveném roztoku? Hustota methanolu je $0,773 \text{ g/cm}^3$ a hustota vody je 998 kg/m^3 . Všechna data a celé zadání platí pro konstantní teplotu 20°C .
[839 g; hmotnostní zlomek methanolu 0,489; objemový zlomek methanolu 0,5525]
6. Třísložková kapalná směs propanolu, methanolu a vody obsahuje
 - a) 52 molárních procent propanolu a 21 molárních procent vody. Vyjádřete složení pomocí hmotnostních procent.
 - b) 52 hmotnostních procent propanolu a 21 hmotnostních procent vody. Vyjádřete složení pomocí molárních procent.
 - c) 52 objemových procent propanolu a 21 objemových procent vody. Vyjádřete složení pomocí molárních i hmotnostních procent.
 Hustota propanolu za dané teploty je $0,803 \text{ g/ml}$, methanolu $0,792 \text{ g/ml}$ a vody 1 g/ml .
[a) 71,5 hmotnostních procent propanolu, 19,8 methanolu a 8,7 vody b) 30,1 molárních procent propanolu, 40,6 methanolu a 29,3 vody; c) 49,6 hmotnostních procent propanolu, 25,4 methanolu a 25 vody; 27,5 molárních procent propanolu, 26,4 methanolu a 46,1 vody]
7. Do jednoho litru kapalného rozpouštědla A (molární hmotnost 120 g/mol , hustota $1,2 \text{ g/ml}$) bylo přidáno 220 ml kapalné látky B (molární hmotnost 70 g/mol , hustota $0,8 \text{ g/ml}$). Určete molární koncentraci látky B ve vzniklém systému. Předpokládejte platnost Amagátova zákona. Dále vypočítejte molární, hmotnostní a objemové zlomky.
[2,06 mol/l ; hmotnostní zlomek B 0,1279; objemový zlomek B 0,1803; molární zlomek B 0,2009]
8. V nádobě o objemu jeden litr se nacházela čistá plynná látka A (molární hmotnost 120 g/mol , tlak 100 kPa). V druhé nádobě o objemu 220 ml se nacházela plynná látka B (molární hmotnost 70 g/mol , tlak 200 kPa). Určete molární koncentraci látky B v systému vzniklém spojením obou nádob potrubím zanedbatelného objemu. Předpokládejte ideální chování. Teplota je konstantní 300 K . Dále vypočítejte molární, hmotnostní a objemové zlomky. Vypočítejte konečný tlak a parciální tlaky.
[0,0145 mol/l ; hmotnostní zlomek B 0,2043; objemový zlomek B 0,3056; molární zlomek B 0,3056; konečný tlak je 118 kPa ; parciální tlak B $36,06 \text{ kPa}$, A $81,94 \text{ kPa}$]
9. Vypočítejte maximální přípustnou hmotnost plynné látky A ($M= 39 \text{ g/mol}$), aby tlak v nádobě o objemu 5 dm^3 při teplotě 110°C nepřesáhl 6 MPa . Předpokládejte ideální chování.
[367 g]
10. Vypočítejte maximální přípustnou hmotnost plynné směsi látek A ($M= 26 \text{ g/mol}$) a B ($M=69 \text{ g/mol}$), aby tlak v nádobě o objemu 3 dm^3 při teplotě 90°C nepřesáhl 5 MPa . Předpokládejte ideální chování. Molární zlomek látky A je 0,35.
[268 g]

11. Na jaký objem se roztáhne prázdný balónek (počáteční objem předpokládat nulový, jehož pryžové stěny jsou dokonale pružné (bez vnitřního odporu vůči okolnímu tlaku), jestliže jsme do něj vpravili 10 g kapalné látky C ($M=55$ g/mol) a tato látka se beze zbytku vypařila do prostoru balónku? Teplota v balónku a okolí je 300 K a vnější tlak okolního vzduchu (atmosférický tlak) je 99 kPa.
[4,58 dm³; Pozn. Je to možné realizovat např. nástřikem stlačené či podchlazené kapaliny s bodem varu nižším než 300 K při tlaku 99 kPa; v balónku se ustálí tlak 99 kPa (vyrovnání tlaku s okolím)]
12. Kolik gramů uhličitanu vápenatého musíme zahřátím rozložit, aby se v kulové nádobě o průměru 50 cm ustavil za teploty 500 K tlak 200 kPa. Molární hmotnost vápníku je 40,08 g/mol. Dále vypočítejte a) na jakou hodnotu poklesne tlak, pokud utěsněnou nádobu ochladíme na 250 K; b) kolik gramů plynu unikne, pokud při teplotě 500 K a tlaku 200 kPa selže pojistný ventil a tlak uvnitř se vyrovná s tlakem okolí, který je 92 kPa (teplotu uvnitř nádoby pokládejte za konstantní). Objem tuhé fáze předpokládejte vzhledem k objemu plynné fáze za zanedbatelný.
[315 g; a) 100 kPa; b) 74,82 g]
13. Vypočítejte, kolik tun čistého kyslíku je maximální přípustné množství v uzavřené nádobě o konstantním objemu 10 m³, aby při teplotě 300°C tlak nepřesáhl 6 MPa. Jak se toto množství změní, pokud místo kyslíku bude v nádobě chlor (molární hmotnost 35,45 g/mol) ?
[0,4029 t; 0, 8927 t; počet molů je stejný]
14. Určete molární hmotnost a sumární vzorec organické látky, jestliže víte, že 2,022 g této látky zaujímá v plynném stavu při teplotě 60°C a tlaku 100 kPa objem 1 dm³. Elementární analýzou bylo zjištěno, že látka obsahuje 85,71 hm.% uhlíku a 14,29 hm.% vodíku. Jaká je specifická a molární hustota plynu?
[C₄H₈; 2,022 g/dm³; 0,036 mol/dm³]
15. a) Jaké jsou parciální tlaky složek v plynné směsi methanu, kyslíku a dusíku, jestliže v nádobě o objemu 12 m³ se nachází 20 molů methanu, 56 molů kyslíku 25 molů dusíku při teplotě 60°C. Předpokládejte ideální chování. Jaký je celkový tlak?
b) Jaké jsou parciální tlaky složek v plynné směsi methanu, kyslíku a dusíku, jestliže molární zlomek methanu je 0,3 a kyslíku 0,45. Celkový tlak má hodnotu 150 kPa. Teplota je 60°C. Předpokládejte ideální chování. Jaký je objem systému?
[a) 4,6+12,9+5,8=23,3 kPa; b) 45, 67,5 resp. 37,5 kPa, objem nelze určit]
16. Nádoba A byla naplněna vodíkem a nádoba B oxidem uhličitým. Potom byly obě nádoby spojeny (zanedbejte objem spojovacího potrubí) a plyny byly promíchány. Za předpokladu ideálního chování vypočítejte a) molární a hmotnostní zlomek vodíku ve směsi, b) celkový tlak po smíchání, c) parciální tlak vodíku. Směšování probíhalo při teplotě 300 K pro následující varianty:

| Varianta | V_A / dm ³ | p_A / kPa | V_B / dm ³ | p_B / kPa |
|----------|-------------------------|-------------|-------------------------|-------------|
| I | 1 | 50 | 4 | 50 |
| II | 1 | 25 | 2 | 50 |
| III | 2 | 25 | 5 | 10 |
| IV | 2 | 50 | 4 | 100 |
| V | 2 | 50 | 3 | 100 |

[u varianty III :

molární zlomek vodíku 0,5; hmotnostní zlomek vodíku 0,0435; celkový tlak 14,28 kPa, parciální tlak vodíku 7,14 kPa;

u varianty IV molární zlomek vodíku 0,2; hmotnostní zlomek vodíku 0,0112; celkový tlak 83,35 kPa, parciální tlak vodíku 16,7 kPa]

17. Vypočítejte, kolik ml kapalného methanolu za teploty 20 °C musíte použít, aby po nadávkování do prázdné nádoby o objemu 5 l a teplotě 400 K tam byl po úplném vypaření methanolu stejný tlak, jako v nádobě

objemu 10 dm^3 , která obsahuje plynný oxid uhličitý o teplotě 500 K a hustotě 3 kg/m^3 . Hustota kapalného methanolu při teplotě 20°C je $0,773 \text{ g/cm}^3$. U plynů předpokládejte platnost stavové rovnice ideálního plynu. Má tento příklad smysl, nedojde pouze k částečnému vypaření methanolu? Tlak nasycených par methanolu při teplotě 400 K má hodnotu 777 kPa .
[17,64 ml]

18. Jaký objem zaujímá kapalná směs, která obsahuje 5 molů heptanu a 10 molů hexanu? Hustota kapalného hexanu za dané teploty je $0,75 \text{ g/cm}^3$, u heptanu to je 800 kg/m^3 . Tlak v systému je 100 kPa , teplota 300 K . Předpokládejte ideální chování (Amagatův zákon).
[1,78 l]
19. Jaký objem zaujímá plynná směs, která obsahuje 5 molů látky A a 10 molů látky B? Hustota kapalných látek B za dané teploty je $0,75 \text{ g/cm}^3$, u látky A to je 800 kg/m^3 . Tlak v systému je 100 kPa , teplota 300 K . V systému je pouze plynná fáze. Předpokládejte ideální chování.
[374 l; hustoty kapalin nejsou potřeba]
20. Přesunuto do nadstavby (př. 6).
21. V roce 1975 se v ČSSR vyrábělo 3.10^6 Nm^3 kyslíku za jednu hodinu ($1 \text{ Nm}^3 = 1 \text{ m}^3$ plynu při 0°C a tlaku $101,325 \text{ kPa}$). Vypočítejte hmotnost vzduchu potřebné na krytí této výroby, obsahuje-li 21 mol % O_2 , 78 mol % N_2 a 1 mol % Ar. Kolik kilogramů argonu (jako vedlejšího produktu) by bylo možno přitom maximálně získat? Předpokládejte stavové chování řídící se stavovou rovnicí ideálního plynu. Molární hmotnost Argonu je $39,95 \text{ g/mol}$.
[$1,85 \cdot 10^7 \text{ kg}$ vzduchu, $2,55 \cdot 10^5 \text{ kg}$ Argonu]
22. Do autoklávu o objemu 20 l , z kterého byl vyčerpán všechen vzduch byl vpraven jeden mol netěkavé kapalně látky A a 3 moly netěkavé pevné látky C. Za konstantní teploty 300 K probíhá reakce, jejíž stechiometrii můžeme zapsat: $2A(l) + 3C(s) \rightarrow K(l) + 3B(g) + 5L(g)$, kde písmena v závorce označují skupenství (g označuje plyn). Vypočítejte složení vzniklého plynu, parciální tlak látky B, celkový tlak, střední molární hmotnost plynu a vzniklé látkové množství látek B a netěkavé kapaliny K za předpokladu, že reakce probíhá kvantitativně. Při výpočtu zanedbávejte objemy kapalin a pevné látky vůči celkovému objemu a objemu plynu. Molární hmotnost látky B je 12 g/mol , látky L 52 g/mol . Předpokládejte ideální plyn. Pokud selže po proběhnutí reakce pojistný ventil, kolik molů plynné směsi unikne do okolí, jestliže atmosférický tlak je 98 kPa ? Jestliže lze považovat autokláv za válec, kde průměr se rovná výšce, jaký je průměr?
[$n_B=1,5 \text{ mol}$; $n_L=2,5 \text{ mol}$; $n_K=0,5 \text{ mol}$; $x_B=0,375$; $p=498,8 \text{ kPa}$; $p_B=187,1 \text{ kPa}$; $M=37 \text{ g/mol}$; unikne $3,214 \text{ mol}$ směsi; průměr je $2,94 \text{ dm}$]
23. Kolik gramů 1-propanolu se musí nadávkovat do prázdné nádoby o objemu 12 l , aby se při teplotě 85°C po vypaření celého množství ustavil tlak 22 kPa (je to hodnota nižší než tlak nasycených par kapaliny za dané teploty)? Kolik gramů propanolu musíme do nádoby nadávkovat, aby byla zcela naplněna kapalným propanolem? Hustota kapalného propanolu za daných podmínek je $0,748 \text{ g/ml}$. Kolik gramů propanolu bude v nádobě v parní (plynné) fázi v případě, že do nádoby nalijeme 5 litrů kapalného 1-propanolu, jestliže budeme předpokládat, že změna objemu kapalně fáze vlivem částečného odpaření je zanedbatelná? Hodnota tlaku nasycených par 1-propanolu při dané teplotě je $62,7 \text{ kPa}$.
[5,32 g; 8,98 kg; 8,84 g]
24. V nádobě o objemu 20 litrů obsahující kyslík při teplotě 400 K byl naměřen tlak 135 kPa . Kolik gramů methanu musíme do nádoby připustit, aby jeho parciální tlak v nádobě při nezměněné teplotě 400 K měl hodnotu 200 kPa ? Jaké je v tuto chvíli v nádobě složení směsi (vyjádřeno v molárních i hmotnostních procentech). Jaký je parciální tlak kyslíku? Jaký je celkový tlak? Předpokládejte ideální chování plynu.
[hmotnost methanu $19,26 \text{ g}$; molární procenta kyslíku $40,30$; hmotnostní procenta kyslíku $57,43$; celkový tlak 335 kPa ; parciální tlak kyslíku zůstává 135 kPa]
25. V nádobě o objemu 20 litrů obsahující kyslík při teplotě 400 K byl naměřen tlak 135 kPa . Kolik gramů methanu musíme do nádoby připustit, aby jeho parciální tlak v nádobě při teplotě zvýšené na 500 K měl

hodnotu 200 kPa? Jaké je v tuto chvíli v nádobě složení směsi (vyjádřeno v molárních i hmotnostních procentech). Jaký je parciální tlak kyslíku? Jaký je celkový tlak? Předpokládejte ideální chování plynu.
[hmotnost methanu 15,40 g; molární procenta kyslíku 45,76; hmotnostní procenta kyslíku 62,79; celkový tlak 368,7 kPa parciální tlak kyslíku 168,7 kPa]

Nadstavbové příklady pro zájemce

- Dvě stejné nádoby spojené tenkou trubicí zanedbatelného objemu byly naplněny plynem a ponořeny do lázně o teplotě 0°C. Za těchto podmínek byl tlak plynu v nádobách 100 kPa. Poté byla jedna z nádob přemístěna do termostatu udržujícího teplotu 100°C. Vypočítejte tlak, jaký se za těchto podmínek ustaví v systému.
[115,5 kPa]
- Při teplotě 250 K má ethan tlak nasycených par 1,302 MPa. Hustota nasyceného kapalného ethanu je 0,4582 g/ml a nasyceného plynného ethanu 0,01879 g/ml. Jaký bude tlak v tlakové láhvi o objemu 5 litrů a kolik ethanu se bude nacházet v kapalně fázi, bude-li v tlakové láhvi obsaženo: a) 1 mol, b) 5 molů, c) 10 molů ethanu. Předpokládejte, že pro popis stavového chování plynné fáze lze použít stavovou rovnici ideálního plynu.
[hraniční hodnoty n pro jednofázové systémy : plyn 3,132 mol; kapalina 76,35 mol; a) pouze plyn 415,7 kPa; b) obě fáze, tlak 1,302 MPa, 1,948 molu kapaliny v systému; c) obě fáze, tlak 1,302 MPa, 7,1628 molu kapaliny v systému]
- 20 litrů vzduchu nasyceného ze 75 % vodou při teplotě 50°C a tlaku 100 kPa bylo kvantitativně dehydrováno vedením přes $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$. Stanovte hmotnost zachycené vody; tlak nasycených par vody při 50°C je $p^\circ = 12,3$ kPa.
[1,237 g]
- Horolezci chtějí na vysokohorské túře odstranit mikroorganismy z pitné vody. Ví, že mikroorganismy nevydrží teplotu 90°C a vyšší. Je možné odstranit mikroorganismy převařením? Nadmořská výška je 4000 m nad mořem a tlak na mořské hladině 101,325 kPa. Teplota vzduchu je konstantní (nezávislá na nadmořské výšce) a rovna 275 K. Molární hmotnost vzduchu je 28,96 g/mol. Víte, že tenze nasycených par kapaliny při 90°C je 70,12 kPa.
[tlak ve výšce 4000 m je 61,8 kPa, varem je tedy teplota 90°C nedosažitelná. Návod: vypočte se atmosférický tlak v dané nadmořské výšce, a ten určuje maximální realizovatelný tlak nasycených par při varu za daných podmínek, který pak jednoznačně určuje nejvyšší dosažitelnou teplotu. Hypsometrický vztah se odvodí ze vztahu pro hydrostatický tlak $p = h\rho g$, který se zdiferencuje $dp = \rho g dh$, dosadí se do něj za hustotu ze stavové rovnice ideálního plynu a následně se provede integrace v mezích, kde jednou mezí je úroveň hladiny moře]
- Máme k dispozici balónek o průměru 20 cm naplněný kyslíkem za tlaku 101,3 kPa a teploty 20°C. Do jaké hloubky bychom tento balónek museli v mořské vodě ponořit, aby se přestal vznášet k vodní hladině? Předpokládejte neměnnou teplotu 20°C, hustotu mořské vody $\rho = 1,04$ g/cm³ nezávislou na hloubce a ideální chování O₂. Vliv pryžového obalu balónku zanedbejte. Tíhové zrychlení $g = 9,806$ m/s².
[7757 m]
- 6 g HCN bylo uzavřeno v nádobě o objemu 5 dm³ při teplotě 300 K. Kyanovodík je v plynném skupenství. Tlakoměrem byl změřen tlak uvnitř nádoby: 100 kPa. Vypočítejte stupeň asociace HCN za předpokladu, že jsou vytvářeny pouze dimery.
[složení směsi : 10,8 mol % dimeru; zreagovalo 19,5 % původního monomeru]

3. - 5. cvičení

Téma: - I. věta termodynamická (teplo, práce, vnitřní energie)

- tepelná kapacita
- enthalpie
- termochemie chemických reakcí
- adiabatický děj

K čemu je to dobré:

- popis dějů všude tam, kde se spotřebovává či uvolňuje teplo např.:
 - o živé organismy
 - o výroba elektrické energie
 - o vytápění
 - o chemické reaktory, sušičky, spalovací motory
- získání informací o teplotní závislosti dalších termodynamických veličin (bude probíráno později)
- zajímavosti: - údaje získané při definovaném spalování potravin se používají jako míra energetické vydatnosti potravin pro člověka
- definovaným spalováním trusu zvířat získává v některých případech ZOO informace o míře využití energetické hodnoty potravin, aby mohla optimalizovat složení a množství potravy

Trocha teorie:

- objemová práce: $\delta W = -p_{\text{vn}} dV$; u vratné práce $p = p_{\text{vn}}$
- I. věta termodynamická $dU = \delta Q + \delta W$
- Tepelná kapacita $C = \left(\frac{dQ}{dT} \right)$
- Enthalpie: $H = U + pV$
- za konstantního tlaku platí $\Delta H = Q$
- za konstantního objemu platí $\Delta U = Q$
- U ideálního plynu platí $C_{pm} = C_{vm} + R$
- adiabatický děj: $Q = 0$ ¹
- Jedna z Poissonových rovnic: $pV^\kappa = \text{konstanta}$
- Poissonovy rovnice platí za předpokladu
 - adiabatický vratný děj,
 - ideální plyn,
 - tepelné kapacity nezávisí na teplotě,
 - koná se jen objemová práce
- reakční entalpii je možné vypočítat z tabelovaných hodnot slučovacích entalpií
 - .

¹ Jedná se o teplo vyměněné s okolím. Je třeba rozlišovat teplo vyměněné s okolím a teplo uvolněné či spotřebované dějem uvnitř systému. Př.: V adiabatickém isochorickém systému bylo exotermním dějem uvolněno teplo 100 kJ. To znamená, že teplo vyměněné s okolím je nulové, ale uvnitř systému došlo k uvolnění energie 100 kJ ve formě tepla, která způsobí vzrůst teploty systému

Příklady:

- 2 moly ideálního plynu přešly z počátečního stavu $T_1=290\text{ K}$ $P_1=80\text{ kPa}$ do následujících konečných stavů.
 - do stavu $T_2=600\text{ K}$ $V_2=60,2765\text{ dm}^3$.
 - isochoricky vratně do stavu $T_2=600\text{ K}$
 - isochoricky nevratně do stavu $T_2=600\text{ K}$
 - isobaricky vratně do stavu $T_2=600\text{ K}$
 - isotermně vratně do stavu $P_2=165,5\text{ kPa}$
 - isotermně nevratně do stavu $P_2=165,5\text{ kPa}$, kdy plyn byl stlačen vnějším tlakem $165,5\text{ kPa}$
 - vratně po úsečce spojující počáteční a konečný stav v p-V diagramu do konečného stavu $T_2=600\text{ K}$ a $P_2=400\text{ kPa}$

Vypočítejte konečný tlak, změnu vnitřní energie, entalpie, práci a vyměněné teplo pro jednotlivé varianty.

Molární tepelná kapacita za konstantního tlaku je $5/2R$. Systém může konat pouze objemovou práci.

- $p_2=165,5\text{ kPa}$ $V_1=60,2765\text{ l}$, W a Q NELZE určit, $\Delta U=7732\text{ J}$, $\Delta H=12890\text{ J}$
- $p_2=165,5\text{ kPa}$ $V_1=60,2765\text{ l}$, $W=0$ a $Q=U=7732\text{ J}$, $\Delta H=12890\text{ J}$
- $p_2=165,5\text{ kPa}$ $V_1=60,2765\text{ l}$, $W=0$ a $Q=U=7732\text{ J}$, $\Delta H=12890\text{ J}$
- $V_2=124,7\text{ l}$, $W=-5155\text{ J}$, $\Delta H=Q=12890\text{ J}$, $\Delta U=7732\text{ J}$
- $V_2=29,14\text{ l}$, $W=3505\text{ J}$, $\Delta U=0\text{ J}$, $\Delta H=0\text{ J}$, $Q=-W=-3505\text{ J}$
- $V_2=29,14\text{ l}$, $W=5154\text{ J}$, $\Delta U=0\text{ J}$, $\Delta H=0\text{ J}$, $Q=-W=-5154\text{ J}$
- $V_2=24,94\text{ l}$ $W=8480\text{ J}$, $U=7732\text{ J}$, $\Delta H=12890\text{ J}$ $Q=\Delta U-w=-748\text{ J}$

- Vypočítejte změnu entalpie a vnitřní energie při ohřátí 20 gramů kapalného ethanolu z teploty $283,15\text{ K}$ a tlaku $101,325\text{ kPa}$ do stavu nasycené páry při normálním bodu varu $78,3^\circ\text{C}$. Teplotní závislost hodnoty molární tepelné kapacity za konstantního tlaku u kapalného ethanolu má hodnotu $C_{pm}(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) = -36,7 + 0,500T$ a hodnota molární výparné entalpie při normálním bodu varu je $38,56\text{ kJ/mol}$. Předpokládejte ideální chování. Hustota kapalného ethanolu při teplotě 10°C je $0,789\text{ g/ml}$.
[$\Delta H = 20,387\text{ kJ}$; $\Delta U = 19,12\text{ kJ}$]

- Vypočítejte změnu entalpie a vnitřní energie při přechodu 3kg kapalně vody z teploty 2°C (tlak $101,325\text{ kPa}$) na páru při teplotě 450 K a tlaku 200 kPa . Hodnota výparné entalpie při teplotě $373,15\text{ K}$ a tlaku $101,325\text{ kPa}$ je $40,5\text{ kJ/mol}$. Tepelné kapacity za konstantního tlaku považujte za konstantní s hodnotami $70,6\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ u kapalně a $37,6\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ u plynně vody. Plynná voda se chová jako ideální plyn. Hustota kapalně vody je 1000 kg/m^3 při teplotě 2°C a $0,957\text{ g/ml}$ při teplotě 100°C . Jaká bude hodnota vyměněného tepla a práce? Závislost entalpie na tlaku a vnitřní energie na objemu u kapalně vody zanedbejte.

[$\Delta H = 8,38\text{ MJ}$; $\Delta U = 7,76\text{ MJ}$; teplo a práci nelze vypočítat, neboť není specifikována cesta]

- Vypočítejte změnu entalpie a vnitřní energie při přechodu 3kg kapalně vody z teploty 2°C (tlak $101,325\text{ kPa}$) na páru při teplotě 450 K a tlaku 200 kPa . Hodnota výparné entalpie při teplotě $373,15\text{ K}$ a tlaku $101,325\text{ kPa}$ je $40,5\text{ kJ/mol}$. Tepelné kapacity za konstantního tlaku považujte za konstantní s hodnotami $70,6\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ u kapalně a $37,6\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ u plynně vody. Plynná voda se chová jako ideální plyn. Hustota kapalně vody je 1000 kg/m^3 při teplotě 2°C a $0,957\text{ g/ml}$ při teplotě 100°C . Jaká bude hodnota vyměněného tepla a práce, jestliže nejdříve provedeme isobarický vratný ohřev kapalně vody na 100°C , pak vratně vypaření, v následném kroku isobarický vratný ohřev páry a nakonec isotermní vratné stlačení? Závislost entalpie na tlaku a vnitřní energie na objemu u kapalně vody zanedbejte.

[$\Delta H = 8,38\text{ MJ}$; $\Delta U = 7,76\text{ MJ}$; $Q = 7,96\text{ MJ}$; $W = -199\text{ kJ}$]

- Vypočítejte spotřebu elektrické energie v kWh na ohřátí 500 g vody z 20°C na 92°C ve varné konvici. Tlak je konstantní, má hodnotu 99 kPa . Předpokládejte konstantní tepelnou kapacitu vody $1\text{ cal}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ($4,184\text{ J} = 1\text{ cal}$). Předpokládejte 20 % ztráty tepla (80 % účinnost). Kolik toto ohřátí bude stát při ceně 3,50 Kč za 1 kWh el. energie a jak dlouho bude trvat, jestliže příkon konvice je 2 kW? Účinnost při přeměně elektrické energie na teplo předpokládejte 100 %.

[$188,3\text{ kJ}=0,052\text{ kWh}$; 0,18 Kč; 1,57 min]

6. Vypočítejte, kolik procent spotřebované elektrické energie bylo pohlceno vodou ve formě tepelné energie, jestliže 0.75 kg vody bylo ohřáno z teploty 21°C na 98°C ve varné konvici s příkonem 2,4 kW za 2min19s a na elektrickém plotýnkovém vařiči s příkonem 2 kW v hrnci s pokličkou za 9min30s (plotýnka vařiče byla na začátku při pokojové teplotě, vařič byl vypnut až při dosažení konečné teploty). Hodnota střední specifické tepelné kapacity za konstantního tlaku je 4,18 J/g·K..
[72,4 % u varné konvice a 21,2 % u vařiče]
7. Vypočítejte, jak vychlazený nápoj byste získali, pokud smícháte 100 g ledu o teplotě -10°C a 250 ml neslazeného čaje o teplotě 50°C. Specifická tepelná kapacita ledu je 2.1 kJ·kg⁻¹·K⁻¹, molární tepelná kapacita kapalné vody je 75,5 J·mol⁻¹·K⁻¹. Na roztátí 1 g ledu při teplotě 0°C je třeba 0,33 kJ·g⁻¹. Předpokládejte, že tepelná kapacita čaje je stejná jako tepelná kapacita čisté vody, že hustota kapaliny je 1 g/ml a že hustoty ani tepelné kapacity nezávisí na teplotě. Dále předpokládejte, že systém je izolován od okolí.
[11,8°C]
8. Vypočítejte teplo potřebné na ohřátí 3 mol propanu z teploty 420 K na teplotu 550 K, které probíhá: (a) v reaktoru s pohyblivým pístem, který zaručuje konstantní tlak 1 MPa, (b) v autoklávu o objemu 1 dm³. Při výpočtu předpokládejte platnost stavové rovnice ideálního plynu a použijte tepelnou kapacitu: $C_{pm}^0 \text{ (J·K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) = 17 + 0,15T - 30 \cdot 10^{-6} T^2$.
[a) 32234 J; b) 28991 J]
9. Vypočítejte práci vykonanou při nevratné expanzi 2 molů ideálního plynu z teploty 500 K a objemu 0,05 m³ na trojnásobek objemu a teplotu 300 K proti vnějšímu tlaku 20 kPa. Jaká je konečná hodnota tlaku?
[w=-2000 J; p₂=33,3 kPa]
10. Na jakou teplotu se ohřeje vzduch v Dieselově motoru za předpokladu, že komprese probíhá VRATNĚ adiabaticky. Předpokládejte, že kompresní poměr (poměr maximálního a minimálního objemu) je 8. Počáteční teplota vzduchu je 350 K, maximální objem je 500 cm³ a počáteční tlak je 101,3 kPa. Vypočítejte dále potřebnou kompresní práci a konečný tlak. Při výpočtu uvažujte ideální stavové chování a konstantní tepelnou kapacitu $C_{pm}^0 \text{ (vzduch)} = 29 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Nakonec vypočítejte změnu entalpie a vnitřní energie.
[T=807,3 K; ΔU=W=164,5 J; ΔH=230,8 J; P=1,87 MPa]
11. Na jakou teplotu se ohřeje vzduch v Dieselově motoru za předpokladu, že komprese probíhá NEVRATNĚ adiabaticky. Předpokládejte, že kompresní poměr (poměr maximálního a minimálního objemu) je 3 a konečný tlak plynu je roven tlaku působícímu na píst, který kompresi způsobuje. Počáteční teplota vzduchu je 350 K, maximální objem je 500 cm³ a počáteční tlak ve válci je 101,3 kPa. Vypočítejte rovněž potřebnou kompresní práci. Při výpočtu uvažujte ideální stavové chování a konstantní tepelnou kapacitu $C_{pm}^0 \text{ (vzduch)} = 29 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Nakonec vypočítejte změnu entalpie a vnitřní energie.
[T=1784 K – ve skutečnosti v motoru nedosažitelné, motor by se roztavil; p = 1549 kPa; W=ΔU=516 J; ΔH=724 J]
12. Vypočítejte změnu entalpie a vnitřní energie při vratném vypaření 2 kg látky A (M=56 g/mol) při teplotě 85°C a tlaku 101,325 kPa. Teplota 85°C je normálním bodem varu. Výparná entalpie v normálním bodě varu je 32,1 kJ/mol. Hustota kapalné fáze při dané teplotě je 0,8 g/mol. Lze určit vykonanou/přijatou práci a teplo? Pokud ano, vypočítejte i je.
[změna entalpie = 1,146 MJ, změna vnitřní energie=1,04 MJ; Pozn. Na výpočtu lze vidět, že součin pV pro kapalnou fázi lze skutečně zanedbat oproti součinu pV u parní fáze; Q=1,146 MJ = ΔH (tlak je konstantní); w= -106 kJ]
13. Jakou práci vykoná parní stroj s pístem, jestliže v něm vypaříme vratně při normálním bodě varu 2 moly kapalné látky A. Teplota normálního bodu varu má hodnotu 400 K.. Tlak i teplota jsou konstantní. Molární objem kapalné fáze je 100 ml/mol. Jaké teplo bylo potřeba dodat, jaká je změna vnitřní energie? Jaká je

změna enthalpie při tomto ději? Hodnota molární výparné enthalpie v normálním bodě varu má hodnotu 35 kJ/mol.

[$w = -6,63$ kJ; teplo se rovná 70 kJ a je to zároveň změna enthalpie; změna vnitřní energie je 63,37 kJ; Pozn. změny enthalpie a vnitřní energie jsou nenulové, třebaže se jedná o isotermní a isobarický děj, protože je tam fázová přeměna]

14. Jakou práci vykoná stroj s pístem, jestliže v něm proběhne isotermní vratná expanze 2 molů ideálního plynu. Teplota je 450 K. Počáteční tlak je 550 kPa, konečný tlak 200 kPa. Jaké bude při tomto ději vyměněné teplo, změna vnitřní energie a změna enthalpie a hodnota konečného objemu? Jaká práce a teplo bude potřeba na opětovné stlačení na počáteční tlak 550 kPa a stejný počáteční objem, pokud bude provedeno nevratně vnějším tlakem 550 kPa? Jaké budou změny enthalpie a vnitřní energie při tomto druhém ději? Bude konečná teplota na konci tohoto druhého děje stejná jako teplota na začátku? A konečně, pokud provedeme následně nevratnou expanzi proti vnějšímu tlaku 200 kPa až do vyrovnání tlaků na objem stejný jako při první expanzi, jaká bude vykonaná práce, vyměněné teplo, změna enthalpie a vnitřní energie a konečná teplota při tomto třetím ději? Hodnota molární tepelné kapacity za konstantního tlaku je $5/2R$.

[Teplota je na konci všech tří dějů stejná 450 K (obecně ale nevratná expanze či stlačení nemusí být isotermní !!!! – viz např. př. 9 nebo 15); Změna vnitřní energie a enthalpie je při všech třech dějích nulová; $w_1 = -7569$ J = $-Q_1$; $w_2 = 13095$ J = $-Q_2$; $w_3 = -4761$ J = $-Q_3$]

15. Jakou práci vykoná stroj s pístem, jestliže v něm proběhne nevratná expanze 2 molů ideálního plynu. Počáteční teplota je 450 K. Počáteční tlak v systému je 1550 kPa, konečný tlak 500 kPa. Expanze probíhá proti vnějšímu tlaku 100 kPa na pětinašobek původního objemu. Jaké bude při tomto ději vyměněné teplo, změna vnitřní energie a změna enthalpie a hodnota konečné teploty? Hodnota molární tepelné kapacity za konstantního tlaku je $5/2R$.

[konečná teplota je 726 K; Změna vnitřní energie je 6884 J; změna enthalpie je 11473 J; $w = -1931$ J; $Q = 8815$ J]

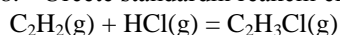
16. Při nevratné adiabatické expanzi ideálního plynu systém vykonal práci 25 J. Počáteční teplota byla 580 K. Hodnota molární tepelné kapacity za konstantního tlaku je $5/2R$. Vypočítejte konečnou teplotu. Hodnota počátečního tlaku byla 1 MPa, počáteční objem 80 ml. Hodnota kompresního poměru je 2. Jaká je hodnota změny vnitřní energie a enthalpie? Jaká je hodnota vnějšího tlaku, proti kterému běží expanze? Kolik molů plynu v systému je, jaký je konečný tlak uvnitř systému?

[konečná teplota je 459,2 K; Změna vnitřní energie je -25 J; změna enthalpie je -41,7 J; konečný tlak 395,8 kPa; vnější tlak je 312,5 kPa; 0,01659 mol]

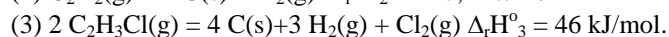
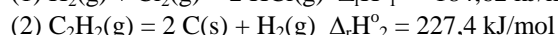
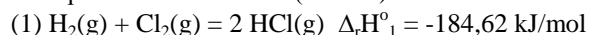
17. Při vratné adiabatické expanzi 0,01659 molu ideálního plynu systém vykonal práci 25 J. Počáteční teplota byla 580 K, počáteční tlak 1000 MPa. Hodnota molární tepelné kapacity za konstantního tlaku je $5/2R$. Vypočítejte konečnou teplotu. Jaká je hodnota změny vnitřní energie a enthalpie? Jaké jsou hodnoty počátečního objemu, konečného tlaku a kompresního poměru?

[konečná teplota je 459,2 K; Změna vnitřní energie je -25 J; změna enthalpie je -41,7 J; konečný tlak 557,7 kPa; kompresní poměr je 1,42]

18. Určete standardní reakční entalpii a standardní reakční vnitřní energii u reakce ($t = 25^\circ\text{C}$)



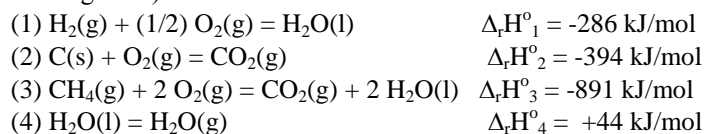
K dispozici máte tato data ($t = 25^\circ\text{C}$):



Předpokládejte ideální chování. Příspěvek kondenzovaných fází k součinům pV v porovnání s plyným skupenstvím je zanedbatelný.

[Reakční entalpie 296,7 kJ/mol; reakční vnitřní energie 299,2 kJ/mol]

19. Z reakčních standardních entalpií dále uvedených reakcí určete standardní slučovací a spalné entalpie všech látek přítomných v reakcích (údaje platí pro 25°C a jsou zaokrouhleny; uhlík je ve všech případech ve formě grafitu):



Pozn. Nejstabilnější fázi vody za daných podmínek je voda kapalná.

[ŘEŠENÍ:

| | H ₂ (g) | O ₂ (g) | H ₂ O (l) | H ₂ O (g) | C (s) | CO ₂ (g) | CH ₄ (g) |
|---|--------------------|--------------------|----------------------|----------------------|-------|---------------------|---------------------|
| $\Delta_{sl} H^\circ$ kJ.mol ⁻¹ | 0 | 0 | -286 | -242 | 0 | -394 | -75 |
| $\Delta_{sp} H^\circ$ kJ.mol ⁻¹ | -286 | 0 | 0 | -44 | -394 | 0 | -891 |

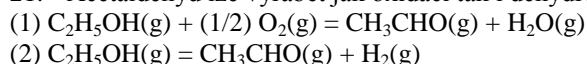
]

20. Výhřevnost methanu je 802 kJ/mol. Při přípravě šálku čaje bylo zjištěno, že na ohřátí 0,3 dm³ vody na plynovém sporáku se spotřebuje 7 dm³ (teplota 22°C, tlak 100 kPa) zemního plynu (předpokládejte, že se jedná o čistý methan). Na začátku měla voda teplotu 14 a na konci 99°C. Určete ztráty tepla do okolí při tomto ohřevu. Tepelná kapacita vody je 4,18 J g⁻¹K⁻¹ a její hustota je 1 g cm³. Vše probíhá za konstantního tlaku.

Pozn. U spalování methanu se pro jednoduchost předpokládá, že uvolněné teplo se rovná změně standardní reakční entalpie spalování methanu při teplotě 25°C.

[n_{CH₄} = 0,2853 mol , Q_{skut} = 228,8 kJ, Q_{teor} = 106,6 kJ: Ztráty 53,4%]

21. Acetaldehyd lze vyrábět jak oxidací tak i dehydrogenací ethanolu podle rovnic



Prvá reakce je exotermní, druhá endotermní. Vypočtete, jaké látkové množství kyslíku je nutno přidat k 1 mol výchozího ethanolu, aby úhrnné reakční teplo při 25°C a konstantním tlaku bylo nulové.

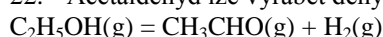
Data: Standardní slučovací entalpie složek v plynném stavu při 25°C(kJ/mol):

C₂H₅OH: -234,80; CH₃CHO: -165,31; H₂O: -241,81.

Pozn. Při výpočtu předpokládejte, že reakce probíhají kvantitativně.

[n_{O₂} = 0,144 mol]

22. Acetaldehyd lze vyrábět dehydrogenací ethanolu podle rovnice



Jedná se o reakci endotermní. Vypočtete, kolik zemního plynu (předpokládejte, že se jedná o čistý methan a že při spalování vzniká plynná voda) musíte spálit na 1 kg ethanolu, aby reakce probíhala za konstantní teploty 25°C. Reakce probíhá za konstantního tlaku.

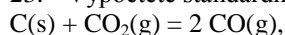
Data: Standardní slučovací entalpie složek v plynném a kapalném stavu při 25°C(kJ/mol):

C₂H₅OH: -234,80(g); CH₃CHO(g): -165,31; H₂O (l): -286; H₂O(g): -241,81; CH₄(g): -75; CO₂(g): -394; .

Pozn. U spalování methanu se pro jednoduchost předpokládá, že uvolněné teplo se rovná změně standardní reakční entalpie spalování methanu při teplotě 25°C a že spalování je dokonalé.

[n = 1,88 mol]

23. Vypočtete standardní reakční entalpii reakce

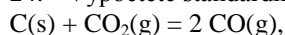


která proběhla při teplotě 298,15 K a konstantním tlaku 101.325 kPa. Při výpočtu předpokládejte, že molární tepelné kapacity nezávisí na teplotě. Potřebné údaje jsou uvedeny v tabulce.

| Látka | $\Delta_{sl} H^\circ (298.15 \text{ K})$ kJ.mol ⁻¹ | C_{pm}° J.mol ⁻¹ K ⁻¹ |
|---------------------|--|---|
| CO ₂ (g) | -393,8 | 44,5 |
| CO(g) | -110,6 | 29,8 |
| C(s) | | 21 |

[$\Delta_r H^\circ(298,15 \text{ K}) = 172,6 \text{ kJ mol}^{-1}$]

24. Vypočtete standardní reakční entalpii reakce

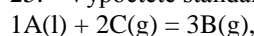


která proběhla při teplotě 798,15 K a konstantním tlaku 101.325 kPa. Jaká je hodnota standardního reakčního tepla pro tuto reakci za stejné teploty, ale při konstantním objemu? Při výpočtu předpokládejte, že molární tepelné kapacity nezávisí na teplotě. Potřebné údaje jsou uvedeny v tabulce. Příspěvek kondenzovaných fází k součinům pV v porovnání s plynným skupenstvím je zanedbatelný.

| Látka | $\Delta_{st}H^\circ (298.15 \text{ K})$ kJ.mol^{-1} | C_{pm}° $\text{J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ |
|---------------------|---|--|
| CO ₂ (g) | -393,8 | 44,5 |
| CO(g) | -110,6 | 29,8 |
| C(s) | | 21 |

$$[\Delta_r H^\circ(798,15 \text{ K}) = 169,7 \text{ kJ mol}^{-1}; \text{reakční teplo za konstantního objemu} = \Delta_r U^\circ(798,15 \text{ K}) = 163,0 \text{ kJ mol}^{-1}]$$

25. Vypočtete standardní reakční entalpii reakce



která proběhla při teplotě 598,15 K a konstantním tlaku 101.325 kPa. Hodnota molární výparné entalpie látky C při teplotě 25°C má hodnotu 35kJ/mol. Termochemická data jsou uvedena v následující tabulce:

| Látka | $\Delta_{st}H^\circ (298.15 \text{ K})$ kJ.mol^{-1} | C_{pm}° $\text{J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ |
|-------|---|--|
| A (l) | 80 | 95 |
| C(g) | | 110,0 |
| C(l) | -110 | 190 |
| B (g) | 220 | 28,0 |

$$[\Delta_r H^\circ(598,15 \text{ K}) = 660,7 \text{ kJ mol}^{-1}]$$

26. Vypočtete teplo, které se uvolní při hydrogenaci 1 mol benzenu na cyklohexan probíhající v plynné fázi v autoklávu při teplotě 600 K. Vypočtete rovněž konečný tlak, byl-li počáteční tlak v autoklávu 1 MPa. Reakce proběhla úplně (předpokládejte platnost stavové rovnice id. plynu). Příspěvek kondenzovaných fází k součinům pV v porovnání s plynným skupenstvím je zanedbatelný. Potřebná data jsou uvedena v tabulce:

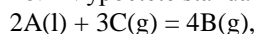
| Látka | $\Delta_{st}H^\circ (298.15 \text{ K})$ kJ.mol^{-1} | C_{pm}° $\text{J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ |
|--------------------|---|--|
| benzen (g) | 82,8 | 94,7 |
| cyklohexan (g) | -123,3 | 110,0 |
| H ₂ (g) | 0 | 28,0 |

$$[\Delta_r H^\circ = -226,8 \text{ kJ}, \Delta_r U^\circ = Q = -211,9 \text{ kJ}]$$

27. Stejně znění jako 26 pouze s rozdílem, že reakce proběhne ze 75 %.

$$[\Delta_r H = -170,1 \text{ kJ}, \Delta_r U^\circ = Q = -158,9 \text{ kJ}]$$

28. Vypočtete standardní reakční teplo reakce

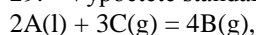


která proběhla při teplotě 598,15 K a konstantním tlaku 101.325 kPa. Hodnota molární výparné entalpie látky C při teplotě 25°C má hodnotu 35kJ/mol. Spalné entalpie a tepelné kapacity jsou uvedeny v následující tabulce:

| Látka | $\Delta_{sp}H^\circ (298.15 \text{ K})$ kJ.mol^{-1} | C_{pm}° $\text{J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ |
|-------|---|--|
| A (l) | -180 | 95 |
| C(g) | | 110,0 |
| C(l) | -50 | 190 |
| B (g) | -330 | 28,0 |

$$[\Delta_r H = Q = 582,6 \text{ kJ/mol}]$$

29. Vypočítejte standardní reakční teplo reakce



která proběhla při teplotě 598,15 K a konstantním objemu. Hodnota molární výparné entalpie látky C při teplotě 25°C má hodnotu 35 kJ/mol. Plynná fáze se chová ideálně. Příspěvek kondenzovaných fází k součinům pV v porovnání s plynným skupenstvím je zanedbatelný. Spalné entalpie a tepelné kapacity jsou uvedeny v následující tabulce:

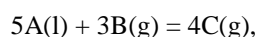
| Látka | $\Delta_{sp} H^{\circ} (298.15 \text{ K})$ kJ.mol^{-1} | C_{pm}° $\text{J.mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ |
|-------|--|---|
| A (l) | -180 | 95 |
| C(g) | | 110,0 |
| C(l) | -50 | 190 |
| B (g) | -330 | 28,0 |

[$\Delta_r U = Q = 577,6 \text{ kJ/mol}$; lze zanedbat příspěvek kondenzované fáze k ΔpV]

30. Stejně znění jako př. 29, reakce proběhne pouze z 60 %.

[$\Delta_r U = Q = 346,6 \text{ kJ}$; lze zanedbat příspěvek kondenzované fáze k ΔpV]

31. Jaká je při teplotě 298,15 K hodnota standardní molární slučovací entalpie látky B účastnící se reakce



jestliže standardní reakční teplo této reakce za konstantního tlaku má hodnotu 500 kJ/mol? Potřebná data jsou v tabulce (standardní slučovací entalpie, molární tepelná kapacita za konstantní teploty a molární výparná entalpie):

| Látka | $\Delta_{sl} H^{\circ} (298.15 \text{ K})$ kJ.mol^{-1} | C_{pm}° $\text{J.mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ | $\Delta_{vyp} H_m^{\circ} (298.15 \text{ K})$ kJ.mol^{-1} |
|--------------|--|---|---|
| A (g) | 82.8 | 94,7 | - |
| A (l) | - | 120 | 30 |
| B (g) | - | 110,0 | - |
| C (g) | 210 | 28,0 | - |

[25,33 kJ.mol⁻¹]

Nadstavbové příklady pro zájemce

1. Vypočítejte teplo, které se uvolní při hydrogenaci 1 mol benzenu na cyklohexan probíhající v plynné fázi v autoklávu. Počáteční teplota výchozích látek je 298,15 K, konečná teplota je 600 K. Vypočítejte rovněž konečný tlak, byl-li počáteční tlak v autoklávu 1 MPa. Při reakci bylo použito dvojnásobného množství vodíku a reakce proběhla úplně (předpokládejte platnost stavové rovnice id. plynu). Potřebná data jsou uvedena v tabulce:

| Látka | $\Delta_{sl} H^{\circ} (298.15 \text{ K})$ kJ.mol^{-1} | C_{pm}° $\text{J.mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ |
|--------------------------|--|---|
| benzen (g) | 82.8 | 94,7 |
| cyklohexan (g) | -123,3 | 110,0 |
| H₂ (g) | 0 | 28,0 |

[$\Delta_r H^{\circ} = -147,5 \text{ kJ}$, $\Delta_r U^{\circ} = Q = -144,9 \text{ kJ}$]

2. Stejně znění jako 2 pouze s rozdílem, že reakce proběhne ze 75 %.

$$[\Delta_r H = -90,8 \text{ kJ}, \Delta_r U^o = Q = -84,5 \text{ kJ}]$$

3. Vypočítejte, kolik tepla musíte odvést z nádrže, kde se hasí 100 kg vápna v pětinasobném přebytku vody (vzhledem ke stechiometrii), aby konečná teplota obsahu nádrže byla 50°C. Voda a vápno mají na začátku teplotu 25°C. Hasení vápna probíhá za konstantního tlaku 101,325 kPa. Standardní slučovací CaO(s) , $\text{H}_2\text{O(l)}$ a $\text{Ca(OH)}_2 \text{ (s)}$ entalpie při teplotě 25°C jsou (v uvedeném pořadí) -635,09 kJ/mol, -285,84 kJ/mol a -986,09 kJ/mol. Tepelné kapacity za konstantního tlaku předpokládejte nezávislé na teplotě a rovny 41,6 J/(molK) pro CaO , 75 J/(molK) pro vodu a 87,5 J/(molK) pro hydroxid vápenatý. Molární hmotnost vápníku je 40,08 /mol.
[99 MJ tepla]

4. 0,5 m³ methanu (měřeno při 290 K a tlaku 120 kPa) reaguje s vodní parou při teplotě 298 K podle rovnice
 $\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + 4 \text{H}_2(\text{g})$.

Zjistěte, jaké množství tepla se tímto pochodem uvolní (nebo spotřebuje) na základě následujících termochemických dat při 100%ním průběhu, stechiometrickém nástřiku a za předpokladu ideálního chování, jestliže vše probíhá a) při konstantním tlaku 150 kPa nebo b) při konstantním objemu.

| Látka | $\Delta_{\text{sl}} H^o (298.15 \text{ K})$ kJ.mol ⁻¹ | C_{pm}^o J.mol ⁻¹ K ⁻¹ |
|-------------------|---|--|
| methan (g) | -74,8 | 55,6 |
| voda (l) | -285,8 | 76 |
| voda (g) | | 37,6 |
| oxid uhličitý (g) | -393,5 | 46,4 |
| vodík (g) | | 29,4 |

Výparná entalpie kapalně vody má při teplotě 298.15 K hodnotu 44 kJ.mol⁻¹.

[spotřeba a) 4109 kJ, b) 3985 kJ]

5. 0,5 m³ methanu (měřeno při 290 K a tlaku 120 kPa) reaguje s vodní parou při zvýšené teplotě 500 K podle rovnice
 $\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + 4 \text{H}_2(\text{g})$.

Zjistěte, jaké množství tepla se tímto pochodem uvolní (nebo spotřebuje) na základě následujících termochemických dat při 100%ním průběhu, stechiometrickém nástřiku a za předpokladu ideálního chování, jestliže vše probíhá a) při konstantním tlaku 150 kPa nebo b) při konstantním objemu.

| Látka | $\Delta_{\text{sl}} H^o (298.15 \text{ K})$ kJ.mol ⁻¹ | C_{pm}^o J.mol ⁻¹ K ⁻¹ |
|-------------------|---|--|
| methan (g) | -74,8 | 55,6 |
| voda (l) | -285,8 | 76 |
| voda (g) | | 37,6 |
| oxid uhličitý (g) | -393,5 | 46,4 |
| vodík (g) | | 29,4 |

Výparná entalpie kapalně vody má při teplotě 298.15 K hodnotu 44 kJ.mol⁻¹.

[spotřeba a) 4275 kJ, b) 4068 kJ]

6. Určete adiabatickou teplotu při spalování CO za konstantního tlaku:

a) teoretickým množstvím vzduchu (20 mol.% O₂ a 80 mol.% N₂); látky vstupují do reakce při teplotě 25°C

b) vzduchem (20 mol.% O₂ a 80 mol.% N₂), který je použit v 50% přebytku; látky vstupují do reakce při teplotě 25°C,

c) vzduchem (20 mol.% O₂ a 80 mol.% N₂), který je předehřát na teplotu 600 K a je použit v 50% přebytku; vstupní teplota CO je 25°C,

d) kyslíkem, který je použit v 50% přebytku; vstupní teplota CO a kyslíku do reakce je 25°C.

Při výpočtu použijte následujících dat

e) jako d), ale do okolí se odvede teplo 250 kJ na 1 mol zreagovaného CO

| <i>Látka</i> | $\Delta_{sl}H^o (298.15\text{ K})$ kJ.mol^{-1} | C_{pm}^o $\text{J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ |
|--------------------------|--|--|
| CO (g) | -110,53 | $28+4,1\cdot 10^{-3}T$ |
| CO ₂ (g) | -393,514 | $25,9+43,5\cdot 10^{-3}T$ |
| O₂ (g) | 0 | $36,16+0,845\cdot 10^{-3}T$ |
| N₂ (g) | 0 | $28,2+4,3\cdot 10^{-3}T$ |

[$\Delta_r H^o (298.15\text{ K}) = -282,984\text{ kJ/mol}$,

- a) $\text{CO} + 0,5\text{ O}_2 + 2\text{ N}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{ N}_2$, $T = 2213\text{K}$,
- b) $\text{CO} + 0,75\text{ O}_2 + 3\text{ N}_2 = \text{CO}_2 + 0,25\text{ O}_2 + 3\text{ N}_2$, $T = 1863,8\text{K}$,
- c) $\text{CO} + 0,75\text{ O}_2 + 3\text{ N}_2 = \text{CO}_2 + 0,25\text{ O}_2 + 3\text{ N}_2$, $T = 2019\text{K}$,
- d) $\text{CO} + 0,75\text{ O}_2 = \text{CO}_2 + 0,25\text{ O}_2$, $T = 2960\text{K}$,
- e) $\text{CO} + 0,75\text{ O}_2 = \text{CO}_2 + 0,25\text{ O}_2$, $T = 840\text{K}$]

6. cvičení

- Téma: – II. a III. věta termodynamická
 – a spojené formulace I. a II. věty termodynamické
 – Carnotův tepelný stroj (motor, tepelné čerpadlo, lednička)
 – entropie
 – Gibbsova energie, Helmholtzova energie

K čemu je to dobré:

- nástroj k řešení problémů souvisejících se spalovacími motory, tepelnými čerpadly a ledničkami
- entropie je jedno z kritérií rozhodujících o termodynamické rovnováze systému
- entropie určuje míru neuspořádanosti systému
- Gibbsova energie je kritérium rovnováhy v systému za konstantního tlaku a teploty a uplatňuje se proto ve významné míře při řešení problémů u dějů probíhajících za konstantního tlaku a teploty, což je častý případ
- Znalost látky probírané v této kapitole bude velmi důležitá při počítání aplikovaných příkladů z chemických a fázových rovnováh (např. při zodpovězení otázky, z kolika procent proběhne reakce, jaké je složení destilátu a destilačního zbytku, kolik látky se rozpustí v rozpouštědle apod).

Trocha teorie:

- II. věta termodynamická je axiom
- $dS \geq \frac{dQ}{T}$; rovnost platí pro vratný děj, nerovnost pro nevratný děj
- účinnost tepelného stroje: $\eta = \frac{\text{vykonaná práce}}{\text{přijaté teplo}} = -\frac{W}{Q_A} = \frac{T_A - T_B}{T_A}$
- hospodárnost chladicího stroje

$$\beta = \frac{\text{Odebrané teplo chladnému zásobníku}}{\text{vynaložená práce}} = \frac{Q_B}{W} = \frac{T_B}{T_A - T_B}$$
- účinnost jakéhokoliv tepelného stroje nemůže být vyšší, než odpovídá účinnosti Carnotova cyklu (axiom)
- Gibbsova energie: $G = H - TS$
- Helmholtzova energie: $F = U - TS$
- Entropie jako funkce tlaku a teploty: $dS = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp$
- Entropie jako funkce objemu a teploty: $dS = \frac{C_v}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dV$
 $dU = TdS - pdV$
 $dH = TdS + Vdp$
- $dF = -SdT - pdV$; odtud lze snadno odvodit závislost entropie na objemu a tlaku
 $dG = -SdT + Vdp$
- ideální směšovací entropie: $\Delta S^M = -R \sum_i n_i \ln x_i$

- ideální směšovací Gibbsova energie: $\Delta G^M = RT \sum_i n_i \ln x_i$

Příklady:

1. Určete změnu entropie při vratné adiabatické expanzi jednoho molu ideálního plynu ze stavu $T_1 = 300 \text{ K}$, $p_1 = 200 \text{ kPa}$ na teplotu $T_2 = 250 \text{ K}$. Poissonova konstanta má hodnotu $\kappa = 1,4$.
[$\Delta S_m = 0$ - jedná se o vratný adiabatický děj, tedy o děj izoentropický]
2. Vypočítejte změnu entropie, která doprovází zahřátí 2 molů $\text{H}_2\text{S(g)}$ z teploty 50°C na teplotu 100°C za konstantního objemu (počáteční tlak je $p = 101,32 \text{ kPa}$) a následující izotermní expanzi do stavu, kterému odpovídá tlak $101,32 \text{ kPa}$. U sirovodíku předpokládejte, že se chová jako ideální plyn. Data: $C_{pm}^0 = 30 + 13,8 \cdot 10^{-3} T \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$.
[10,01 J/K]
3. Jeden mol ideálního plynu expandoval izotermně z tlaku $p_1 = 1 \text{ MPa}$ na tlak $0,1 \text{ MPa}$ při teplotě $T = 300 \text{ K}$. Vypočítejte teplo, práci a změnu entropie při tomto ději za předpokladu, že proběhl: a) vratně, b) nevratně proti vnějšímu tlaku $0,1 \text{ MPa}$.
[a) $\Delta S = 19,14 \text{ J/K}$; $Q = 5,74 \text{ kJ}$; $w = -5,74 \text{ kJ}$; b) $\Delta S = 19,14 \text{ J/K}$; $Q = 2,24 \text{ kJ}$; $w = -2,24 \text{ kJ}$]
4. 3 moly ideálního plynu ($C_{vm}^0 = 25,10 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) expandovaly adiabaticky z 340 K a 500 kPa na dvojnásobek původního objemu. Vypočítejte konečnou teplotu, vykonanou práci a ΔU , ΔH , ΔS pro: a) vratnou expanzi, b) nevratnou expanzi proti stálému tlaku 100 kPa (neplatí automaticky, že konečný tlak je 100 kPa).
[a) $T = 270,3 \text{ K}$; $\Delta U = w = -5256 \text{ J}$; $\Delta H = -6995 \text{ J}$; $\Delta S = 0 \text{ J/K}$; b) $T = 317,5 \text{ K}$; $\Delta U = w = -1696 \text{ J}$; $\Delta H = -2258 \text{ J}$; $\Delta S = 12,13 \text{ J/K}$]
5. Vypočítejte změnu entropie při přechodu 5 molů ideálního plynu z teploty 200 K a tlaku 300 kPa do stavu 400 K a tlaku 1 MPa . Molární tepelná kapacita za konstantního objemu má hodnotu 22 J/molK .
[55 J/K]
6. Vypočítejte změnu entropie při přechodu 5 molů ideálního plynu z teploty 200 K a objemu 4 dm^3 do stavu 400 K a objemu 1 dm^3 . Molární tepelná kapacita za konstantního objemu má hodnotu 22 J/molK .
[18,6 J/K]
7. Vypočítejte změnu entropie při přechodu 5 molů ideálního plynu z teploty 200 K a tlaku 2 MPa do stavu 400 K a objemu 1 dm^3 . Molární tepelná kapacita za konstantního objemu má hodnotu 22 J/molK .
[17 J/K]
8. Entropie kapalné vody při 25°C je za normálního tlaku $69,91 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$. Pomocí následujících dat vypočítejte molární entropii:
a) $\text{H}_2\text{O(s)}$ při teplotě -50°C ,
b) vodní páry při teplotě 150°C a tlaku $101,32 \text{ kPa}$,
c) nasycené vodní páry při teplotě 120°C .
Data: $C_{pm}(\text{H}_2\text{O}) / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1})$: (l) = 75,30, (s) = 37,84, (g) = 34,34; $\Delta_{\text{tání}} H(273,15 \text{ K}) = 6010 \text{ J/mol}$, $\Delta_{\text{vyp}} H(373,15 \text{ K}) = 40650 \text{ J/mol}$, tlak nasycených par při 120°C je $197,3 \text{ kPa}$. U vodní páry předpokládejte platnost stavové rovnice ideálního plynu.
[(a) $S_m = 33,66 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$, (b) $S_m = 200,1 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$, (c) $S_m = 192,0 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$]
9. Vypočítejte molární entropii systému, který obsahuje 0,2 mol kyslíku a 0,8 mol dusíku při teplotě 25°C a při tlacích: a) $101,32 \text{ kPa}$, b) 200 kPa . Absolutní entropie čistých látek při 25°C a tlaku $101,325 \text{ kPa}$ jsou:
 $S_{\text{O}_2} = 205,029 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$, $S_{\text{N}_2} = 191,481 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$. Předpokládejte ideální chování.
[(a) $S_m^0 = 198,4 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$, (b) $S_m^0 = 192,7 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$]

10. Vypočítejte změnu entropie, která doprovází "smísení" jednoho molu vody o teplotě $t = 50^\circ\text{C}$ s dále uvedeným látkovým množstvím vody v kapalném, tuhém či plynném stavu:

| | | |
|---|--|--|
| 1) 5 mol H_2O (l) $t = 20^\circ\text{C}$ | 4) 1 mol H_2O (s) $t = 0^\circ\text{C}$ | 7) 20 mol H_2O (s) $t = -20^\circ\text{C}$ |
| 2) 5 mol H_2O (l) $t = 0^\circ\text{C}$ | 5) 2 mol H_2O (s) $t = -20^\circ\text{C}$ | 8) 0,01 mol H_2O (g) $t = 150^\circ\text{C}$ |
| 3) 0,5 mol H_2O (s) $t = 0^\circ\text{C}$ | 6) 10 mol H_2O (s) $t = -20^\circ\text{C}$ | 9) 0,1 mol H_2O (g) $t = 150^\circ\text{C}$ |

Ve všech případech uvažujte konstantní standardní tlak 101,325 kPa. Data: $\Delta_{\text{vyp}}H(373,15\text{K}) = 41 \text{ kJ/mol}$, $\Delta_{\text{tání}}H(273,15\text{K}) = 6 \text{ kJ/mol}$, tepelné kapacity ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$): H_2O (s) = 38, H_2O (l) = 75, H_2O (g) = 42.

- [1) [$t=25^\circ\text{C}$], $\Delta S = 0,30 \text{ J/K}$,
 2) [$t=8,33^\circ\text{C}$], $\Delta S = 0,92 \text{ J/K}$,
 3) [$t=7,98^\circ\text{C}$], $\Delta S = 1,08 \text{ J/K}$,
 4) [$t=0^\circ\text{C}$, 0,625 mol roztaje,] $\Delta S = 1,12 \text{ J/K}$,
 5) [$t=0^\circ\text{C}$, roztaje 0,3716 mol] , $\Delta S = 1,34 \text{ J/K}$,
 6) [$t=0^\circ\text{C}$, ztuhne 0,6417 mol] , $\Delta S = 2,19 \text{ J/K}$,
 7) [$t=-6,83^\circ\text{C}$], $\Delta S = 3,01 \text{ J/K}$,
 8) [$t=56,19^\circ\text{C}$], $\Delta S = 0,18 \text{ J/K}$,
 9) [$t=100^\circ\text{C}$, $n(\text{g}) = 0,01366 \text{ mol}$, $n(\text{l}) = 1,08634 \text{ mol}$] , $\Delta S = 0,775 \text{ J/K}$.

11. Pět molů oxidu uhelnatého bylo z počátečního stavu 250°C a 101,32 kPa zahříváno izobaricky vratně až objem systému dosáhl trojnásobku původního objemu. Vypočítejte ΔU , ΔH , Q , W , ΔS , ΔG , ΔF tohoto pochodu. Oxid uhelnatý se chová jako ideální plyn. $C_{\text{pm}}^\circ = 29 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$, $S_{\text{m}}^\circ(t = 250^\circ\text{C} , p = 101,32 \text{ kPa}) = 250 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$.
 [($V_1 = 214,6 \text{ dm}^3$, $T_2 = 1569,45 \text{ K}$)]; $\Delta U = 108,2 \text{ kJ}$, $\Delta H = Q = 151,71 \text{ kJ}$, $W = -43,49 \text{ kJ}$, $\Delta S = 159,3 \text{ J/K}$; $\Delta G = -1406 \text{ kJ}$, $\Delta F = -1450 \text{ kJ}$

12. Jeden mol ideálního plynu expandoval vratně z tlaku 1000 kPa na tlak 100 kPa při konstantní teplotě 300 K. Určete příslušnou změnu Helmholtzovy a Gibbsovy energie.
 [$\Delta G = -5743 \text{ J}$, $\Delta F = -5743 \text{ J}$]

13. Jeden mol ideálního plynu expandoval izotermně při 25°C z tlaku 0,1 MPa na tlak 0,01 MPa. Určete změnu Gibbsovy a Helmholtzovy energie plynu při: a) vratné, b) nevratné expanzi.
 [$\Delta G = -5708 \text{ J}$, $\Delta F = -5708 \text{ J}$ v obou variantách]

14. Vypočítejte změnu Gibbsovy energie a Helmholtzovy energie spojenou se stlačením 2 molů plynu z tlaku 100 kPa a teploty 0°C na tlak 300 kPa a teplotu 80°C . Předpokládejte platnost stavové rovnice ideálního plynu. Molární entropie při počátečních podmínkách má hodnotu $120 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$, hodnota specifické tepelné kapacity za konstantního tlaku má hodnotu $2 \text{ J/(g}\cdot\text{K)}$, molární hmotnost plynu je 20 g/mol .
 [$\Delta G = -13605 \text{ J}$, $\Delta F = -14935 \text{ J}$]

15. Vypočítejte změnu entropie, Gibbsovy a Helmholtzovy energie při smíchání 5 molů plynu A_2 s 10 moly plynu B. Počáteční teplota A_2 je 350 K a počáteční tlak 120 kPa . Počáteční teplota plynu B je 350 K , tlak 250 kPa . Konečná teplota směsi po smíchání je 350 K a tlak 200 kPa . Vše probíhá v plynné fázi, plyny spolu nereagují a chovají se ideálně. Molární tepelné kapacity za konstantního tlaku jsou $35 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$ u A_2 a $30 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$ u plynu B.
 [$\Delta S = 76,7 \text{ J/K}$, $\Delta G = -26844 \text{ J}$, $\Delta F = -26844 \text{ J}$]

16. Nádoba o celkovém objemu 7 dm^3 je rozdělena plynotěsnou tuhou přepážkou na dvě části. První část má objem 2 dm^3 a je v ní při teplotě 350 K umístěno 5 molů plynu A_2 . V druhé části je při stejné teplotě 10 molů plynu B. Vypočítejte změnu entropie, Gibbsovy a Helmholtzovy energie po odstranění přepážky. Konečná teplota směsi po smíchání je 350 K . Vše probíhá v plynné fázi, plyny spolu nereagují a chovají se ideálně. Molární tepelné kapacity za konstantního tlaku jsou $35 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$ u A_2 a $30 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$ u plynu B. Jaký je konečný tlak?
 [$\Delta S = 80,05 \text{ J/K}$, $\Delta G = -28018 \text{ J}$, $\Delta F = -28018 \text{ J}$; konečný tlak = $6,236 \text{ MPa}$]

17. Vypočítejte změnu Gibbsovy energie při rovnovážném přechodu 2 molů kapalné vody do páry při teplotě 373,15 K a tlaku 101,325 kPa.
[$\Delta G = 0 \text{ J}$]
18. (Nadstavba) Vypočítejte změnu Gibbsovy energie pro děj $\text{H}_2\text{O}(\text{l}, -10^\circ\text{C}) = \text{H}_2\text{O}(\text{s}, -10^\circ\text{C})$, jestliže molární entalpie tání vody při 0°C je 6008 J/mol. Tepelné kapacity ledu a kapalné vody jsou 37,7 a 75,2 $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Tlak je konstantní 101,325 kPa.
[$\Delta G = -213 \text{ J/mol}$]
19. Vypočítejte změnu Gibbsovy energie při stlačení pěti molů kapalné čisté látky z tlaku 100 kPa na tlak 30 MPa. Molární hmotnost je 110 g/mol, hustota kapaliny 950 kg/m^3 . Předpokládejte, že molární objem kapaliny nezávisí na tlaku. Teplota je konstantní.
[$\Delta G = 17310 \text{ J}$]
20. Vypočítejte změnu entropie, Gibbsovy energie a Helmholtzovy energie při smíšení 5 molů vodíku a 12 gramů oxidu uhličitého. Směšování probíhá při konstantní teplotě 390 K a konstantním tlaku 300 kPa. Plyny se chovají ideálně.
[$\Delta S = 8,92 \text{ J/K}$, $\Delta G = -3480 \text{ J}$, $\Delta F = -3480 \text{ J}$]
21. Vypočítejte změnu entropie, Gibbsovy energie a Helmholtzovy energie při smíšení 5 molů vodíku a 12 gramů oxidu uhličitého. Počáteční teplota obou plynů byla 390 K, počáteční tlak 300 kPa. Konečné hodnoty teploty resp. tlaku byly 500 K, resp. 500 kPa. Plyny se chovají ideálně. Molární tepelné kapacity za konstantního tlaku jsou 29 J/molK u vodíku a 46,4 J/molK u oxidu uhličitého. Molární entropie čistých látek za počátečních podmínek jsou 120 J/molK u vodíku resp. 150 J/molK u oxidu uhličitého.
[$\Delta S = 25,7 \text{ J/K}$, $\Delta G = -66010 \text{ J}$, $\Delta F = -70830 \text{ J}$]

8.-9. cvičení

Téma: – Fázové rovnováhy

K čemu je to dobré:

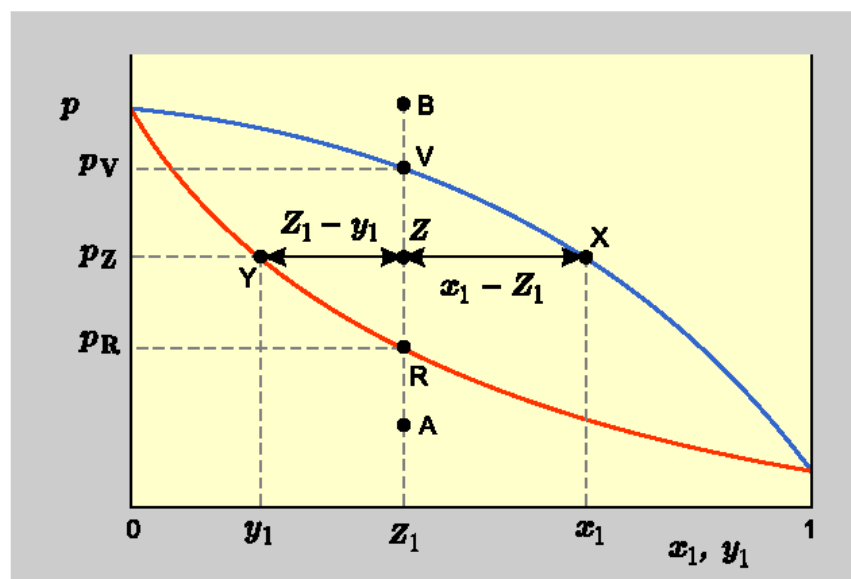
- poskytnutí nástrojů k výpočtům v mnoha oblastech chemického inženýrství, např.:
 - destilační kolony,
 - sušičky,
 - dělení složek směsí extrakcí,
 - tepelné výměníky, turbíny (problematika přehřáté páry, zkapaňování)
 - vícefázové chemické reaktory
 - ochrana životního prostředí (popis osudu polutantů v přírodě, návrh čistících metod)
- studium problematiky metod analytické chemie, např.:
 - kapalinová a plynová chromatografie
- organická chemie: popis dějů v systémech s více fázemi
- biochemie: popis dějů v živých organismech

Trocha teorie:

- Clapeyronova rovnice: $\frac{dp^S}{dT} = \frac{\Delta_{\text{fázová přeměna}} H}{T \Delta_{\text{fázová přeměna}} V}$
- Clausiova-Clapeyronova rovnice (jedna z fází musí být plyn):

$$\frac{d \ln p^S}{dT} = \frac{\Delta_{\text{fázová přeměna}} H}{RT^2}$$
- Raoultův – Daltonův zákon (rovnováha kapalina-pára): $p = \sum_i x_i p_i^S$;

$$p_i = py_i = x_i p_i^S$$
- Henryho zákon: $p_i = py_i = K_H x_i$
- pákové pravidlo: $\frac{n^l}{n^g} = \frac{z_1 - y_1}{x_1 - z_1}$



Příklady:

1. Vypočítejte teplotu tání čisté látky A po zvýšení původního tlaku 101,325 kPa o 3 MPa. Normální teplota tání je 88°C. Změna molární enthalpie při tuhnutí kapalné látky A má hodnotu -10 kJ/mol. Tání tuhé látky A je doprovázeno zvýšením molárního objemu o 3 ml/mol. Změnu enthalpie i molárního objemu při fázové přeměně považujte za teplotně nezávislé.
[$T_{\text{tání}} = 361,48 \text{ K}$]
2. V okolí normální teploty tání difenylaminu ($t_{\text{nb}} = 53^\circ\text{C}$) se zvýšením tlaku o 0,1 MPa zvýší teplota tání o 0,027°C. Vypočítejte molární entalpii tání difenylaminu, je-li tento pochod provázen zvětšením objemu o 95,8 cm³/kg. Molární hmotnost difenylaminu je 169,2 g/mol.
[$\Delta_{\text{tání}}H = 19,58 \text{ kJ/mol}$]
3. Najdete teplotu a tlak odpovídající trojnému bodu arsenu. Závislost tlaku nasycených par (v kPa) na teplotě (v K) je dána pro kapalný arsen rovnicí
 $\log p^S = 5,815 - 2460/T$.
Pro tuhý arsen (sublimační rovnováha) platí podobně
 $\log p^S = 9,925 - 6947/T$.
Dále vypočítejte normální teplotu varu arsenu a entalpii tání. Na základě získaných výsledku načrtněte fázový diagram pro arsen.
[$p_{\text{tr}} = 3,65 \text{ MPa}$, $T_{\text{tr}} = 1091,7 \text{ K}$, $\Delta_{\text{tání}}H = 85910 \text{ J mol}^{-1}$, $T_{\text{nbv}} = 645,79 \text{ K}$ - hypotetická hodnota.]
4. Autokláv o objemu 1 dm³ obsahoval a) 0,1 mol n-hexanu, b) 5 mol n-hexanu. Autokláv byl v obou případech zahrát na teplotu 150°C. Určete tlak uvnitř autoklávu. Normální teplota varu hexanu je 68,74°C a molární kondenzační entalpie je - 28 850 J mol⁻¹. Předpokládejte ideální chování, konstantní výparné teplo a zanedbejte molární objem kapaliny vůči molárnímu objemu páry. Hustota nasycené kapaliny při teplotě 150°C a příslušném tlaku nasycených par je 0,64 g/ml. Jaký je objem jednotlivých fází?
[tenze (150 °C) = 711,5 kPa, a) $p = 351,8 \text{ kPa}$, v celém objemu pouze plynná fáze, b) $p = p^S = 711,5 \text{ kPa}$ (bude tam plynná i kapalná fáze!), $V_{\text{kapaliny}} = 0,664 \text{ dm}^3$]
5. Vypočítejte tlak nasycených par nad čistou kapalinou A při teplotě 140°C, jestliže při teplotě 278,15 K je tlak nasycených par roven 3 kPa. Předpokládejte konstantní kondenzační teplo o hodnotě -35200 J/mol a ideální chování. Molární objem kapaliny je o hodně menší, než molární objem páry.
[433,7 kPa]
6. Vypočítejte, kolik kilogramů plynné fáze je obsaženo v parním prostoru uzavřené nádoby s jednosložkovou kapalinou při teplotě 450 K. Normální bod varu uvedené látky je 330 K. Předpokládejte konstantní výparné teplo o hodnotě 35200 J/mol a ideální chování. Molární objem kapaliny je o hodně menší, než molární objem páry. Objem parního prostoru je 2 m³, molární hmotnost je 210 g/mol.
[3,101 MPa, 348,1 kg]
7. (Spíše nadstavbový příklad, v testu nebude, ale žádná komplikovaná teorie potřeba není) Papinův hrnec o objemu 4 dm³ byl naplněn 1 dm³ vody při 20°C za tlaku 100 kPa a uzavřen. Jaký je tlak uvnitř hrnce po jeho zahřátí na teplotu 115°C? Předpokládejte, že z pojistného ventilu neuniklo žádné množství páry či vzduchu, zanedbejte rovněž roztažnost kapalné vody a objemovou změnu kapalné fáze v důsledku vypaření určitého množství vody. Rovněž zanedbejte vliv rozpustnosti vzduchu ve vodě. Molární výparná entalpie vody při 100°C je 41 kJ mol⁻¹. Předpokládejte ideální chování. Plynná fáze je i při teplotě 20°C nasycena ze 100% vodní parou.
[Vzduch: $p(115^\circ\text{C}) = 128,8 \text{ kPa}$, voda: tenze = 168,9 kPa], $p = 297,6 \text{ kPa}$.
8. Jaký objem vzduchu musí probublat kapalným sirouhlikiem při 96 kPa a 40°C, aby se odvedlo 30 g CS₂. Výparné teplo sirouhliku při normální teplotě varu (46,5°C) je 85,03 cal/g (1 cal=4,184 J). Molární hmotnost sirouhliku je 76 g mol⁻¹. Předpokládejte ideální chování, konstantní výparné teplo a zanedbejte molární objem kapaliny vůči molárnímu objemu páry. Dále předpokládejte nulovou rozpustnost vzduchu v kapalně fázi.
[$\Delta_{\text{vyp}}H = 27038 \text{ J mol}^{-1}$, $p_2^S = 82,04 \text{ kPa}$, $n_{\text{vzd}} = 0,06719 \text{ mol}$], $V_{\text{vzd}} = 1,8222 \text{ dm}^3$.

9. Vypočítejte výparné teplo a hodnotu tlaku nasycených par acetonu při teplotě 303 K, jestliže normální bod varu acetonu je 56,07°C a hodnota tlaku nasycených par acetonu při 0°C 9,355 kPa. Předpokládejte, že výparné teplo nezávisí na teplotě, ideální chování parní fáze a že molární objem kapaliny je zanedbatelný vzhledem k molárnímu objemu páry.
[31770 J/mol; 37,11 kPa]
10. Kolik gramů par látky A o molární hmotnosti 166 g/mol je při teplotě 350 K v parním prostoru o velikosti 350 ml nad pevnou fází stejné látky, jestliže parní i pevná fáze jsou v rovnováze? Velikost sublimačního tepla je 86 kJ/mol, tlak nasycených par nad pevnou fází při teplotě 300 K má hodnotu 2 kPa. Sublimační teplo je možné předpokládat nezávislé na teplotě. Dále předpokládejte ideální chování a zanedbejte molární objem tuhé fáze vůči molárnímu objemu páry (možnost použít Clausiovu-Clapeyronovu rovnici).
[5,5 g]
11. Kapalná směs obsahující 2 mol benzenu a 3 mol toluenu byla zahřata na teplotu 100°C za vysokého tlaku. Při teplotě 100 °C byl tlak postupně snižován až na hodnotu, kdy se objevilo první množství parní fáze. Určete tento tlak a složení parní fáze. Při uvedené teplotě je tlak nasycených par benzenu 179,2 kPa a toluenu 74,17 kPa. Předpokládejte ideální chování kapalné směsi a platnost Daltonova zákona pro parní fázi.
[$x_B = 0,4$, $x_T = 0,6$, $p_v = 116,15$ kPa, $y_B = 0,617$.]
12. Určete rosný tlak a složení kapalné fáze systému benzen(1) + toluen(2) při teplotě $T=338$ K, jestliže parní fáze obsahuje 45 mol.% benzenu. Předpokládejte ideální chování kapalné fáze. Tlaky nasycených par složek mají při uvažované teplotě hodnoty: $p_B^S = 61,798$ kPa, $p_T^S = 22,388$ kPa.
[$p_R = 31,4$ kPa, $x_1 = 0,229$.]
13. (nebude v testech) Anilin a nitrobenzen tvoří prakticky ideální roztok. Vypočítejte složení kapalné fáze, která má teplotu varu 195°C při tlaku 100 kPa a složení příslušné rovnovážné parní fáze. Tlaky nasycených par čistých látek určete z Antoineových rovnic:
anilin(1): $\log p^S/\text{kPa} = 6,40627 - 1702,80/(t\text{ }^\circ\text{C} + 203,0)$,
nitrobenzen(2): $\log p^S/\text{kPa} = 6,22069 - 1732,22/(t\text{ }^\circ\text{C} + 200,3)$.
[$p_1^S = 134,24$ kPa, $p_2^S = 68,97$ kPa], $x_1 = 0,4754$, $y_1 = 0,6382$]
14. Při teplotě 80°C je tlak nasycených par čistého benzenu(1) 100 kPa a čistého toluenu(2) 38,7 kPa. Za předpokladu ideálního chování kapalné i parní fáze systému benzen + toluen vypočítejte: a) Složení kapalné směsi, která vznikla po částečném rovnovážném odpaření kapalné fáze, která obsahovala na počátku 40 mol.% benzenu (systém nevyměňuje hmotu s okolím). Konečný tlak v systému dosahoval 80 % počáteční hodnoty. b) Složení kapalné a plynné fáze poté, kdy do evakuované nádoby byla vpravena kapalná směs obsahující 60 mol.% benzenu. Po dosažení rovnováhy plynná fáze 1/3 z celkového látkového množství v systému.
[a) $p_{\text{poc}} = p_v = 63,22$ kPa, $p = 50,676$ kPa, $x_1 = 0,1937$; b) $x_1 = 0,5284$, $p = 71,09$ kPa, $y_1 = 0,7432$.]
15. V nádobě je za teploty 40°C 10 molů směsi látek A a B (molární zlomek látky A je 0,45). Máte tři následující úkoly:
a) vypočítejte tlak, při kterém kapalná směs o uvedeném složení za uvedené teploty vře
b) vypočítejte rosný tlak směsi o daném složení (tzn, když je směs na začátku plynná)
c) pokud je celkový tlak v nádobě 95 kPa, určete složení kapalné i parní fáze a dále látková množství obou fází (zadané složení odpovídá celkovému globálnímu složení)
Tak nasycených par kapalné látky A je 150 kPa a u látky B je to 66 kPa. I ve variantách a) a b) určete složení obou fází.
[a) $p_v = 103,8$ Pa, $y_A = 0,650$; b) $p_R = 88,2$ kPa, $x_A = 0,2647$; c) $x_A = 0,345$, $y_A = 0,545$; 4,76 mol kapaliny]
16. Koexistující kapalné fáze v systému voda(1) + 1-butanol(2) mají při 25°C složení vyjádřené molárním zlomkem vody $\bar{x}_1 = 0,511$ a $\bar{x}_1 = 0,981$. Zjistěte, zda v systému vzniknou dvě kapalné fáze, jestliže smícháme 100 g vody a 100 g 1-butanolu. Pokud ano, určete jejich látkové množství a hmotnost vody (v g), kterou musíme přidat, aby vymizela butanolvá fáze. ($M_{\text{butanol}} = 74,08$ g mol⁻¹).
[[$z_1 = 0,8044$] 2 fáze; $n_{\text{vod.f.}} = 4,307$ mol, $n_{\text{but.f.}} = 2,593$ mol, $m = 1155,6$ g vody.]

17. Při 25°C se v 1 dm³ ethylbenzenu při parciálním tlaku plynu A₂ 0,1 MPa rozpustí 0.166 mol tohoto plynu. Určete Henryho konstantu plynu A₂ a jeho rozpustnost v ethylbenzenu (v g/dm³ ethylbenzenu) při téže teplotě za parciálního tlaku plynu 0,037 MPa. Hustota kapalného ethylbenzenu je 0,8626 g cm⁻³. Molární hmotnost plynu A₂ je 70 g/mol.
[(x₂=0,02) , K_H = 5 MPa
[x₂=0,0074, n =0,06067 mol·dm⁻³ = 4,25 g dm⁻³.]
18. (teplotní závislost nebude v testech, ale výpočet Henryho konstant z tohoto příkladu by měl být jasný) Za parciálního tlaku oxidu uhličitého p₂=0,1 MPa a při teplotě 0°C se v 1 dm³ vody rozpustí 1,7 dm³ CO₂ (měřeno při t = 0 °C, p=0,1 MPa) a při 25°C se rozpustí 0,83 dm³ CO₂ (měřeno při t = 25 °C, p=0,1 MPa). Vypočtete hmotnost CO₂ (v kg) rozpuštěného v 1 m³ vody při 50 °C a tlaku pCO₂=1 MPa. U kapalné vody předpokládejte konstantní hustotu 1000 kg/m³.
[[0 °C : n₂ = 0,0749 mol, x₂ = 0,001348, K_{H2}(T1) = 73,48MPa,
25 °C : n₂ = 0,0324 mol, x₂ = 0,0006016, K_{H2}(T2) = 166,2MPa,
Δ_{rozp}H = -21770 J mol⁻¹],
50 °C : [K_{H2} = 327,5 MPa, x₂ = 0,00302, n₂ = 169,6 mol] , m₂ = 7,49 kg.]
19. (nebude testech) Pro rozpustnost vodíku ve vodě platí v teplotním intervalu 273 až 373 K vztah lnK_H/MPa = 177,763 - 6993,51/T - 26,3119 ln T + 0,015043 T. Na základě tohoto vztahu určete teplotu, při níž je rozpustnost vodíku minimální. Při této teplotě také určete molární zlomek vodíku rozpuštěného ve vodě za parciálního tlaku p_{H2} = 0,1 MPa.
[T = 326,9K, [K_H = 7710MPa] , x_{H2} = 1,297.10⁻⁵.]
20. Vypočítejte, kolik kg kyslíku je rozpuštěno ve vodní nádrži o objemu 1 milion metrů krychlových. Vzduch obsahuje 20 molárních procent kyslíku, atmosférický tlak je 98 kPa a Henryho konstanta pro rozpustnost kyslíku ve vodě při teplotě vzduchu a vody v nádrži má hodnotu 4000 MPa. Hustota vody je 1000 kg/m³.
[8710 kg]

Nadstavbové příklady pro zájemce

21. Surový p-xylen(2) (C₈H₁₀) má být vyčištěn destilací s vodní parou v systému, kde lze nastavovat tlak, za kterého destilace probíhá. Vypočítejte, jaký maximální tlak je přípustné v destilačním přístroji udržovat, aby teplota nepřesáhla 100°C. Dále určete množství p-xyleny, které při teplotě 100°C predestiluje se 250 g vodní páry. Předpokládejte, že voda s p-xylenem jsou zcela nemísitelné. Použijte tlaky nasycených par z Antoineových rovnic (°C, kPa):
ln p₁ = 16,28861 - 3816,4/(t + 227,02), ln p₂ = 14,15581 - 3398,08/(t + 217,91).
[a) p = 133,37 kPa; m₂ = 465,5 g. [p₁^s = 101,325 kPa, p₂^s = 32,04 kPa, n₁ = 13,89 mol, y₁ = 0,75976, n₂ = 4,392 mol]]
22. Anilin a nitrobenzen tvoří prakticky ideální roztok. Vypočtete teplotu varu a složení parní fáze za tlaku 100 kPa u směsi, která obsahuje 90 mol.% anilinu a zbytek nitrobenzenu. Tlaky nasycených par čistých látek určete z Antoineových rovnic:
anilin(1): log p^s/ kPa = 6,40627 - 1702,80/(t °C + 203,0),
nitrobenzen(2): log p^s/ kPa = 6,22069 - 1732,22/(t °C + 200,3).
[p₁^s = 105,17 kPa, p₂^s = 53,62 kPa] , t = 185,38 °C, y₁ = 0,9464.]

10.-11. cvičení

Téma: – Chemické rovnováhy

K čemu je to dobré:

- hledání optimálních podmínek pro vedení chemických reakcí s cílem získat žádaný produkt
- návrhy chemických reaktorů,
- popis dějů v živých organismech
- ochrana životního prostředí (popis osudu polutantů v přírodě, návrh čistících metod)
- organická chemie: hledání nových syntéz
- biochemie: popis dějů v živých organismech

Trocha teorie:

- základem úspěšného řešení příkladů na chemickou rovnováhu je v drtivé většině příkladů správné sestavení látkové bilance
- klíčová složka - ta látka, které je z hlediska stechiometrie „nejméně“ (pokud by reakce probíhala kvantitativně zleva doprava, tato složka by zreagovala jako první a pak by se reakce zastavila)
- základní vztahy:

$$0 = \sum_{i=1}^k \nu_i R_i \quad (\nu_i < 0 \text{ u výchozích látek})$$

$$\xi = \frac{n_i - n_i^{\text{počáteční}}}{\nu_i}; \quad \alpha = \frac{n_i^{\text{počáteční}} - n_i}{n_i^{\text{počáteční}}} \quad (\alpha \text{ je definováno pro klíčovou složku})$$

$$\Delta G_r \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i = \sum_{i=1}^k \nu_i (\mu_i^o + RT \ln a_i) = \Delta G_r^o + RT \ln \prod_{i=1}^k a_i^{\nu_i}$$

v rovnováze: $K = \prod_{i=1}^k a_{i,rov}^{\nu_i} = \exp \left[-\frac{\Delta G_r^o}{RT} \right]$

Plynná směs: $a_i = \frac{f_i}{f^o} = \frac{p_i}{p^o}; \quad p^o = 101,325 \text{ kPa}$

Kapalná směs (v závislosti na volbě standardního stavu): $a_i = \gamma_i x_i; \quad a_i^{[c]} = \gamma_i^{[c]} \frac{C_i}{C^o}; \quad a_i^{[m]} = \gamma_i^{[m]} \frac{m_i}{m^o}$

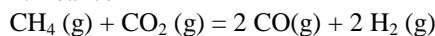
Teplotní závislost rovnovážné konstanty: $\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H_r^o}{RT^2}$

Chemická rovnováha v roztocích elektrolytů

Iontová síla: $I = \frac{1}{2} \sum_{\text{ionty v roztoku}} m_i z_i^2$

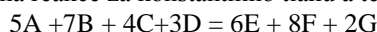
Disociace elektrolytu typu $B_{\nu^+} A_{\nu^-}$: $a_{\pm} = \left[(a_+)^{\nu^+} (a_-)^{\nu^-} \right]^{\frac{1}{\nu^+ + \nu^-}}; \quad \gamma_{\pm} = \left[(\gamma_+)^{\nu^+} (\gamma_-)^{\nu^-} \right]^{\frac{1}{\nu^+ + \nu^-}}$

Debyeův-Hückelův limitní zákon: $\ln \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| \sqrt{I}$

Příklady:**1. Reakce**

proběhla při teplotě 1000 K a konstantním tlaku 80 kPa. Výchozí směs obsahovala 200 %ní přebytek oxidu uhličitého a po ustavení rovnováhy obsahovala soustava 29 mol.% vodíku. Zjistěte pro tuto reakci změnu standardní Gibbsovy energie pro standardní stav $p^{\text{st}} = 101,325 \text{ kPa}$. Předpokládejte ideální chování plynů. Výchozí směs neobsahovala produkty. Pokud je molární zlomek každé látky z reakční směsi roven 0,25, kterým směrem reakce probíhá?

$$[\xi = 0,8169, K = 0,35], \Delta G^\circ = 8,726 \text{ kJ/mol}; \Delta G = -18,25 \text{ kJ/mol} < 0 \text{ zleva doprava}$$

2. Probíhá reakce za konstantního tlaku a teploty:

Doplňte látkovou bilanci v následující tabulce tak, abyste látková množství vyjádřili nejdříve pomocí rozsahu reakce a následně pomocí stupně přeměny (správně zvolte klíčovou složku)

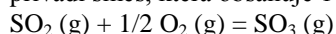
| | n počáteční | n (ξ) | n (α) |
|-------------|---------------|---------------|------------------|
| A | 4 | | |
| B | 6 | | |
| C | 5 | | |
| D | 3 | | |
| E | 8 | | |
| F | 0 | | |
| G | 1 | | |
| n celkové | | | |

[A je klíčová složka

A: 4-5 ξ ; B: 6-7 ξ ; C: 5-4 ξ ; D: 3-3 ξ ; E: 8+6 ξ ; F: 8 ξ ; G: 1+2 ξ ;

A: 4-4 α ; B: 6-7/5*4 α ; C: 5-4/5*4 α ; D: 3-3/5*4 α ; E: 8+6/5*4 α ; F: 8/5*4 α ; G: 1+2/5*4 α]

3. Oxid sírový se vyrábí oxidací oxidu siřičitého vzduchem. Do reaktoru se za teploty 1000 K a tlaku 130 kPa přivádí směs, která obsahuje 100 % ní přebytek vzduchu a neobsahuje oxid sírový. Rovnovážná konstanta reakce



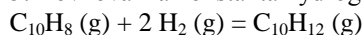
má hodnotu 1,79 pro standardní stav 101,325 kPa. Vypočítejte složení soustavy (v mol.%) v rovnováze za předpokladu ideálního chování složek. Složení vzduchu (mol.%): kyslík 20%, dusík 80%.

[$x = 0,4277$], 9,89 mol.% SO_2 , 13,59 mol.% O_2 , 69,13 mol.% N_2 , 7,39 mol.% SO_3 .

4. Do uzavřené evakuované nádoby byl za teploty 298 K napuštěn plynný fosgen o tlaku 120 kPa. Po zahřátí na teplotu 800 K a po ustavení rovnováhy byl tlak v nádobě 455 kPa.

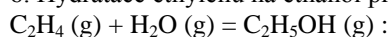
Vypočítejte rovnovážnou konstantu rozkladu fosgenu na oxid uhelnatý a chlor pro standardní stav 101,325 kPa a teplotu 800 K. Pozn.: Předpokládejte, že reakce začne probíhat až při dosažení teploty 800 K.

[$p_{\text{poc}} = 322 \text{ kPa}$; $\Delta p = 133 \text{ kPa}$], $K = 0,9202$.

5. Rovnovážná konstanta hydrogenace naftalenu na tetrahydronaftalen

má při teplotě 550 K hodnotu 1,22 (pro standardní stav $p^{\text{st}} = 101,325 \text{ kPa}$). Vypočítejte tlak, který je zapotřebí pro dosažení stupně přeměny 0,8 při stechiometrickém poměru výchozích látek v nástriku do reaktoru. Předpokládejte ideální chování plynů, výchozí směs neobsahuje produkty.

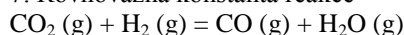
[642 kPa]

6. Hydratace ethylenu na ethanol probíhá podle rovnice

Rovnovážná konstanta této reakce má při teplotě 100°C hodnotu 0,674 pro standardní stav 101,325 kPa. Jaký je třeba zvolit poměr vodní páry k ethylenu v nástriku, aby zreagovalo 35 % původně přítomného ethylenu ?

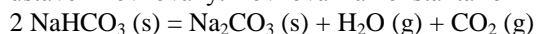
Reakce probíhá za tlaku 101,325 kPa; předpokládejte ideální chování plynné fáze. Ethanol není ve výchozí směsi přítomný.
[4,323 mol vodní páry na 1 mol ethylenu.]

7. Rovnovážná konstanta reakce



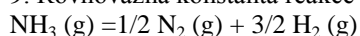
má při teplotě 700 K hodnotu 0,1117 (pro standardní stav 101,325 kPa) Vypočítejte koncentraci oxidu uhelnatého v mol/dm³ po ustavení rovnováhy, jestliže soustava obsahovala na počátku 4,353 · 10⁻³ mol/dm³ oxidu uhličitého a 5,4 · 10⁻³ mol/dm³ vodíku (žádné produkty). Reakce probíhá za konstantního tlaku. Mění se objem? Předpokládejte ideální chování.
[1,212 · 10⁻³ mol/dm³]

8. 100 g NaHCO₃ bylo umístěno do evakuované nádoby a zahřáto na 100°C. Vypočítejte tlak v nádobě po ustavení rovnováhy. Rovnovážná konstanta rozkladu



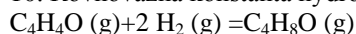
má při teplotě 100°C hodnotu 0,0812 (pro standardní stav p_{st} = 101,325 kPa).
[p=57.75 kPa]

9. Rovnovážná konstanta reakce



má při teplotě 800 K hodnotu 344,35. Vypočítejte rovnovážnou konstantu reakce
 $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) = 2 \text{NH}_3(\text{g})$ při téže teplotě.
[8,433 · 10⁻⁶]

10. Rovnovážná konstanta hydrogenace furanu na tetrahydrofuran podle rovnice



má při teplotě 450 K (standardní stav 101,325 kPa) hodnotu 0,511. Určete, která reakce převládne ve směsi, obsahující 20 mol.% tetrahydrofuranu, 50 mol.% vodíku a 30 mol.% furanu za uvedené teploty a tlaku (a) 200 kPa, (b) 600 kPa.
[Δ_rG° = 2,51 kJ/mol], a) ΔG = 1,09 kJ/mol – převládá dehydrogenace, b) ΔG = -7,13 kJ/mol - převládá hydrogenace.]

11. Při izomeraci čistého butanu na 2-methylpropan za konstantního tlaku izomerovalo při teplotě 298 K 82 % výchozí látky a při teplotě 400 K 65,7 % výchozí látky. Vypočítejte slučovací enthalpii 2-methylpropanu, je-li slučovací enthalpie butanu - 126,15 kJ/mol. Vše probíhá v plynné fázi.
[Δ_fH° = - 8,418 kJ/mol], Δ_{sluč}H° = - 134,57 kJ/mol.]

12. Rovnovážná konstanta hydrogenace 1-hexenu závisí na teplotě podle rovnice

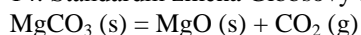
$$\log K = 6366/T - 2,961 \log T + 7,668 \cdot 10^{-4} T - 1,764 \cdot 10^{-7} T^2 - 0,43.$$

Odvoďte vztah pro reakční enthalpii této reakce jako funkci teploty.

$$\Delta_r H^\circ(T) = -121,869 - 0,02462 T + 1,4679 \cdot 10^{-5} T^2 - 6,7539 \cdot 10^{-9} T^3 \text{ kJ/mol.}$$

13. Rovnovážná konstanta esterifikace kyseliny octové ethanolem v kapalně fázi má hodnotu 3,02 pro teplotu 35°C. Vypočítejte rovnovážné složení, jestliže reakční směs obsahovala na počátku 60 mol.% ethanolu a 40 mol.% kyseliny. Předpokládejte ideální roztok. Aktivita jsou vyjádřeny pomocí molárních zlomků.
[x = 0,3003], 30,03 mol.% vody a esteru, 29,97 mol.% ethanolu, 9,97 mol.% kyseliny.]

14. Standardní změna Gibbsovy energie rozkladu uhličitánu hořečnatého



za teploty 298,15 K je 64,84 kJ/mol (pro standardní stav 101,325 kPa). Vypočítejte parciální tlak oxidu uhličitého, který se ustaví nad vrstvou uhličitánu hořečnatého za teploty 700 K. Střední reakční enthalpie je v uvedeném teplotním rozmezí konstantní a má hodnotu 115 kJ/mol.
[K = 1,608, 163,0 kPa]

15. Vypočítejte koncentraci roztoku jednosytné kyseliny, který má $\text{pH} = 4,2$. Disociační konstanta kyseliny je $5,5 \cdot 10^{-5}$. Předpokládejte ideální chování roztoku a standardní stav elektrolytu $c^\circ = 1 \text{ mol/dm}^3$.
 $[\alpha = 0,4657, c = 1,355 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3]$

16. Roztok, který obsahuje $0,001 \text{ mol/dm}^3$ kyseliny octové a $0,001 \text{ mol/dm}^3$ další jednosytné kyseliny, má $\text{pH} = 3,77$. Určete disociační konstantu druhé kyseliny. Předpokládejte ideální roztok a standardní stav elektrolytu $c^\circ = 1 \text{ mol/dm}^3$. Disociační konstanta kyseliny octové je $1,75 \cdot 10^{-5}$.
 $[K_{\text{HA}} = 1,405 \cdot 10^{-5}]$

17. Sraženina jodičnanu olovnatého má být při teplotě 25°C promývána:

(a) čistou vodou, nebo

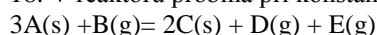
(b) roztokem $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ o koncentraci $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$, nebo

(c) roztokem KIO_3 o koncentraci $0,05 \text{ mol/dm}^3$.

Za předpokladu, že všechny roztoky jsou ideální, vypočítejte rozpustnost $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ pro všechny tyto případy a zvolte promývací roztok tak, aby ztráty sraženiny byly co nejmenší. Součin rozpustnosti jodičnanu olovnatého je $2,6 \times 10^{-13}$ ($c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}$). Pozn.: Tam, kde je to opodstatněné, zanedbejte hodnotu rozpustnosti vůči hodnotě koncentrace přidaného elektrolytu.

$[(a) 4,02 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$; (b) $1,14 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$; (c) $1,04 \cdot 10^{-10} \text{ mol/dm}^3$; nejvýhodnější je promývání roztokem KIO_3 .]

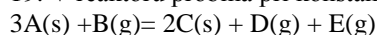
18. V reaktoru probíhá při konstantní teplotě 25°C a konstantním tlaku 300 kPa reakce



Na začátku bylo v reaktoru 130 g látky A, $0,25 \text{ mol}$ látky B. Hodnota rovnovážné konstanty je $0,5$. Vypočítejte vzniklé látkové množství látek D a C. Molární hmotnost látky A je 156 g/mol . Pevné látky jsou ve svém standardním stavu. Látky A a C nejsou přítomny v plynné fázi.

$[0,095 \text{ mol látky D a } 0,19 \text{ mol látky C}]$

19. V reaktoru probíhá při konstantní teplotě 25°C a konstantním objemu 2 dm^3 reakce



Na začátku bylo v reaktoru 130 g látky A, $0,25 \text{ mol}$ látky B. Hodnota rovnovážné konstanty je $0,5$. Vypočítejte vzniklé látkové množství látek D a C a konečný tlak. Molární hmotnost látky A je 156 g/mol . Pevné látky jsou ve svém standardním stavu. Látky A a C nejsou přítomny v plynné fázi. Zanedbávejte objem tuhé fáze.

$[0,083 \text{ mol látky D a } 0,166 \text{ mol látky C} \cdot 412,3 \text{ kPa}]$

20. Vypočítejte pH roztoku jednosytné kyseliny o analytické koncentraci $0,05 \text{ mol/dm}^3$. Hodnota disociační konstanty je $4 \cdot 10^{-6}$. Kolik procent kyseliny zdisociuje? Předpokládejte ideální chování. Standardní stav je 1 mol/dm^3 .

$[\alpha = 0,0089; \text{pH} = 3,357]$

21. V reaktoru probíhá za konstantního tlaku 150 kPa a konstantní teploty 400 K reakce

$1\text{A}(\text{g}) + 1\text{B}(\text{g}) = 2\text{C}(\text{g})$. V nástřiku je na 2 moly látky B 5 molů látky A a 4 moly plynného inertu. Vypočítejte rovnovážné složení a stupeň přeměny klíčové složky, jestliže hodnota standardní změny Gibbsovy energie reakce je $-2,5 \text{ kJ/mol}$. Standardní stav je $101,325 \text{ kPa}$.

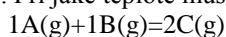
$[\alpha = 0,6177; x_{\text{C}} = 0,2246; x_{\text{A}} = 0,3422 \text{ atd.}]$

22. V reaktoru probíhá za konstantního tlaku 150 kPa a konstantní teploty 400 K reakce

$2\text{A}(\text{g}) + 5\text{B}(\text{g}) = 3\text{D}(\text{g})$. V nástřiku je na 3 moly látky A 5 molů látky B a 4 moly plynného inertu. Vypočítejte hodnotu standardní změny Gibbsovy energie reakce, jestliže rovnovážný stupeň přeměny klíčové složky je $0,55$. Standardní stav pro plynnou složku je $101,325 \text{ kPa}$.

$[K = 41,44; -12,39 \text{ kJ/mol}]$

23. Při jaké teplotě musíme provádět reakci



aby se rozsah reakce v porovnání s reakcí prováděnou za konstantní teploty 300 K zvýšil o 10% ? Reakce probíhá v obou případech za konstantního tlaku 200 kPa . Hodnota standardní reakční entalpie je 20 kJ/mol a je

teplotně nezávislá. Nástřik odpovídá stechiometrii, na začátku není v reakční směsi žádný produkt. Hodnota rovnovážné konstanty při teplotě 300 K je 2.
[313,2 K; rozsah reakce při 300 K je 0,4142 mol (pro nástřik 1 mol a 1 mol)]

12. cvičení

Téma: – Elektrochemie

K čemu je to dobré:

- povrchová úprava předmětů (např. pokovování)
- výroba elektrické energie (galvanické články, akumulátory)
- popis dějů v živých organismech

Trocha teorie:

anoda – elektroda, kde probíhá oxidace; katoda – elektroda, kde probíhá redukce

$$\text{Faradayův zákon: } n = \frac{Q}{zF} = \frac{I\tau}{zF}$$

$$\text{Elektrodotový potenciál pro elektrodovou reakci } \nu A^{z+} + \nu z^+ e^- = A_\nu \quad \text{je} \quad E = E_{A^{z+}/A}^0 - \frac{RT}{\nu z^+ F} \ln \frac{a_{A_\nu}}{(a_{A^{z+}})^\nu}$$

$$\text{Elektromotorické napětí galvanického článku: } EMN = E_{\text{red, pravá}} + E_{\text{ox, levá}} = E_{\text{red, pravá}} - E_{\text{red, levá}} = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \prod_{i=1}^k a_i^{\nu_i};$$

$$\Delta G^0 = -zFE^0 = -RT \ln K; \quad \frac{d(E^0/T)}{dT} = \frac{\Delta H^0}{zFT^2}; \quad \frac{dE^0}{dT} = \frac{\Delta S^0}{zF}$$

1. Stejný náboj, 5789 C, projde při elektrolýze každým z roztoků těchto solí: (a) AgNO₃, (b) CuSO₄, (c) Na₂SO₄, (d) Al(NO₃)₃, (e) Al₂(SO₄)₃, (f) Na₃PO₄, (g) K₄P₂O₇, (h) Fe₄[Fe(CN)₆]₃ o koncentraci 0,1 mol dm⁻³ a objemu 1 dm³. Kolik procent soli bude přitom v jednotlivých případech rozloženo?

[Výsledek: a) 60 %, b) 30 %, c) 30 %, d) 20 %, e) 10 %, f) 20 %, g) 15 %, h) 5 %]

2. Váleček o poloměru 1,5 cm a délce 5 cm je třeba pokrýt vrstvičkou chromu o tloušťce 30 μm.

a) Jak dlouho bude trvat elektrolytické chromování proudem 0,44 A (proudový výtěžek 88%) v elektrolyzáru naplněném vodným roztokem síranu chromitého? Hustota chromu je 7,1 g cm⁻³, molární hmotnost chromu je 52,0 g/mol.

b) Kolik molů síranu chromitého ubude při elektrolýze z roztoku?

[Výsledek: a) 5,21 h , b) 12,55 mmol]

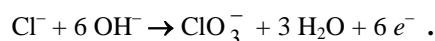
3. Do roztoku chloridu zlatitého byl zaveden stejnosměrný proud. V sériově zapojeném coulometru na třaskavý plyn se při tlaku 96 kPa a teplotě 24°C vyloučilo 42 cm³ třaskavého plynu. Určete hmotnost vyloučeného zlata. Tlak nasycených vodních par má při uvedené teplotě hodnotu 2,97 kPa. Molární hmotnost zlata je 197,0 g/mol.

[Výsledek: 0,138 g zlata]

4. Vypočítejte elektrickou energii, potřebnou k vyloučení 1 kg kovového zinku v elektrolyzáru, který pracuje s celkovou účinností 65 % a v němž se zinek vylučuje při napětí 1,2 V. Molární hmotnost zinku je 65,4 g/mol.

[Výsledek: 1,514 kWh]

5. Při elektrolýze roztoku chloridu sodného v alkalickém prostředí vzniká chlorečnan sodný a vodík. Na anodě při tom probíhá reakce



a) Jaká reakce, probíhá na katodě?

b) Kolik gramů chlorečnanu sodného a kolik dm^3 vodíku (měřeno při teplotě 25°C a tlaku $101,3 \text{ kPa}$) lze získat při průchodu jednoho molu elektronů elektrolyzérem?

[Výsledek: a) souhrnně $6 \text{ H}_2\text{O} + 6 e^- = 6 \text{ OH}^- + 3 \text{ H}_2$ (2kroky $6 \text{ Na}^+ + 6 e^- = 6 \text{ Na}$ a následně $6 \text{ Na} + 6 \text{ H}_2\text{O} = 6 \text{ Na}^+ + 6 \text{ OH}^- + 3 \text{ H}_2$)

b) $m_{\text{NaClO}_3} = 17,74 \text{ g}$ ($n_{\text{ClO}_3^-} = Q/(6F)$, $V_{\text{H}_2} = 12,23 \text{ dm}^3$]

6. Jeden litr roztoku chloridu železitého o koncentraci 1 mol dm^{-3} je elektrolyzován proudem 60 A po dobu 35 minut. Redukce probíhá ve dvou stupních, tj. na ionty Fe^{2+} a dále na kovové železo. Jaká je hmotnost vyloučeného železa? Molární hmotnost železa je $55,85 \text{ g/mol}$.

[Výsledek: $m = 8,54$ gramů železa. (Pokud vám vyšel výsledek $24,31 \text{ g}$, zapomněli jste, že část prošlého náboje se spotřebovala k redukci zbylé železitě soli.)]

12-13. cvičení

Téma: – Chemická kinetika

K čemu je to dobré:

- popis časového průběhů dějů ve všech oblastech chemie

Trocha teorie:

Chemická kinetika

Rychlostní rovnice: $r = \frac{1}{\nu_i} \frac{1}{V} \frac{dn_i}{d\tau} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{d\tau} = k_c \prod_{i=1}^n c_i^{\nu_i}$; tlakové vyjádření pro plynou fázi:

$$r = \frac{1}{\nu_i} \frac{dp_i}{d\tau} = k_p \prod_{i=1}^n p_i^{\nu_i}; \quad k_c = k_p (RT)^{n-1} \quad \text{Teplotní závislost rychlostní konstanty: } \frac{d \ln k}{dT} = \frac{E^*}{RT^2}$$

Integrovaný tvar rychlostní rovnice pro reakci 2. řádu typu $A + B \rightarrow C$ (dílčí řády = 1) pro $c_{A0} \neq c_{B0}$:

$$\frac{1}{c_{B0} - c_{A0}} \ln \frac{c_{A0}(c_{B0} - x)}{c_{B0}(c_{A0} - x)} = k\tau \quad \text{kde } c_A = c_{A0} - x$$

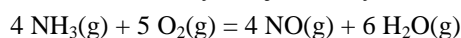
Výpočet poločasu reakce pro $n \neq 1$ (typ reakce $A \rightarrow \text{Produkty}$; $-\frac{dc_A}{d\tau} = kc_A^n$): $\tau_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k} c_{A0}^{1-n}$

Úlohy

1. •

Různé vyjádření reakční rychlosti

Určete, jaké vztahy platí mezi rychlostmi vzniku a ubývání jednotlivých složek reakce



[Výsledek: $-\frac{dc_{\text{NH}_3}}{d\tau} = -\frac{4}{5} \frac{dc_{\text{O}_2}}{d\tau} = +\frac{dc_{\text{NO}}}{d\tau} = +\frac{2}{3} \frac{dc_{\text{H}_2\text{O}}}{d\tau}$]

2. ••

Různé vyjádření reakční rychlosti

Reakce v ideálním plynném systému $\text{A}_2(\text{g}) + 3 \text{ B}_2(\text{g}) = 2 \text{ AB}_3(\text{g})$ probíhá při teplotě 860 K v reaktoru o objemu 5 dm³. V okamžiku, kdy zreagovalo 75 % látky A_2 , se látkové množství této složky mění rychlostí $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$. Vycházíme-li ze stechiometrické směsi složek A_2 a B_2 o celkovém počátečním tlaku 100 kPa, určete, jakou rychlostí se mění:

a) molární koncentrace všech reakčních složek,

b) parciální tlaky všech složek,

[Výsledek: $-\frac{dc_{\text{A}_2}}{d\tau} = 4 \cdot 10^{-5}$; $-\frac{dc_{\text{B}_2}}{d\tau} = 1,2 \cdot 10^{-4}$; $+\frac{dc_{\text{AB}_3}}{d\tau} = 8 \cdot 10^{-5}$; v jednotkách $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$

$-\frac{dp_{\text{A}_2}}{d\tau} = 0,286$; $-\frac{dp_{\text{B}_2}}{d\tau} = 0,858$; $+\frac{dp_{\text{AB}_3}}{d\tau} = 0,572$ v jednotkách $\text{kPa} \cdot \text{min}^{-1}$]

3. •

Řád reakce z rozměru rychlostní konstanty

Rozklad látky R probíhá při teplotě 358 K jako nevratná reakce. Pro rychlostní rovnici, vyjadřující rychlost reakce jako časový úbytek koncentrace látky R v závislosti na okamžité koncentraci látky R, má rychlostní konstanta hodnotu $3,6 \cdot 10^{-5} (\text{mol dm}^{-3})^{-1/2} \text{ s}^{-1}$. Jaký je řád této reakce? Zjistěte, jaká je počáteční rychlost reakce při koncentraci $c_{R0} = 200 \text{ mol m}^{-3}$, vyjádřená v jednotkách (a) s ; mol ; dm³, (b) h ; kmol ; cm³.

[Výsledek: $n=1,5$ (z rozměru rychlostní konstanty)]

$$-\left(\frac{dc_R}{d\tau}\right)_0 = 3,22 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}; -\left(\frac{dc_R}{d\tau}\right)_0 = 1,158 \cdot 10^{-8} \text{ kmol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}]$$

4. ••

Přepočet rychlostních konstant a reakční rychlosti

Kinetiku jednosměrné reakce v plynné fázi $2 \text{ NO(g)} + \text{O}_2\text{(g)} = 2 \text{ NO}_2\text{(g)}$ lze popsat rovnicí

$$r = k_c \cdot c_{\text{NO}}^2 \cdot c_{\text{O}_2}$$

kde r je rychlost reakce vyjádřená úbytkem látkového množství kyslíku v molech v objemu 1 m^3 za jednu sekundu a c_{NO} a c_{O_2} jsou okamžité koncentrace oxidu dusnatého a kyslíku v mol m^{-3} a rychlostní konstanta k_c má při teplotě 303 K hodnotu $2,65 \cdot 10^{-2} \text{ m}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Najděte rychlostní konstantu pro vyjádření závislosti rychlosti reakce, dané přírůstkem parciálního tlaku oxidu dusičitého (v Pa) za jednu sekundu, na parciálních tlacích reagujících látek (v Pa). Předpokládejte, že stavové chování reagujících plynů je možno popsat stavovou rovnicí ideálního plynu.

$$[\text{Výsledek: } k_p = \frac{2k_c}{(RT)^2} = 8,352 \cdot 10^{-9} \text{ Pa}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$$

5. •

Reakce nultého a prvního řádu výpočet rychlostní konstanty a času

Reakce $\text{A} \rightarrow \text{produkty}$ proběhne za 45 minut ze třiceti procent. Za jak dlouho zreaguje 78% výchozí látky, je-li reakce (a) nultého, (b) prvního řádu?

$$[\text{Výsledek: a) } \tau = 117 \text{ min } (k_c = 0,3 c_{\text{A}0}/45) \text{ , b) } \tau = 191 \text{ min } (k_c = 7,926 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1})]$$

6. ••

Reakce prvního řádu v konstantním objemu, popis celkovým tlakem

Látka B se při 400 K rozkládá v nádobě konstantního objemu jednosměrnou reakcí prvního řádu podle stechiometrické rovnice $\text{B(g)} = \text{C(g)} + \text{D(g)}$. Vypočítejte hodnotu rychlostní konstanty tohoto rozkladu, jestliže při počátečním tlaku 50 kPa byl po sedmi minutách reakce zjištěn tlak 71 kPa . Na počátku byla v nádobě přítomna pouze čistá látka B. Předpokládejte ideální chování plynů.

$$[\text{Výsledek: } k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{p_{\text{B}0}}{2 p_{\text{B}0} - p} = 0,07782 \text{ min}^{-1}]$$

7. ••••

Reakce prvního řádu – stechiometrické úvahy, poločas

Poločas rozkladu peroxidu vodíku, $\text{H}_2\text{O}_2(\ell) = \text{H}_2\text{O}(\ell) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$, při teplotě 0°C je 11 min . Reakce je prvního řádu. Vypočítejte objem kyslíku (za standardních podmínek), který se uvolní ze 200 g peroxidu po 10 minutách. Předpokládejte konstantní objem kapaliny.

$$[\text{Výsledek: } V_{\text{O}_2} = 30,8 \text{ dm}^3, (k = 0,063 \text{ min}^{-1}, n_{\text{O}_2} = \xi/2 = 1,374 \text{ mol})]$$

8. •

Reakce druhého řádu, stejné počáteční. koncentrace

Při teplotě 7°C byl pro reakci v kapalně fázi, $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{I} = \text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{NaI}$, při stejných počátečních koncentracích výchozích složek, $0,205 \text{ mol dm}^{-3}$, naměřen poločas $609,8 \text{ min}$. Reakce je prvního řádu vzhledem ke každé z reagujících složek (celkově druhého řádu). Vycházíme-li opět ze stejných počátečních koncentrací obou výchozích složek, $0,16 \text{ mol dm}^{-3}$, vypočítejte za jak dlouho po jejich slití bude koncentrace $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ v reakční směsi $0,0376 \text{ mol dm}^{-3}$.

$$[\text{Výsledek: } \tau = 4 \text{ h } (k_c = 0,008 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1})]$$

9. ••• NADSTAVBA

Reakce druhého řádu, různé počáteční. koncentrace

Zmýdelnění ethylacetátu alkáliemi ve vodném roztoku je poměrně rychlá reakce druhého řádu; zpětná reakce je zanedbatelná. Pro rychlostní konstantu udává literatura vztah

$$\log k_c = -\frac{1780}{T} + 7,54 \cdot 10^{-3} \cdot T + 5,83$$

kde k_c je rychlostní konstanta v jednotkách $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, T je absolutní teplota v K. Vypočítejte čas potřebný ke zmýdelnění 98% esteru při teplotě 40°C , je-li počáteční koncentrace ethylacetátu 2 g dm^{-3} a počáteční koncentrace NaOH $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$.

[Výsledek: $\tau = 22,73 \text{ s}$ ($k_c = 321,35 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$, $(c_{\text{ester}})_0 \neq (c_{\text{NaOH}})_0$)]

10. • •

Teplotní závislost, Arrheniova rovnice

Rychlostní konstanta jednosměrné reakce $A = R + 2 S$ má při teplotě 400 K hodnotu $5 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$. Aktivační energie této reakce je 50 kJ mol^{-1} . Určete: (a) kolik procent látky A se rozloží při teplotě 400 K za dobu 50 minut, (b) na jakou teplotu je třeba zahřát látku A, aby se za stejnou dobu rozložilo desetinásobné množství látky A než při teplotě 400 K .

[Výsledek: a) $2,47 \%$, b) $477,06 \text{ K}$ ($k_2 = 5,671 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$)]

11. • • • •

Teplotní závislost, Arrheniova rovnice, stechiometrie

Zjistěte, při jaké teplotě je třeba provádět reakci druhého řádu, která probíhá podle kinetického schématu $A(g) = 2 B(g) + \frac{1}{2} C(g)$, aby reakční směs obsahovala za 3 minuty od počátku reakce $63,16 \text{ mol.}\%$ složky B. Vycházíme-li při teplotě 605 K ze stejné počáteční koncentrace A v systému, zreaguje za 120 s 25% původně přítomné složky A. Aktivační energie je v uvažovaném oboru teplot konstantní a má hodnotu 99 kJ mol^{-1} . Předpokládejte ideální chování plynných složek.

[Výsledek: $T_1 = 640,77 \text{ K}$ ($k_2/k_1 = 3$)]