

Teoretické základy fyzikální chemie v příkladech

Autor:

Kristina Peřinová

Bedřich Smetana

Simona Zlá

Gabriela Kostiuková

Ostrava, 2018

Název: Teoretické základy fyzikální chemie v příkladech

Katedra: Katedra fyzikální chemie a teorie technologických procesů

Autoři: Kristina Peřinová, Bedřich Smetana, Simona Zlá, Gabriela Kostiuková

Místo, rok, vydání: Ostrava, 2018

Počet stran: 117

Vydala: Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava

Neprodejné



Toto dílo podléhá licenci [Creative Commons Uved'te původ-Neužívejte komerčně-Nezpracovávejte 4.0 Mezinárodní License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

OBSAH

I.	Tepelná kapacita látek.....	3
II.	Ohřev a ochlazování látek – výměna tepla mezi soustavou a okolím	18
III.	Reakční tepla	32
IV.	Entropie a změny entropie (vratné izobarické děje)	57
V.	Standardní reakční Gibbsova energie a její závislost na teplotě.....	71
VI.	Chemické rovnováhy	81
VII.	Fázové rovnováhy	104
VIII.	Použitá a doporučená literatura	115
IX.	Příloha.....	116

I. TEPELNÁ KAPACITA LÁTEK

Tepelná kapacita je množství tepla, které je potřebné k ohřevu jednosložkové soustavy, která nemění své složení ani skupenství, o jeden teplotní stupeň (stupeň Celsia nebo Kelvina). Tepelné kapacity patří mezi základní termodynamické vlastnosti látek.

Spotřebuje-li se na ohřev látky z teploty T_1 na teplotu T_2 množství tepla Q , je **střední tepelná kapacita** \bar{C} dána vztahem:

$$\bar{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1} = \frac{Q}{\Delta T} \quad [\text{J K}^{-1}] \quad (1.1)$$

Střední tepelná kapacita závisí na teplotách T_1 , T_2 . Proto pro přesnou definici tepelné kapacity je uvažován infinitezimální (velmi malý) teplotní interval dT .

$$C = \lim_{(T_2 - T_1) \rightarrow 0} \frac{Q}{T_2 - T_1} = \frac{\delta Q}{dT} \quad [\text{J K}^{-1}] \quad (1.2)$$

Veličina C , definovaná rovnicí (1.2), se nazývá **(pravá) tepelná kapacita**.

Symbol dT představuje velmi malou změnu teploty a matematicky má význam totálního diferenciálu, protože teplota patří mezi stavové veličiny – všechny stavové veličiny mají totální diferenciál – **stavové veličiny závisí pouze na okamžitém stavu soustavy**, nezávisí na cestě děje.

Symbol δQ představuje velmi malou změnu tepla a nemá význam totálního diferenciálu, protože teplo nepatří obecně mezi stavové veličiny. Teplo, které soustava vymění s okolím, závisí obecně nejen na počátečním a konečném stavu soustavy, ale rovněž na způsobu provedení děje.

Souvislost mezi pravou a střední tepelnou kapacitou udává vztah

$$\bar{C} = \frac{1}{T_2 - T_1} \cdot \int_{T_1}^{T_2} C dT \quad (1.3)$$

Rovnice (1.1), (1.2) nestačí k úplnému určení tepelné kapacity, protože teplo vyměněné mezi soustavou a okolím závisí na charakteru děje – **na způsobu ohřevu látky**. Z těchto důvodů definujeme v chemické termodynamice tyto tepelné kapacity:

Izobarická tepelná kapacita C_p pro izobarický ($p=\text{konst.}$) ohřev látky a **izochorická tepelná kapacita** pro izochorický ohřev ($V=\text{konst.}$) látky

$$C_p = \frac{dQ_p}{dT} \quad [\text{J K}^{-1}] \quad C_v = \frac{dQ_v}{dT} \quad [\text{J K}^{-1}] \quad (1.4)$$

Symbol dQ_p (dQ_v) představuje velmi malou změnu tepla - **při izobarickém (izochorickém) ději má teplo vlastnosti stavové veličiny** – nezávisí na cestě děje – závisí pouze na počátečním a konečném stavu soustavy.

Tepelné kapacity definované vztahy (1.1), (1.2) a (1.4) představují **extenzivní veličiny** – závisí na velikosti soustavy. Abychom vyloučili tento vliv na hodnotu tepelné kapacity, definujeme **molární a specifickou (měrnou) tepelnou kapacitu**.

Molární tepelná kapacita je vztažena na jednotkové látkové množství soustavy (složky). Podle způsobu ohřevu může být izobarická nebo izochorická.

$$C_{p,m} = \frac{C_p}{n} = \frac{1}{n} \cdot \frac{dQ_p}{dT} \quad [\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}] \quad C_{v,m} = \frac{C_v}{n} = \frac{1}{n} \cdot \frac{dQ_v}{dT} \quad [\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}] \quad (1.5)$$

Souvislost mezi $C_{p,m}$ a $C_{v,m}$:

- ideální plyny – platí Mayerova rovnice $C_{p,m} - C_{v,m} = R$

- látky tuhé nebo kapalné – platí $C_{p,m} \cong C_{v,m}$

Specifická tepelná kapacita je definována na jednotku hmotnosti soustavy (látky). Podle způsobu stanovení může být izobarická nebo izochorická.

$$c_p = \frac{1}{m} \cdot \frac{dQ_p}{dT} \quad [\text{J K}^{-1} \text{kg}^{-1}] \quad c_v = \frac{1}{m} \cdot \frac{dQ_v}{dT} \quad [\text{J K}^{-1} \text{kg}^{-1}] \quad (1.6)$$

Souvislost mezi molární tepelnou kapacitou a specifickou tepelnou kapacitou je dána vztahem:

$$c_p = \frac{C_{p,m}}{M} \quad [\text{J K}^{-1} \text{kg}^{-1}] \quad c_v = \frac{C_{v,m}}{M} \quad [\text{J K}^{-1} \text{kg}^{-1}] \quad (1.7)$$

M je molární hmotnost látky [kg mol^{-1}].

Tepelné kapacity definované vztahy (1.5), (1.6) představují **intenzivní veličiny** – intenzivní veličiny nezávisí na velikosti soustavy.

Závislost tepelné kapacity látek na teplotě.

Tepelné kapacity látek jsou obecně závislé na teplotě. Pro praktické účely bývá tato závislost vyjádřena empirickou rovnicí nejčastěji ve formě polynomického rozvoje.

$$C_{p,m}^o = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + d \cdot T^{-2} \quad <T_1 - T_2> \quad (1.8)$$

a, b, c, d.....empirické konstanty, závisí na charakteru látky, platí pouze v definovaném teplotním rozmezí. Uvedený empirický vztah je proto možné používat pouze v teplotním intervalu, pro který byly empirické konstanty určeny. Dolní mez tohoto intervalu bývá většinou 298,15 K, horní mez je většinou rovna teplotě fázové přeměny.

$C_{p,m}^o$ izobarická molární tepelná kapacita látky při standardním tlaku p^o . Hodnoty $C_{p,m}^o$ v závislosti na teplotě jsou uváděny ve fyzikálně-chemických tabulkách, obvykle v této formě – viz. tab.1.

Tab.1 Izobarické molární tepelné kapacity prvků a sloučenin a jejich závislost na teplotě – ilustrativní příklad tabelárního zpracování

$C_{p,m}^o = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + d \cdot T^{-2} \quad [\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}]$					
Látka	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	$d \cdot 10^{-5}$	Teplotní interval platnosti $C_{p,m}^o$ [K]
Ni(s) ^α	17,01	29,50	-	-	298,15 – 631,15
Ni(s) ^β	25,14	7,54	-	-	631,15 - 1728,15
Ni(l)	38,55	-	-	-	1728,15 – 2000,15
NO(g)	27,68	7,44	-1,43	-0,15	298,15 – 3000,15
SO ₃ (g)	57,14	27,35	-7,73	-12,91	298,15 – 2000,15

Podle údajů uvedených v Tab. 1 pro molární tepelnou kapacitu látek platí:

$$\text{Ni(s)}^\alpha \quad C_{p,m}^o = 17,01 + 29,50 \cdot 10^{-3} \cdot T \quad [\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}]$$

$$\text{Ni(s)}^\beta \quad C_{p,m}^o = 25,14 + 7,54 \cdot 10^{-3} \cdot T \quad [\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}]$$

$$\text{Ni(l)} \quad C_{p,m}^o = 38,55 \quad [\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}]$$

$$\text{NO(g)} C_{p,m}^{\circ} = 27,68 + 7,44 \cdot 10^{-3} \cdot T - 1,43 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 0,15 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \quad [\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$$

$$\text{SO}_3(\text{g}) C_{p,m}^{\circ} = 57,14 + 27,35 \cdot 10^{-3} \cdot T - 7,73 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 12,91 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \quad [\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$$

Při praktických výpočtech se často horní index $^{\circ}$ u $C_{p,m}$ vynechává, protože ve většině případů se jedná o tlak standardní.

Změna tepelné kapacity při chemické reakci

Chemická reakce je charakterizována přeměnou reaktantů (výchozích látek) na látky konečné (produkty). Protože tepelná kapacita závisí na charakteru látky, dochází při chemické reakci ke změně tepelné kapacity celé soustavy.

Změna tepelné kapacity chemické reakce při **konstantní teplotě** se vypočte podle vztahu

$$\Delta_r C_{p,m}^{\circ} = \sum_i [v_i \cdot (C_{p,m}^{\circ})_i]_{\text{produkty}} - \sum_i [v_i \cdot (C_{p,m}^{\circ})_i]_{\text{reaktanty}} \quad [\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}], \quad T = \text{konst.} \quad (1.9)$$

kde $(C_{p,m}^{\circ})_i$ jsou izobarické molární tepelné kapacity jednotlivých reagujících látek a v_i jsou příslušné stechiometrické koeficienty.

Změna tepelné kapacity při chemické reakci v závislosti na teplotě je dána vztahem:

$$\Delta_r C_{p,m}^{\circ} = \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c \cdot T^2 + \Delta d \cdot T^{-2} \quad [\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}] \quad (1.10)$$

$$\Delta a = \sum_i [v_i \cdot a_i]_{\text{produkty}} - \sum_i [v_i \cdot a_i]_{\text{reaktanty}}$$

$$\Delta b = \sum_i [v_i \cdot b_i]_{\text{produkty}} - \sum_i [v_i \cdot b_i]_{\text{reaktanty}}$$

$\Delta c, \Delta d$ je definováno obdobně.

Teplotní závislost pro tepelné kapacity jednotlivých látek, které se účastní reakce, je dána vztahem (1.8).

Veličina $\Delta C_{p,m}^{\circ}$ platí pro definované teplotní rozmezí, které představuje průnik teplotních intervalů platnosti tepelných kapacit všech látek, které vystupují v chemické reakci.

ŘEŠENÉ PŘÍKLADY

1. Izobarickou molární tepelnou kapacitu vodní páry ve stavu ideálního plynu popisuje v teplotním intervalu $< 300\text{K} - 1000\text{K} >$ vztah:

$$C_{p,m}^{\circ} = a + b \cdot T + c \cdot T^2 = 31,63 + 5,083 \cdot 10^{-3} \cdot T + 4,597 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \quad [\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$$

$$M_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{ g mol}^{-1}$$

Vypočítejte:

- závislost izochorické molární tepelné kapacity vodní páry na teplotě pro teplotní interval 300 – 1000 K.
- hodnotu izobarické molární a izochorické molární tepelné kapacity pro teplotu 500K.
- závislost izobarické specifické a izochorické specifické tepelné kapacity na teplotě pro teplotní interval 300 – 1000 K.

- d) hodnotu izobarické specifické a izochorické specifické tepelné kapacity pro teplotu 500K
 e) hodnotu střední izochorické molární a střední izochorické specifické tepelné kapacity pro teplotní intervaly
 1) <300 – 1100 K>
 2) <300 – 950 K>.
 f) hodnotu střední izobarické molární a střední izobarické specifické tepelné kapacity pro teplotní intervaly
 1) <300 – 1100 K>
 2) <300 – 950 K>.

Řešení:

ad a) souvislost mezi izobarickou a izochorickou molární tepelnou kapacitou pro ideální plyn popisuje Mayerův vztah: $C_{p,m} - C_{v,m} = R$. Dosazením $C_{p,m}^o = f(T)$ [viz zadání] do Mayerovy rovnice dostaneme závislost $C_{v,m} = f(T)$.

$$C_{p,m}^o = 31,63 + 5,083 \cdot 10^{-3} \cdot T + 4,597 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \quad [\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$$

$$C_{v,m} = C_{p,m} - R = 31,63 + 5,083 \cdot 10^{-3} \cdot T + 4,597 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 8,314$$

$$C_{v,m} = 23,316 + 5,083 \cdot 10^{-3} \cdot T + 4,597 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \quad [\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}] \quad T \in < 300 - 1000\text{K} >$$

ad b) dosazením teploty 500 K do závislosti $C_{p,m}^o = f(T)$ [viz zadání příkladu], a do $C_{v,m} = f(T)$ [viz část ad a)] získáme hodnotu izobarické molární a izochorické molární tepelné kapacity při požadované teplotě.

$$C_{p,m}^o = 31,63 + 5,083 \cdot 10^{-3} \cdot T + 4,597 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \quad [\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$$

$$C_{p,m}^o(500\text{K}) = 31,63 + 5,083 \cdot 10^{-3} \cdot 500 + 4,597 \cdot 10^{-6} \cdot 500^2$$

$$C_{p,m}^o(500\text{K}) = 35,32 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$C_{v,m} = 23,316 + 5,083 \cdot 10^{-3} \cdot T + 4,597 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

$$C_{v,m} = 23,316 + 5,083 \cdot 10^{-3} \cdot 500 + 4,597 \cdot 10^{-6} \cdot 500^2$$

$$C_{v,m}(500\text{K}) = 27,0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

ad c) dosazením $C_{p,m}^o = f(T)$ [viz zadání příkladu]) a $C_{v,m} = f(T)$ (viz část ad a)] do vztahu (1.7) dostaneme izobarickou specifickou a izochorickou specifickou tepelnou kapacitu.

$$c_p^o = \frac{C_{p,m}^o}{M} \quad c_v = \frac{C_{v,m}}{M}$$

$$c_p^o = \frac{31,63 + 5,083 \cdot 10^{-3} \cdot T + 4,597 \cdot 10^{-6} \cdot T^2}{18}$$

$$c_p^o = 1,757 + 0,282 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,255 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \quad [\text{J K}^{-1} \text{ g}^{-1}] \quad T \in < 300 - 1000\text{K} >$$

$$c_v = \frac{23,316 + 5,083 \cdot 10^{-3} \cdot T + 4,597 \cdot 10^{-6} \cdot T^2}{18}$$

$$c_v = 1,295 + 0,282 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,255 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \quad [\text{J K}^{-1} \text{ g}^{-1}] \quad T \in < 300 - 1000\text{K} >$$

ad d) dosazením teploty 500 K do závislosti $c_p^o = f(T)$ a do závislosti $c_v = f(T)$ [viz výsledky části ad c)] získáme hledanou hodnotu izobarické specifické a izochorické specifické tepelné kapacity při teplotě 500K.

$$c_p^o = 1,757 + 0,282 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,255 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

$$c_p^o(500 \text{ K}) = 1,757 + 0,282 \cdot 10^{-3} \cdot 500 + 0,255 \cdot 10^{-6} \cdot 500^2$$

$$\underline{c_p^o(500 \text{ K}) = 1,96 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}}$$

$$c_v = 1,295 + 0,282 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,255 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

$$c_v(500 \text{ K}) = 1,295 + 0,282 \cdot 10^{-3} \cdot 500 + 0,255 \cdot 10^{-6} \cdot 500^2$$

$$\underline{c_v(500 \text{ K}) = 1,5 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}}$$

Další možné řešení představuje použití vztahu (1.7). Hodnotu $C_{p,m}^o(500 \text{ K})$ - viz **ad b)**, případně $C_{v,m}(500 \text{ K})$ - viz **ad b)** vydělíme molární hmotností látky.

$$c_p^o = \frac{C_{p,m}^o(500 \text{ K})}{M} = \frac{35,321}{18} = 1,96 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$$

$$\underline{c_v = \frac{C_{v,m}(500 \text{ K})}{M} = \frac{27,0}{18} = 1,5 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}}$$

ad e) pro první teplotní interval <300 – 1100K> nelze hodnotu střední izochorické molární tepelné kapacity a střední izochorické specifické tepelné kapacity vypočítat, protože závislost izochorické molární tepelné kapacity platí pouze v intervalu: <300 – 1000K> - viz zadání příkladu a část ad a). Teplotní interval <300 – 950K> zahrnuje teploty, ve kterých platí teplotní závislost c_v , a proto pro tento teplotní interval lze vypočítat hodnoty středních tepelných kapacit aplikací vztahu (1.3).

$$\bar{c}_v = \frac{1}{T_2 - T_1} \cdot \int_{T_1}^{T_2} c_v dT$$

Teploty T_1 , T_2 jsou dány v zadání úkolu e), závislost izochorické specifické tepelné kapacity na teplotě je odvozena v části ad c).

$$T_1 = 300 \text{ K}, \quad T_2 = 950 \text{ K}, \quad c_v = 1,295 + 0,282 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,255 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \quad [\text{J K}^{-1} \text{ g}^{-1}]$$

$$\bar{c}_v = \frac{1}{950 - 300} \cdot \int_{300}^{950} (1,295 + 0,282 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,255 \cdot 10^{-6} \cdot T^2) dT$$

$$\bar{c}_v = \frac{1}{950 - 300} \cdot \left[1,295 \cdot T + \frac{0,282 \cdot 10^{-3} \cdot T^2}{2} + \frac{0,255 \cdot 10^{-6} \cdot T^3}{3} \right]_{300}^{950}$$

$$\bar{c}_v = \frac{1}{950 - 300} \cdot [1,295 \cdot (950 - 300) + 0,141 \cdot 10^{-3} \cdot (950^2 - 300^2) + 0,085 \cdot 10^{-6} \cdot (950^3 - 300^3)]$$

$$\bar{c}_v = \frac{1}{950 - 300} \cdot [841,75 + 114,56 + 70,58]$$

$$\underline{\bar{c}_v = 1,579 \text{ J K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}}$$

Střední izochorická molární tepelná kapacita se vypočte dosazením do vztahu (1.7).

$$\bar{C}_{v,m} = \bar{c}_v \cdot M = 1,579 \cdot 18$$

$$\underline{\bar{C}_{V,m} = 28,422 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}$$

ad f) pro první teplotní interval <300 – 1100K> nelze hodnotu střední izobarické molární a střední izobarické specifické tepelné kapacity vypočítat, protože zadaná závislost izobarické molární tepelné kapacity platí pouze v intervalu <300 – 1000K> - **viz zadání příkladu**. Teplotní interval <300 – 950K> zahrnuje teploty, ve kterých platí teplotní závislost c_p , a proto pro tento teplotní interval lze vypočítat hodnoty středních tepelných kapacit aplikací vztahu (1.3).

$$\bar{c}_p = \frac{1}{T_2 - T_1} \cdot \int_{T_1}^{T_2} c_p dT$$

$$T_1 = 300 \text{ K}, \quad T_2 = 950 \text{ K}$$

Závislost specifické izochorické tepelné kapacity na teplotě je vypočtena v části **ad c**.

$$c_p^o = 1,757 + 0,282 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,255 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \quad [\text{J K}^{-1} \text{ g}^{-1}]$$

$$\bar{c}_p = \frac{1}{950 - 300} \cdot \int_{300}^{950} (1,757 + 0,282 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,255 \cdot 10^{-6} \cdot T^2) dT$$

$$\bar{c}_p = \frac{1}{950 - 300} \cdot \left[1,757 \cdot T + \frac{0,282 \cdot 10^{-3} \cdot T^2}{2} + \frac{0,255 \cdot 10^{-6} \cdot T^3}{3} \right]_{300}^{950}$$

$$\bar{c}_p = \frac{1}{950 - 300} \cdot [1,757 \cdot (950 - 300) + 0,141 \cdot 10^{-3} \cdot (950^2 - 300^2) + 0,085 \cdot 10^{-6} \cdot (950^3 - 300^3)]$$

$$\bar{c}_p = \frac{1}{950 - 300} \cdot [1142,05 + 114,56 + 70,58]$$

$$\underline{\bar{c}_p = 2,042 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}$$

Střední izobarická molární tepelná kapacita se vypočte dosazením do vztahu (1.7):

$$\bar{C}_{p,m} = \bar{c}_p \cdot M = 2,042 \cdot 18$$

$$\underline{\bar{C}_{p,m} = 36,76 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}$$

2. Vypočítejte (obecně) závislost střední izochorické specifické tepelné kapacity látky na teplotě pro teplotní interval < $T_1 - T_2$ >, platí-li:

$$c_v = 1,295 + 0,282 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,255 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 3,3 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \quad [\text{J K}^{-1} \text{ g}^{-1}] \quad T \in \langle 300 - 1000\text{K} \rangle$$

Řešení:

Závislost střední izochorické specifické tepelné kapacity na teplotě lze vyjádřit použitím vztahu (1.3).

$$\bar{c}_v = \frac{1}{T_2 - T_1} \cdot \int_{T_1}^{T_2} c_v dT$$

$$\bar{c}_v = \frac{1}{T_2 - T_1} \cdot \int_{T_1}^{T_2} (1,295 + 0,282 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,255 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 3,3 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}) dT$$

$$\bar{c}_v = \frac{1}{T_2 - T_1} \cdot \left[1,295 \cdot T + \frac{0,282 \cdot 10^{-3} \cdot T^2}{2} + \frac{0,255 \cdot 10^{-6} \cdot T^3}{3} - 3,3 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} \right]_{T_1}^{T_2}$$

$$\bar{c}_v = \frac{1}{T_2 - T_1} \cdot [1,295 \cdot (T_2 - T_1) + 0,141 \cdot 10^{-3} \cdot (T_2^2 - T_1^2) + 0,085 \cdot 10^{-6} \cdot (T_2^3 - T_1^3) - 3,3 \cdot 10^5 \cdot (T_2^{-1} - T_1^{-1})]$$

$$\bar{c}_v = 1,295 + 0,141 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{(T_2 - T_1) \cdot (T_2 + T_1)}{T_2 - T_1} + 0,085 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{(T_2 - T_1) \cdot (T_2^2 + T_1 \cdot T_2 + T_1^2)}{T_2 - T_1} - 3,3 \cdot 10^5 \cdot \frac{1}{T_2 - T_1} \cdot \frac{T_1 - T_2}{T_1 \cdot T_2}$$

$$\bar{c}_v = 1,295 + 0,141 \cdot 10^{-3} \cdot (T_2 + T_1) + 0,085 \cdot 10^{-6} \cdot (T_2^2 + T_1 \cdot T_2 + T_1^2) + 3,3 \cdot 10^5 \cdot \frac{1}{T_1 \cdot T_2} \quad [\text{J K}^{-1} \text{ g}^{-1}]$$

Tato závislost platí pro teplotní interval $\langle T_1 - T_2 \rangle$, přičemž teploty T_1, T_2 jsou z intervalu $\langle 300 - 1000 \text{ K} \rangle$.

3. Vypočtete změnu tepelné kapacity při teplotě 298,15 K pro chemickou reakci
 $2 \text{ AgCl(s)} + \text{H}_2(\text{g}) = 2 \text{ Ag(s)} + 2 \text{ HCl(g)}$
 je-li dáno:

Látka	Ag(s)	HCl(g)	AgCl(s)	H ₂ (g)
$C_{p,m}^{\circ}$ (298,15K) [J K ⁻¹ mol ⁻¹]	24,608	29,161	50,876	28,857

Řešení:

Změnu tepelné kapacity při teplotě 298,15 K lze určit pomocí vztahu (1.9).

$$\Delta_r C_{p,m}^{\circ} = 2 \cdot C_{p,m}^{\circ}(\text{Ag(s)}) + 2 \cdot C_{p,m}^{\circ}(\text{HCl(g)}) - 2 \cdot C_{p,m}^{\circ}(\text{AgCl(s)}) - C_{p,m}^{\circ}(\text{H}_2(\text{g}))$$

$$\Delta_r C_{p,m}^{\circ} = 2 \cdot 24,608 + 2 \cdot 29,161 - 2 \cdot 50,876 - 28,857$$

$$\Delta_r C_{p,m}^{\circ} = -23,071 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \Rightarrow \text{změna tepelné kapacity pro chemickou reakci je}$$

záporná, proto reakční veličiny (reakční entalpie, reakční entropie) s rostoucí teplotou klesají. Uvedená hodnota platí pouze pro teplotu 298,15 K.

4. Vypočtete závislost změny tepelné kapacity na teplotě $\Delta_r C_{p,m}^{\circ} = f(T)$ pro chemickou reakci
 $\text{CaC}_2(\text{s}) + 4 \text{ H}_2(\text{g}) = \text{Ca(s)} + 2 \text{ CH}_4(\text{g})$
 a určete rozsah platnosti pro získanou teplotní závislost:

Látka	$C_{p,m}^{\circ} = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + d \cdot T^{-2}$ [J K ⁻¹ mol ⁻¹]				Teplotní interval platnosti $C_{p,m}^{\circ}$ [K]
	a	b · 10 ³	c · 10 ⁶	d · 10 ⁻⁵	
Ca(s)	22,25	13,95	-	-	298,15 – 737,15
CH ₄ (g)	23,67	47,93	-	-1,93	298,15 – 1500,15
CaC ₂ (s)	68,72	11,90	-	-8,67	298,15 – 720,15
H ₂ (g)	27,32	3,27	-	0,5	298,15 – 1800,15

Řešení:

Závislost změny tepelné kapacity na teplotě pro danou reakci se vypočte dosazením do vztahu (1.10).

$$\Delta_r C_{p,m}^{\circ} = \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c \cdot T^2 + \Delta d \cdot T^{-2}$$

$$\Delta a = [22,25 + 2 \cdot 23,67] - [1 \cdot 68,72 + 4 \cdot 27,32] = -108,41$$

$$\Delta b = [1 \cdot 13,95 + 2 \cdot 47,93] - [1 \cdot 11,90 + 4 \cdot 3,27] \cdot 10^{-3} = 84,83 \cdot 10^{-3}$$

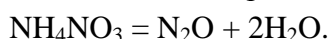
$$\Delta c = 0$$

$$\Delta d = [0 + 2 \cdot (-1,93)] - [(-8,67) + 4 \cdot 0,5] \cdot 10^5 = 2,81 \cdot 10^5$$

$$\Delta C_{p,m}^{\circ} = -108,41 + 84,83 \cdot 10^{-3} \cdot T + 2,81 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \quad [\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$$

Získaná závislost $\Delta C_{p,m}^{\circ} = f(T)$ platí pro teploty $T \in \langle 298,15\text{K} - 720,15\text{K} \rangle$.

5. Určete závislost změny molární tepelné kapacity na teplotě $\Delta_r C_{p,m}^{\circ} = f(T)$ pro reakční soustavu, ve které probíhá reakce rozkladu dusičnanu amonného podle rovnice:



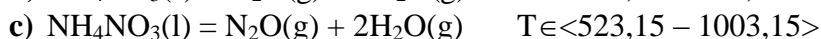
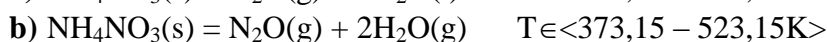
Nalezněte závislost ve tvaru: $\Delta C_{p,m}^{\circ} = \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c \cdot T^2 + \Delta d \cdot T^{-2}$

Zadaná data:

Látka	$C_{p,m}^{\circ} = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + d \cdot T^{-2}$ [J K ⁻¹ mol ⁻¹]				Teplotní interval platnosti $C_{p,m}^{\circ}$ [K]
	a	b · 10 ³	c · 10 ⁶	d · 10 ⁵	
NH ₄ NO ₃ (s)	19,4	10,2	1	-	298,15 - 523,15
NH ₄ NO ₃ (l)	11,6	2,8	3,2	-6,5	523,15 - 1003,15
N ₂ O(g)	38,1	22,7	-	-	298,15 - 2150,15
H ₂ O(l)	30,47	-15,39	17,94	-2	298,15 - 373,15
H ₂ O(g)	27,28	3,26	-	0,5	373,15 - 1800,15

Řešení:

Ze zadání plyne, že reakce rozkladu dusičnanu amonného může v závislosti na teplotě probíhat s látkami v různém skupenství, je tedy nezbytně nutné stanovit teplotní intervaly, ve kterých budou hledané závislosti $\Delta_r C_{p,m}^{\circ} = f(T)$ platné:



ad a) výpočet $\Delta_r C_{p,m}^{\circ} = f(T)$ pro reakci $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s}) = \text{N}_2\text{O}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

a pro teplotní rozmezí $\langle 298,15 - 373,15\text{K} \rangle$. Jedná se o reakci bez fázové přeměny látek. Výpočet provedeme dosazením do vztahu (1.10).

$$\Delta a = [38,1 + 2 \cdot 30,47] - 19,4 = \mathbf{79,64}$$

$$\Delta b = [(22,7 + 2 \cdot (-15,39)) - 10,2] \cdot 10^{-3} = \mathbf{-18,28 \cdot 10^{-3}}$$

$$\Delta c = [0 + 2 \cdot 17,94 - 1] \cdot 10^{-6} = \mathbf{34,88 \cdot 10^{-6}}$$

$$\Delta d = [0 + 2 \cdot (-2) - 0] \cdot 10^5 = \mathbf{-4 \cdot 10^5}$$

$$\Delta C_{p,m}^{\circ} = 79,64 - 18,28 \cdot 10^{-3} \cdot T + 34,88 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 4 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \quad [\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$$

$T \in \langle 298,15 - 373,15\text{K} \rangle$

ad b) výpočet $\Delta_r C_{p,m}^{\circ} = f(T)$ pro reakci $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s}) = \text{N}_2\text{O}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$

a pro teplotní rozmezí <373,15 – 523,15K>. Jedná se o reakci s fázovou přeměnou jedné látky – H₂O v plynném skupenství. Výpočet provedeme dosazením do vztahu (1.10).

$$\Delta a = [(38,1 + 2.27,28) - 19,4] = \mathbf{73,26}$$

$$\Delta b = [(22,7 + 2.3,26) - 10,2] \cdot 10^{-3} = \mathbf{19,02 \cdot 10^{-3}}$$

$$\Delta c = [(0 + 2.0) - 1] \cdot 10^{-6} = \mathbf{-1 \cdot 10^{-6}}$$

$$\Delta d = [0 + 2.0,5) - 0] \cdot 10^5 = \mathbf{1 \cdot 10^5}$$

$$\Delta C_{p,m}^{\circ} = 73,26 + 19,2 \cdot 10^{-3} \cdot T - 1 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 1 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \quad [\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$$

$$\mathbf{T \in <373,15 - 523,15K>}$$

ad c) výpočet $\Delta_r C_{p,m}^{\circ} = f(T)$ $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{l}) = \text{N}_2\text{O}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$

a pro teplotní rozmezí <523,15 – 1003,15K>. Jedná se o reakci s fázovou přeměnou dvou látek – H₂O v plynném skupenství, roztavený NH₄NO₃. Výpočet provedeme dosazením do vztahu (1.10).

$$\Delta a = [(38,1 + 2.27,28) - 11,6] = \mathbf{81,06}$$

$$\Delta b = [(22,7 + 2.3,26) - 2,8] \cdot 10^{-3} = \mathbf{26,42 \cdot 10^{-3}}$$

$$\Delta c = [(0 + 2.0) - 3,2] \cdot 10^{-6} = \mathbf{-3,2 \cdot 10^{-6}}$$

$$\Delta d = [(0 + 2.0,5) - (-6,5)] \cdot 10^5 = \mathbf{7,5 \cdot 10^5}$$

$$\Delta C_{p,m}^{\circ} = 81,06 + 26,42 \cdot 10^{-3} \cdot T - 3,2 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 7,5 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \quad [\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$$

$$\mathbf{T \in <523,15 - 1003,15K>}$$

PŘÍKLADY K ŘEŠENÍ - TEPELNÁ KAPACITA LÁTEK

1. Teplotní závislost měrné tepelné kapacity FeSO₄(s) za stálého tlaku je dána vztahem:

$$c_p^{\circ} = 0,2458 + 0,0142 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,0313 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 0,1863 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \quad [\text{cal K}^{-1} \text{ g}^{-1}]$$

pro $T \in <298,15 \text{ K} - 944 \text{ K} >$

Vypočítejte:

- molární tepelnou kapacitu FeSO₄(s) za stálého tlaku při teplotě 621 K
- střední molární tepelnou kapacitu za stálého tlaku pro teplotní interval <298,15 K – 944 K>. Výsledky uveďte v J.K⁻¹.mol⁻¹.

$$M_{\text{FeSO}_4} = 151,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$[\text{a) } 138,80 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad \text{b) } 128,12 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$$

2. Určete střední měrnou tepelnou kapacitu CaO(s) za stálého objemu pro teplotní interval 1200°C – 1300°C. Molární tepelná kapacita CaO(s) za stálého tlaku je dána vztahem:

$$C_{p,m}^{\circ} = 49,62 + 4,52 \cdot 10^{-3} \cdot T - 6,95 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \quad [\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}]$$

platné pro $T \in <298,15 \text{ K} - 2983 \text{ K} >$. $M_{\text{CaO}} = 56,8 \text{ g mol}^{-1}$

$$[\bar{c}_v^{\circ} \approx \bar{c}_p^{\circ} \approx 0,989 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}]$$

3. Objemová izochorická tepelná kapacita $\text{SO}_2(\text{g})$ je při teplotě $T = 423 \text{ K}$ a tlaku 101325 Pa rovna $1,046 \text{ J K}^{-1} \text{ dm}^{-3}$. Za předpokladu, že oxid siřičitý se chová jako ideální plyn, vypočítejte pro teplotu $T = 423 \text{ K}$

a) hodnotu molární izobarické tepelné kapacity $C_{p,m}^{\circ}$

b) hodnotu izochorické specifické tepelné kapacity c_v $M_{\text{SO}_2} = 64 \text{ g mol}^{-1}$

[a) $44,62 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ b) $0,567 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$]

4. Měrná tepelná kapacita $\text{Fe}(\text{s})$ za stálého tlaku je dána rovnicí teplotní závislosti,

$$c_p^{\circ} = 0,12047 + 0,0313 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,107 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 0,01242 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \quad [\text{cal K}^{-1} \text{ g}^{-1}],$$

která platí pro teplotní rozmezí $<298,15 \text{ K} - 800 \text{ K}>$.

Vypočítejte pro teplotní interval $300^{\circ}\text{C} - 500^{\circ}\text{C}$ hodnotu střední molární izobarické tepelné kapacity $\text{Fe}(\text{s})$ v jednotkách $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

$M_{\text{Fe}} = 55,85 \text{ g mol}^{-1}$

[$\bar{C}_{p,m}^{\circ} = 43,83 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$]

5. Molární izochorická tepelná kapacita $\text{NH}_3(\text{g})$ je daná teplotní závislostí

$$C_{v,m} = 17,476 + 31,62 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,35 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \quad [\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$$

která platí pro teploty $T \in <298,15 \text{ K} - 800 \text{ K}>$.

Za předpokladu, že $\text{NH}_3(\text{g})$ se chová jako ideální plyn, vypočítejte pro teplotní interval $300 - 500 \text{ K}$:

a) střední molární tepelnou kapacitu $\text{NH}_3(\text{g})$ za stálého tlaku,

b) střední měrnou tepelnou kapacitu $\text{NH}_3(\text{g})$ za stálého tlaku.

$M(\text{NH}_3) = 17,03 \text{ g mol}^{-1}$

[a) $\bar{C}_{p,m}^{\circ} = 38,671 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ b) $\bar{c}_p^{\circ} = 2,27 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$]

6. Určete rovnici teplotní závislosti střední molární tepelné kapacity $\text{CO}(\text{g})$ za stálého tlaku pro teplotní interval $300 \text{ K} - T$. Molární tepelná kapacita $\text{CO}(\text{g})$ za stálého tlaku je dána vztahem:

$$C_{p,m}^{\circ} = 28,41 + 4,1 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,46 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \quad [\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$$

a platí pro teplotní rozmezí $<298,15 \text{ K} - 2500 \text{ K}>$.

[$\bar{C}_{p,m}^{\circ} = 29,025 + 2,05 \cdot 10^{-3} \cdot T - 1,53 \cdot 10^2 \cdot T^{-1} \quad [\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$]

7. Střední molární tepelná kapacita $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ za stálého tlaku je v teplotním intervalu

$<0^{\circ}\text{C} - t^{\circ}\text{C}>$ (pro $0^{\circ}\text{C} \leq t \leq 1226^{\circ}\text{C}$) dána teplotní závislostí:

$$\bar{C}_{p,m}^{\circ} = 33,576 + 7,7 \cdot 10^{-3} \cdot t \quad [\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}]$$

Vypočítejte $C_{p,m}^{\circ}$ pro $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ při teplotě $308,15 \text{ K}$.

[$34,115 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$]

8. Pro izobarickou molární tepelnou kapacitu vzduchu v závislosti na teplotě platí vztah:
 $C_{p,m}^{\circ} = 27,2 + 4,184 \cdot 10^{-3} T$ [J K⁻¹ mol⁻¹] $T \in \langle 298\text{K} - 2500\text{K} \rangle$.

Sřední molární hmotnost vzduchu $M = 28,96$ g mol⁻¹ a $C_{p,m} / C_{v,m} = 1,4$.

Vypočtete:

- izobarickou a izochorickou pravou molární tepelnou kapacitu vzduchu pro teploty $T = 373\text{K}$ a $T = 673\text{K}$.
- izobarickou a izochorickou specifickou tepelnou kapacitu vzduchu pro teploty $T = 373\text{K}$ a $T = 673\text{K}$.
- izobarickou střední molární tepelnou kapacitu vzduchu v teplotním intervalu 373 - 673K.
- izobarickou střední specifickou tepelnou kapacitu vzduchu v teplotním intervalu 373 až 673K.

[a) $T = 373\text{K}$ $C_{p,m}^{\circ} = 28,76$ J K⁻¹ mol⁻¹ $C_{v,m} = 20,54$ J K⁻¹ mol⁻¹

$T = 673\text{K}$ $C_{p,m}^{\circ} = 30,02$ J K⁻¹ mol⁻¹ $C_{v,m} = 21,44$ J K⁻¹ mol⁻¹]

[b) $T = 373\text{K}$ $c_p = 0,993$ J K⁻¹ g⁻¹ $c_v = 0,709$ J K⁻¹ g⁻¹

$T = 673\text{K}$ $c_p = 1,037$ J K⁻¹ g⁻¹ $c_v = 0,740$ J K⁻¹ g⁻¹

[c) $\bar{C}_{p,m}^{\circ} = 29,39$ J K⁻¹ mol⁻¹]

[d) $\bar{c}_p^{\circ} = 1014,85$ J K⁻¹ kg⁻¹]

9. Teplotní závislost střední molární tepelné kapacity CO₂(g) za stálého tlaku je v teplotním intervalu $\langle 300[\text{K}] - T[\text{K}] \rangle$ dána vztahem:

$$\bar{C}_{p,m}^{\circ} = 45,5 + 4,52 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,02847 \cdot 10^5 \cdot T^{-1}$$
 [J K⁻¹ mol⁻¹] pro teplotní rozmezí

$T \in \langle 300\text{K} - 2500\text{K} \rangle$. Vypočtete $C_{p,m}^{\circ}$ pro teplotu 50°C.

[40,196 J K⁻¹ mol⁻¹]

10. Vypočítejte specifickou izobarickou tepelnou kapacitu látky c_p , specifickou izochorickou tepelnou kapacitu látky c_v při teplotě 127°C a 327°C, dále pak hodnotu střední izobarické molární tepelné kapacity systému v rozmezí teplot 127°C – 327°C, je-li molární hmotnost sledované 42,8 g mol⁻¹ a dále platí:

$$C_{p,m}^{\circ} / C_{v,m} = 1,4$$

$$C_{p,m}^{\circ} = 27,2 + 2,325 \cdot 10^{-3} \cdot T$$
 [J K⁻¹ mol⁻¹] $T \in \langle 200\text{K} - 1000\text{K} \rangle$

[$c_p = 0,657$ J K⁻¹ g⁻¹] (127°C) $c_p = 0,666$ J K⁻¹ g⁻¹] (327°C)]

[$c_v = 0,469$ J K⁻¹ g⁻¹] (127°C) $c_v = 0,476$ J K⁻¹ g⁻¹] (327°C)]

[$\bar{C}_{p,m}^{\circ} = 28,363$ J K⁻¹ mol⁻¹] (127°C – 327°C)]

11. Závislost molární tepelné kapacity ZnS na teplotě je dána rovnicí:

$$C_{p,m}^{\circ} = 52,75 + 5,19 \cdot 10^{-3} \cdot T - 5,69 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$$
 [J K⁻¹ mol⁻¹]

pro teplotní rozmezí $\langle 273,15\text{K} - 1200,15\text{K} \rangle$.

Vypočtete:

- molární a měrnou izobarickou tepelnou kapacitu ZnS při teplotě 727°C
- střední molární a střední měrnou tepelnou kapacitu pro teplotní interval $\langle 0^{\circ}\text{C} - 272^{\circ}\text{C} \rangle$. $M_{\text{ZnS}} = 97,45$ g.mol⁻¹.

[a) $C_{p,m}^{\circ} = 57,372 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ $c_p = 588,733 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$]

[b) $\bar{C}_{p,m}^{\circ} = 51,079 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ $\bar{c}_p = 524,156 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$]

12. Teplotní závislost molární tepelné kapacity vodíku při stálém tlaku je pro teplotní rozmezí $\langle 298,15\text{K} - 3000\text{K} \rangle$ dána vztahem:

$$C_{p,m}^{\circ} = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,5 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \quad [\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$$

Předpokládejme, že se vodík chová jako ideální plyn. Vypočítejte:

- a) molární tepelnou kapacitu vodíku při stálém tlaku a stálém objemu pro $T = 1000 \text{ K}$
 b) měrnou tepelnou kapacitu vodíku při stálém tlaku a stálém objemu pro $T = 1000 \text{ K}$.

[a) $C_{p,m}^{\circ} = 30,59 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ $C_{v,m} = 22,276 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$]

[b) $c_p^{\circ} = 15,17 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$ $c_v = 11,05 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$]

13. Vypočtete měrnou izobarickou a izochorickou a molární izobarickou a izochorickou tepelnou kapacitu kyslíku při teplotě 20°C . Závislost izobarické molární tepelné kapacity kyslíku na teplotě má tvar

$$C_{p,m}^{\circ} = 28,50 + 6,43 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,84 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \quad [\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}],$$

který platí pro teplotní rozmezí $\langle 290,15\text{K} - 3000,15\text{K} \rangle$. Předpokládáme, že kyslík se chová jako ideální plyn.

[$c_p^{\circ} = 0,947 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$ $c_v = 0,688 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$]

[$C_{p,m}^{\circ} = 30,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ $C_{v,m} = 22,0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$]

14. Molární izobarická tepelná kapacita látky Z při teplotě $298,15 \text{ K}$ je rovna $25 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ a při teplotě 933 K je rovna $32 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Vypočtete:

a) $C_{p,m}^{\circ} = f(T)$ ve tvaru $C_{p,m}^{\circ} = a + b \cdot T$ pro teplotní rozmezí $\langle 298,15\text{K} - 933\text{K} \rangle$.

b) závislost specifické tepelné kapacity c_p° na teplotě. $M_Z = 27 \text{ g mol}^{-1}$

[$C_{p,m}^{\circ} = 21,71 + 11,03 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ [J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$ $T \in \langle 298,15 \text{ K} - 933 \text{ K} \rangle$]

[$c_p^{\circ} = 0,804 + 0,408 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ [J K}^{-1} \text{ g}^{-1}]$ $T \in \langle 298,15 \text{ K} - 933 \text{ K} \rangle$]

15. Byla sledována molární izobarická tepelná kapacita látky Z při různých teplotách a byly stanoveny tyto údaje:

t [$^{\circ}\text{C}$]	300	400	500
$C_{p,m}^{\circ}$ [$\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$]	16,79	17,99	19,22

Vyjádřete závislost molární izobarické tepelné kapacity na teplotě ve tvaru

$$C_{p,m}^{\circ} = a + b \cdot T + c \cdot T^2 \quad [\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}].$$

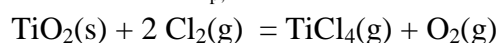
[$C_{p,m}^{\circ} = 10,508 + 10,1 \cdot 10^{-3} \cdot T + 1,5 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \text{ [J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$ $T \in \langle 573 \text{ K} - 773 \text{ K} \rangle$]

16. Střední izobarická molární tepelná kapacita látky A v intervalu 400 – 500K má hodnotu $46 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ a v intervalu 500 – 600K má hodnotu $54 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Určete teplotní závislost pro $C_{p,m}^{\circ}$ ve tvaru $C_{p,m}^{\circ} = a + b \cdot T$.

$$[C_{p,m}^{\circ} = 10 + 0,08 \cdot T [\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}] \quad T \in \langle 400 \text{ K} - 600 \text{ K} \rangle]$$

PŘÍKLADY K ŘEŠENÍ – ZMĚNA TEPELNÉ KAPACITY V PRŮBĚHU CHEMICKÉ REAKCE

1. Vypočtete $\Delta_r C_{p,m}^{\circ} = f(T)$ pro chemickou reakci

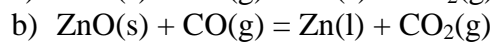
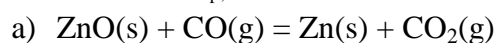


a určete rozsah platnosti pro získanou teplotní závislost:

Látka	$C_{p,m}^{\circ} = a + b \cdot T + d \cdot T^{-2}$ [J K ⁻¹ mol ⁻¹]			Teplotní interval platnosti $C_{p,m}^{\circ}$ [K]
	a	b · 10 ³	d · 10 ⁻⁵	
TiCl ₄ (g)	106,64	1,01	-9,89	298,15 – 2000,15
O ₂ (g)	30	4,19	-1,68	298,15 – 3000,15
Cl ₂ (g)	36,96	0,25	-2,85	298,15 – 3000,15
TiO ₂ (s)	75,29	1,17	-18,23	298,15 – 1800,15

$$[\Delta_r C_{p,m}^{\circ} = -12,57 + 3,53 \cdot 10^{-3} \cdot T + 12,36 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \text{ [J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}] \quad T \in \langle 298,15 \text{ K} - 1800,15 \text{ K} \rangle]$$

2. Vypočtete $\Delta_r C_{p,m}^{\circ} = f(T)$ pro chemické reakce



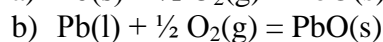
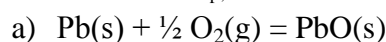
a určete rozsah platnosti vypočtených teplotních závislostí:

Látka	$C_{p,m}^{\circ} = a + b \cdot T + d \cdot T^{-2}$ [J K ⁻¹ mol ⁻¹]			Teplotní interval platnosti $C_{p,m}^{\circ}$ [K]
	a	b · 10 ³	d · 10 ⁻⁵	
Zn(s)	22,42	10,06		298,15 – 693,15
Zn(l)	31,43	-	-	693,15 – 1180,15
CO ₂ (g)	44,20	9,05	-8,55	298,15 – 2500,15
ZnO(s)	49,06	5,11	-9,13	298,15 – 1600,15
CO(g)	28,45	4,11	-0,46	298,15 – 2500,15

$$[a) \Delta_r C_{p,m}^{\circ} = -10,89 + 9,89 \cdot 10^{-3} \cdot T + 1,04 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \text{ [J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}] \quad T \in \langle 298,15 \text{ K} - 693,15 \text{ K} \rangle]$$

$$[b) \Delta_r C_{p,m}^{\circ} = -1,88 - 0,17 \cdot 10^{-3} \cdot T + 1,04 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \text{ [J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}] \quad T \in \langle 693,15 \text{ K} - 1180,15 \text{ K} \rangle]$$

3. Vypočtete $\Delta_r C_{p,m}^{\circ} = f(T)$ pro chemické reakce



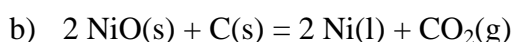
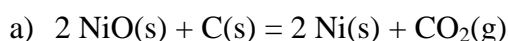
Látka	$C_{p,m}^{\circ} = a + b \cdot T + d \cdot T^{-2}$ [J K ⁻¹ mol ⁻¹]			Teplotní interval platnosti $C_{p,m}^{\circ}$ [K]
	a	b·10 ³	d·10 ⁻⁵	
Pb(s)	23,59	9,76	-	298,15 – 600,15
Pb(l)	32,47	-3,1	-	600,15 – 1200,15
O ₂ (g)	30,00	4,19	-1,68	298,15 – 3000,15
PbO(s)	37,92	26,82		298,15 – 1163,15

a určete rozsah platnosti vypočtených závislostí:

$$[a] \Delta C_{p,m}^{\circ} = -0,67 + 14,965 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,84 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \text{ [J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}] \quad T \in \langle 298,15\text{K} - 600,15\text{K} \rangle]$$

$$[b] \Delta C_{p,m}^{\circ} = -9,55 + 27,825 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,84 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \text{ [J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}] \quad T \in \langle 600,15\text{K} - 1163,15\text{K} \rangle]$$

4. Vypočtete $\Delta_r C_{p,m}^{\circ} = f(T)$ pro chemické reakce



a určete rozsah platnosti vypočtených závislostí:

Látka	$C_{p,m}^{\circ} = a + b \cdot T + d \cdot T^{-2}$ [J K ⁻¹ mol ⁻¹]			Teplotní interval platnosti $C_{p,m}^{\circ}$ [K]
	a	b·10 ³	d·10 ⁻⁵	
Ni ^α (s)	17,01	29,5	-	298,15 – 631,15
Ni ^β (s)	25,14	7,54	-	631,15 – 1728,15
Ni(l)	38,55	-	-	1728,15 – 2000,15
CO ₂ (g)	44,20	9,05	-8,55	298,15 – 2500,15
NiO(s)	47,35	9,01	-	298,15 – 1955,15
C(s)	17,18	4,27	-8,79	298,15 – 2300,15

$$[a] \Delta_r C_{p,m}^{\circ} = -33,66 + 45,76 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,24 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \text{ [J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}] \quad T \in \langle 298,15\text{K} - 631,15\text{K} \rangle]$$

$$\Delta_r C_{p,m}^{\circ} = -17,4 + 1,84 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,24 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \text{ [J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}] \quad T \in \langle 631,15\text{K} - 1728,15\text{K} \rangle]$$

$$[b] \Delta_r C_{p,m}^{\circ} = 9,42 - 13,24 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,24 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \text{ [J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}] \quad T \in \langle 1728,15\text{K} - 1955,15\text{K} \rangle]$$

5. Pro reakci $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) = 2\text{HBr}(\text{g})$ bylo stanoveno $\Delta_r C_{p,m}^{\circ} = f(T)$ ve tvaru $\Delta_r C_{p,m}^{\circ} = -13,5 + 17,65 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,5 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$ [J K⁻¹ mol⁻¹], která platí pro $T \in \langle 298,15 \text{ K} - 3000 \text{ K} \rangle$.

Vypočtete $C_{p,m}^{\circ} = f(T)$ pro HBr(g), je-li dáno:

Látka	$C_{p,m}^{\circ} = a + b \cdot T + d \cdot T^{-2}$ [J K ⁻¹ mol ⁻¹]			Teplotní interval platnosti $C_{p,m}^{\circ}$ [K]
	a	b·10 ³	d·10 ⁻⁵	
H ₂ (g)	27,32	3,27	0,5	298,15 – 3000
Br ₂ (g)	35,04	5,76	-	298,15 – 3000

$$[C_{p,m}^{\circ}(\text{HBr}) = 24,43 + 13,34 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ [J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]]$$

6. Pro reakci $\text{CuS(s)} + 2 \text{O}_2\text{(g)} + 2 \text{NaCl(s)} \rightleftharpoons \text{CuCl}_2\text{(s)} + \text{Na}_2\text{SO}_4\text{(s)}$ bylo stanoveno $\Delta_r C_{p,m}^\circ = f(T)$ ve tvaru $\Delta_r C_{p,m}^\circ = -33,35 + 131,15 \cdot 10^{-3} \cdot T + 3,36 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$ [$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$], která platí pro $T \in \langle 298,15 \text{ K} - 810,15 \text{ K} \rangle$.

Vypočtěte $C_{p,m}^\circ = f(T)$ pro NaCl(s) , je-li dáno:

Látka	$C_{p,m}^\circ = a + b \cdot T + d \cdot T^{-2}$ [$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$]			Teplotní interval platnosti $C_{p,m}^\circ$ [K]
	a	$b \cdot 10^3$	$d \cdot 10^{-5}$	
$\text{CuCl}_2\text{(s)}$	64,61	50,28	-	298,15 – 810,15
$\text{Na}_2\text{SO}_4\text{(s)}$	98,47	132,99		298,15 – 1157,15
$\text{O}_2\text{(g)}$	30,00	4,19	-1,68	298,15 – 3000,15
CuS(s)	44,41	11,06		298,15 – 1273,15

[$C_{p,m}^\circ(\text{NaCl}) = 46,01 + 16,34 \cdot 10^{-3} \cdot T$ [$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$]]

II. OHŘEV A OCHLAZOVÁNÍ LÁTEK – VÝMĚNA TEPLA MEZI SOUSTAVOU A OKOLÍM

Ohřev (ochlazování) látek může probíhat jako proces izobarický (používanější) nebo proces izochorický (méně používaný). Pro množství tepla, které soustava při ohřevu (ochlazování) v závislosti na způsobu uspořádání procesu vymění s okolím, platí:

1. **Izobarický ohřev (ochlazení)** – teplo, které je potřebné pro izobarický ohřev nebo se uvolní při izobarickém ochlazení látky je dáno změnou entalpie

a) izobarický ohřev(ochlazení) bez fázové přeměny látky

$$\Delta H \equiv Q_p = \int_{T_1}^{T_2} C_p^o dT = n \cdot \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m}^o dT \quad [J] \quad (2.1)$$

n.....látkové množství složky, kterou ohříváme nebo ochlazujeme.

Uvedený vztah (2.1) můžeme používat pouze pro interval teplot, ve kterém v homogenní soustavě neprobíhají žádné fázové přeměny.

b) **izobarický ohřev (ochlazení) s fázovou přeměnou látky - v průběhu ohřevu (ochlazení) dochází ke změně skupenství látky, nebo ke změně modifikace látky.**

Přehled jednotlivých fázových přeměn v jednosložkových soustavách popisuje Tab.1.

Tab.1 Přehled fázových přeměn

Typ fázového přechodu	Název děje	Molární entalpie fázové přeměny $\Delta H_{m,f.p.} [J mol^{-1}]$
Kapalina \rightarrow plyn	Var	$\Delta H_{m,výp}^o$
Plyn \rightarrow kapalina	Kondenzace	$\Delta H_{m,kond}^o$
Pevná látka \rightarrow kapalina	Tání	$\Delta H_{m,tání}^o$
Kapalina \rightarrow pevná látka	Tuhnutí	$\Delta H_{m,tuhnutí}^o$
Pevná látka \rightarrow plyn	Sublimace	$\Delta H_{m,subl}^o$
Plyn \rightarrow pevná látka	Desublimace	$\Delta H_{m,desubl}^o$
Modifikace $\alpha \rightarrow$ modifikace β	Modifikační přeměna $\alpha \rightarrow \beta$	$\Delta H_{m,\alpha \rightarrow \beta}^o$
Modifikace $\beta \rightarrow$ modifikace α	Modifikační přeměna $\beta \rightarrow \alpha$	$\Delta H_{m,\beta \rightarrow \alpha}^o$

Dále platí: $\Delta H_{m,výp}^o = -\Delta H_{m,kond}^o$

$\Delta H_{m,tání}^o = -\Delta H_{m,tuhnutí}^o$

$\Delta H_{m,subl}^o = -\Delta H_{m,desubl}^o$

$\Delta H_{m,\alpha \rightarrow \beta}^o = -\Delta H_{m,\beta \rightarrow \alpha}^o$

Pokud při ohřevu nebo ochlazování soustavy probíhá fázová přeměna látky, je nutno při teplotě fázové přeměny integraci ve vztahu (2.1) přerušit, přičíst odpovídající změnu entalpie fázové přeměny a pokračovat v integraci. Necht' např. při ohřevu

soustavy z teploty T_1 na teplotu T_2 probíhá nejdříve **modifikační přeměna tuhé látky**, potom **tání** a nakonec **var** dané látky, pak potřebné množství tepla, které je nutno dodat do soustavy při izobarickém ohřevu je dáno vztahem (2.2).

$$\Delta H \equiv Q_p = n \cdot \left(\int_{T_1}^{T_{\alpha \rightarrow \beta}} C_{p,m}^{(\alpha)} dT + \Delta H_{m,\alpha \rightarrow \beta}^o + \int_{T_{\alpha \rightarrow \beta}}^{T_{\text{tání}}} C_{p,m}^{(\beta)} dT + \Delta H_{m,\text{tání}}^o + \int_{T_{\text{tání}}}^{T_{\text{var}}} C_{p,m}^{(l)} dT + \Delta H_{m,\text{výp}}^o + \int_{T_{\text{var}}}^{T_2} C_{p,m}^{(g)} dT \right) \quad [\text{J}] \quad (2.2)$$

Při ochlazování stejné soustavy z teploty T_2 na teplotu T_1 se uvolní množství tepla dané vztahem (2.3).

$$\Delta H \equiv Q_p = n \cdot \left(\int_{T_2}^{T_{\text{kond}}} C_{p,m}^{(g)} dT + \Delta H_{m,\text{kond}}^o + \int_{T_{\text{kond}}}^{T_{\text{tuhnutí}}} C_{p,m}^{(l)} dT + \Delta H_{m,\text{tuhnutí}}^o + \int_{T_{\text{tuhnutí}}}^{T_{\beta \rightarrow \alpha}} C_{p,m}^{(\beta)} dT + \Delta H_{m,\beta \rightarrow \alpha}^o + \int_{T_{\beta \rightarrow \alpha}}^{T_1} C_{p,m}^{(\alpha)} dT \right) \quad [\text{J}] \quad (2.3)$$

2. **Izochorický ohřev (ochlazení)** bez fázové přeměny látky – teplo, které je potřebné pro izochorický ohřev nebo se uvolní při izochorickém ochlazení látky je dáno změnou vnitřní energie soustavy

$$\Delta U \equiv Q_v = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT = n \cdot \int_{T_1}^{T_2} C_{v,m} dT \quad [\text{J}] \quad (2.4)$$

Při izochorickém ohřevu (ochlazení) s fázovou přeměnou postupujeme analogicky jako v případě izobarického ohřevu (ochlazení).

ŘEŠENÉ PŘÍKLADY

1. Vypočtete množství tepla (změnu entalpie), které je potřebné pro izobarický ohřev 150 g vanadu z teploty 28°C na teplotu 1450°C , jsou-li dány tyto údaje: $M_V = 50,94 \text{ g mol}^{-1}$

	$C_{p,m}^o \text{ [J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$	Teplotní rozmezí platnosti $C_{p,m}^o \text{ [K]}$
V(s)	$20,53 + 10,81 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,84 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$	298,15 – 2175,15

Řešení:

Nejprve vypočteme množství tepla pro ohřev 1 molu daného prvku a pak provedeme stechiometrický přepočít. Protože ve sledovaném teplotním intervalu nedochází k fázové přeměně látky, výpočet uskutečníme podle (2.1).

$$\Delta H_m \equiv Q_p = \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m}^o dT$$

$$Q_p = \int_{301,15}^{1723,15} (20,53 + 10,81 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,84 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}) dT$$

$$Q_p = \left[20,53 \cdot T + 0,5 \cdot 10,81 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 0,84 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} \right]_{301,15}^{1723,15}$$

$$Q_p = 29193,7 + 15558,6 + 230,2$$

$Q_p = 44982,5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \Rightarrow$ vypočtené teplo se spotřebuje pro ohřev 1 molu vanadu z teploty 28°C na teplotu 1450°C .

Výpočet potřebného množství tepla pro 150 g vanadu

Výpočet látkového množství vanadu:

$$n_v = \frac{150}{M_v}$$

Stechiometrický přepočet molárního tepla:

$$Q_p = \frac{150}{50,94} \cdot 44982,5 = 132457,3 \text{ J}$$

$Q_p = 132457 \text{ J} \Rightarrow$ pro ohřev 150 g vanadu z teploty 28°C na teplotu 1450°C

spotřebujeme uvedené množství tepla – teplo spotřebované pro ohřev má vždy kladné znaménko (na základě konvence platí, že veličiny dodávané z okolí do soustavy jsou kladné). Vypočtené množství tepla umožňuje např. výběr technologického agregátu pro požadovaný ohřev.

Budeme-li řešit množství tepla, které se uvolní při izobarickém ochlazování vanadu ve stejném teplotním intervalu, postačuje ve výsledku pozměnit znaménko, protože ochlazování je opačný proces než ohřev.

$Q_p = -132457 \text{ J} \Rightarrow$ při ochlazení 150 g vanadu z teploty 1450°C na teplotu 28°C se uvolní 132457 J tepla – teplo uvolněné při ochlazení má záporné znaménko (na základě konvence platí, že veličiny dodávané soustavou do okolí jsou záporné).

2. Vypočtete množství tepla (změnu entalpie), které je potřebné pro izobarický ohřev 100 g thalia z teploty 25°C na teplotu 1300°C , jsou-li dány tyto údaje: $M_{\text{Tl}} = 204,37 \text{ g mol}^{-1}$

	$C_{p,m}^o \text{ [J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$	Teplotní rozmezí platnosti $C_{p,m}^o \text{ [K]}$
Tl(s) modifikace α	$15,67 + 25,31 \cdot 10^{-3} \cdot T + 2,81 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$	298,15 – 507,15
Tl(s) modifikace β	$20,95 + 20,95 \cdot 10^{-3} \cdot T$	507,15 – 577,15
Tl(l)	30,17	577,15 – 1760,15
$T_{\alpha \rightarrow \beta} = 507,15 \text{ K}$	$\Delta H_{m,\alpha \rightarrow \beta}^o = 376 \text{ J mol}^{-1}$	
$T_{\text{tání}} = 577,15 \text{ K}$	$\Delta H_{m,\text{tání}}^o = 4,311 \text{ kJ mol}^{-1}$	

Řešení:

Nejprve vypočteme množství tepla pro ohřev 1 molu daného prvku a pak provedeme stechiometrický přepočet. Výpočet provedeme podle (2.2.).

$$\Delta H_m \equiv Q_p = \int_{T_1}^{T_{\alpha \rightarrow \beta}} C_{p,m}^{(\alpha)} dT + \Delta H_{m,\alpha \rightarrow \beta}^o + \int_{T_{\alpha \rightarrow \beta}}^{T_{\text{tání}}} C_{p,m}^{(\beta)} dT + \Delta H_{m,\text{tání}}^o + \int_{T_{\text{tání}}}^{T_2} C_{p,m}^{(l)} dT$$

$$Q_p = \int_{298,15}^{507,15} (15,67 + 25,31 \cdot 10^{-3} \cdot T + 2,81 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}) dT + 376 +$$

$$+ \int_{507,15}^{577,15} (20,95 + 20,95 \cdot 10^{-3} \cdot T) dT + 4311 + \int_{577,15}^{1573,15} 30,17 dT$$

$$Q_p = \left[15,67 \cdot T + 0,5 \cdot 25,31 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 2,81 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} \right]_{298,15}^{507,15} + 376 + \\ + \left[20,95 \cdot T + 0,5 \cdot 20,95 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 \right]_{507,15}^{577,15} + 4311 + \left[30,17 \cdot T \right]_{577,15}^{1573,15}$$

$$Q_p = 5793,37 + 376 + 2261,56 + 4311 + 30049,32$$

$Q_p = 42791,25 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \Rightarrow$ **vypočtené teplo se spotřebuje pro ohřev 1 molu thalia z teploty 25°C na teplotu 1300°C.**

Výpočet potřebného množství tepla pro 100 g thalia

Vypočteme látkové množství thalia:

$$n_{\text{Ti}} = \frac{100}{M_{\text{Ti}}}$$

Stechiometrický přepočtení molárního tepla:

$$Q_p = \frac{100}{204,37} \cdot 42791,25 = 20938,13 \text{ J} \Rightarrow \text{pro ohřev 100 g thalia z teploty 25°C na}$$

teplotu 1300°C spotřebujeme uvedené množství tepla.

3. Vypočtete změnu entalpie při izobarickém ochlazení 50 g kovu Me z teploty 1500K na teplotu 300K, jsou-li dány tyto údaje: $M_{\text{Me}} = 125 \text{ g mol}^{-1}$

Me	$C_{p,m}^{\circ} \text{ [J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$	Platnost $C_{p,m}^{\circ}$ [K]
Me(s) modifikace α	$12 + 20 \cdot 10^{-3} \cdot T + 9 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 1,5 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$	298,15 – 500,15
Me(s) modifikace β	$18 + 21 \cdot 10^{-3} \cdot T$	500,15 – 950,15
Me(l)	9	950,15 – 1800,15
$\Delta H_{m,\alpha \rightarrow \beta}^{\circ} = 750 \text{ J mol}^{-1}$		
$\Delta H_{m,\text{tání}}^{\circ} = 8,3 \text{ kJ mol}^{-1}$		

Řešení:

Z teplotních intervalů platnosti $C_{p,m}^{\circ}$ vidíme, že kov se při teplotě 1500 K nachází v kapalném stavu (l), při snižování teploty tuhne nejdříve na modifikaci β , a to při teplotě 950,15 K, a poté přechází na modifikaci α , a to při teplotě 500,15 K.

Nejprve vypočteme množství tepla, které se uvolní při ztuhnutí 1 molu kovu Me a pak provedeme stechiometrický přepočtení. Výpočet provedeme podle (2.3).

$$\Delta H_m \equiv Q_p = \int_{T_1}^{T_{\text{tuhnutí}}} C_{p,m}^{(l)} dT + \Delta H_{m,\text{tuhnutí}}^{\circ} + \int_{T_{\text{tuhnutí}}}^{T_{\beta \rightarrow \alpha}} C_{p,m}^{(\beta)} dT + \Delta H_{m,\beta \rightarrow \alpha} + \int_{T_{\beta \rightarrow \alpha}}^{T_2} C_{p,m}^{(\alpha)} dT$$

$$\Delta H_{m,\text{tání}}^{\circ} = -\Delta H_{m,\text{tuhnutí}}^{\circ}$$

$$\Delta H_{m,\alpha \rightarrow \beta}^{\circ} = -\Delta H_{m,\beta \rightarrow \alpha}^{\circ}$$

$$Q_p = \int_{1500}^{950,15} 9 dT + (-8300) + \int_{950,15}^{500,15} (18 + 21 \cdot 10^{-3} \cdot T) dT + (-750) + \int_{500,15}^{300} (12 + 20 \cdot 10^{-3} \cdot T + 9 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 1,5 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}) dT$$

$$Q_p = [9 \cdot T]_{1500}^{950,15} - 8300 + [18 \cdot T + \frac{21}{2} \cdot 10^{-3} \cdot T^2]_{950,15}^{500,15} - 750 +$$

$$+ [12 \cdot T + \frac{20}{2} \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + \frac{9}{3} \cdot 10^{-6} \cdot T^3 + 1,5 \cdot 10^5 \cdot T^{-1}]_{500,15}^{300}$$

$$Q_p = -4948,7 - 8300 - 14952,7 - 750 - 4097,5$$

$Q_p = -33048,9 \text{ J mol}^{-1} \Rightarrow$ **vypočtené teplo se uvolní při ochlazení 1 molu kovu z teploty 1500K na teplotu 300K.**

Výpočet potřebného množství tepla pro 50 g kovu Me

Výpočet látkového množství kovu:

$$n_{\text{Me}} = \frac{50}{M_{\text{Me}}}$$

Stechiometrický přepočtení molárního tepla:

$$Q_p = \frac{50}{125} \cdot (-33048,9)$$

$Q_p = -13219,6 \text{ J} \Rightarrow$ **při ochlazení 50 kovu z teploty 1500K na teplotu 300K se uvolní uvedené množství tepla.**

4. Vypočtete množství tepla, které je potřebné pro izobarický a izochorický ohřev 2 molů oxidu uhelnatého z teploty 300 K na teplotu 500 K. Předpokládejte, že CO se chová jako ideální plyn. $M_{\text{CO}} = 28,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$c_p = 1,0157 + 0,147 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,0164 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \text{ [J K}^{-1} \text{ g}^{-1}\text{]}$$

Řešení:

VÝPOČET IZOBARICKÉHO TEPLA SPOJENÍM VZTAHŮ (1.7) a (2.1)

$$\Delta H \equiv Q_p = m_{\text{CO}} \cdot \int_{T_1}^{T_2} c_p dT$$

Vypočteme hmotnost 2 molů oxidu uhelnatého:

$$m_{\text{CO}} = n_{\text{CO}} \cdot M_{\text{CO}}$$

$$m_{\text{CO}} = 2 \cdot 28,01$$

$$m_{\text{CO}} = 56,02 \text{ g}$$

Po dosazení dostáváme:

$$Q_p = 56,02 \cdot \int_{300}^{500} (1,0157 + 0,147 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,0164 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}) dT$$

$$Q_p = 56,02 \cdot [1,0157 T + 0,0735 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 0,0164 \cdot 10^5 \cdot T^{-1}]_{300}^{500}$$

$$Q_p = 56,02 \cdot [203,14 + 11,76 - 2,19]$$

$Q_p = 11916 \text{ J} \Rightarrow$ **vypočtené teplo se spotřebuje při izobarickém ohřevu 2 molů oxidu uhelnatého z teploty 300 K na teplotu 500K.**

VÝPOČET IZOCHORICKÉHO TEPLA ÚPRAVOU MAYEROVY ROVNICE (VIZ I. TEPELNÁ KAPACITA LÁTEK) A SPOJENÍM VZTAHŮ (1.7), (2.4)

$$\Delta U \equiv Q_V = m_{\text{CO}} \cdot \int_{T_1}^{T_2} c_V dT$$

Úprava Mayerovy rovnice – Mayerovou rovnicí vydělíme molární hmotností oxidu uhelnatého a vyjádříme specifickou izochorickou tepelnou kapacitu c_V v závislosti na teplotě.

$$C_{p,m} - C_{v,m} = R$$

$$\frac{C_{p,m}}{M_{\text{CO}}} - \frac{C_{v,m}}{M_{\text{CO}}} = \frac{R}{M_{\text{CO}}}$$

$$c_p - c_v = \frac{R}{M_{\text{CO}}}$$

$$c_v = c_p - \frac{R}{M_{\text{CO}}}$$

$$c_v = 1,0157 + 0,147 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,0164 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} - \frac{8,314}{28,01}$$

$$c_v = 0,7189 + 0,147 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,0164 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \quad [\text{J K}^{-1} \text{ g}^{-1}]$$

$$Q_V = 56,01 \cdot \int_{300}^{500} (0,7189 + 0,147 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,0164 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}) dT$$

$$Q_V = 56,01 \cdot [0,7189 \cdot T + 0,0735 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 0,0164 \cdot 10^5 \cdot T^{-1}]_{300}^{500}$$

$$Q_V = 56,01 \cdot [143,78 + 11,76 - 2,187]$$

$Q_V = 8589 \text{ J} \Rightarrow$ vypočtené teplo se spotřebuje při izochorickém ohřevu 2 molů oxidu uhelnatého z teploty 300 K na teplotu 500K.

ZADÁNÍ PŘÍKLADU MŮŽEME TAKÉ ŘEŠIT TÍMTO POSTUPEM

Vypočteme izobarickou molární tepelnou kapacitu dosazením do vztahu (1.7)

$$C_{p,m} = c_p \cdot M$$

$$C_{p,m} = (1,0157 + 0,1468 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,0164 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}) \cdot 28,01$$

$$C_{p,m} = 28,45 + 4,11 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,46 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \quad [\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$$

Výpočet izobarického tepla podle vztahu (2.1)

$$Q_p = 2 \cdot \int_{300}^{500} (28,45 + 4,11 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,46 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}) dT =$$

$$= 2 \cdot [28,45T + 0,5 \cdot 4,11 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 0,46 \cdot 10^5 \cdot T^{-1}]_{300}^{500}$$

$$Q_p = 2 \cdot [28,45 \cdot (500 - 300) + 2,055 \cdot 10^{-3} \cdot (500^2 - 300^2) + 0,46 \cdot 10^5 \cdot (500^{-1} - 300^{-1})]$$

$$Q_p = 11915 \text{ J}$$

Výpočet izochorického tepla podle vztahu (2.4)

Vypočteme izochorickou molární tepelnou kapacitu oxidu uhelnatého dosazením do Mayerovy rovnice – viz **I. TEPELNÁ KAPACITA LÁTEK**

$$C_{v,m} = C_{p,m} - R$$

$$C_{v,m} = 28,45 + 4,11 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,46 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} - 8,314$$

$$C_{v,m} = 20,136 + 4,11 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,46 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \quad [\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}]$$

$$Q_v = 2 \cdot \int_{300}^{500} (20,136 + 4,11 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,46 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}) dT =$$
$$= 2 \cdot \left[20,136 \cdot T + 0,5 \cdot 4,11 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 0,46 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} \right]_{300}^{500}$$

$$Q_v = 2 \cdot \int_{300}^{500} (20,136 + 4,11 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,46 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}) dT =$$
$$= 2 \cdot \left[20,136 \cdot T + 0,5 \cdot 4,11 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 0,46 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} \right]_{300}^{500}$$

$$Q_v = 2 \cdot [20,136 \cdot (500 - 300) + 2,055 \cdot 10^{-3} \cdot (500^2 - 300^2) + 0,46 \cdot 10^5 \cdot (500^{-1} - 300^{-1})]$$

$$Q_v = 8589 \text{ J}$$

Zhodnocení získaných výsledků:

Výpočtem jsme zjistili, že $Q_p > Q_v \Rightarrow$ při izobarickém ohřevu se spotřebuje teplo jednak pro vzrůst teploty soustavy, jednak pro vykonání objemové práce. Při izochorickém ohřevu soustava objemovou práci nekoná. Získané výsledky jsou dány vzájemnou souvislostí mezi změnou entalpie a změnou vnitřní energie soustavy, která je definována rovnicí $\Delta H = \Delta U + p \cdot \Delta V$.

PŘÍKLADY K ŘEŠENÍ

1. Teplotní závislost tepelné kapacity 5 molů $\text{CO}_2(\text{g})$ za stálého tlaku je dána vztahem:

$$C_p^\circ = 220,7 + 45,2 \cdot 10^{-3} \cdot T - 42,7 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \quad [\text{J K}^{-1}] \quad T \in \langle 298,15\text{K} - 500\text{K} \rangle$$

Předpokládá se, že $\text{CO}_2(\text{g})$ se chová jako ideální plyn. Vypočítejte množství tepla, které je potřebné k ohřevu uvedeného množství oxidu uhličitého z teploty 27°C na teplotu 227°C

a) za stálého tlaku 101325 Pa.

b) izochoricky

$$[\text{a) } Q_p \equiv \Delta H = 42068,58 \text{ J} \quad \text{b) } Q_v \equiv \Delta U = 40405,78 \text{ J} \quad]$$

2. Vypočítejte změnu entalpie při izobarickém ohřevu 1 kg $\text{FeS}_2(\text{s})$ z teploty 50°C na teplotu 600°C , je-li měrná tepelná kapacita $\text{FeS}_2(\text{s})$ vyjádřena vztahem:

$$c_p^\circ = 0,6232 + 0,0465 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,1062 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \quad [\text{J K}^{-1} \text{ g}^{-1}] \quad T \in \langle 298,15\text{K} - 1016\text{K} \rangle$$

$$M_{\text{FeS}_2} = 119,97 \text{ g mol}^{-1}$$

$$[Q_p \equiv H = 337,36 \text{ kJ}]$$

3. Teplotní závislost molárních tepelných kapacit dolomitu a kalcitu jsou dány rovnicemi:

a) dolomit

$$C_{pm}^{\circ} = 156,19 + 80,5 \cdot 10^{-3} \cdot T - 21,59 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \text{ [J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}] \quad T \in \langle 298,15\text{K} - 1200\text{K} \rangle$$

b) kalcit

$$C_{pm}^{\circ} = 104,52 + 21,92 \cdot 10^{-3} \cdot T - 25,94 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \text{ [J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}] \quad T \in \langle 298,15\text{K} - 1200\text{K} \rangle$$

Určete, které z uvedených sloučenin, je nutno pro zvýšení teploty jednoho molu z teploty 298,15 K na teplotu 576 K dodat teplo $Q_p = 27\,506,03 \text{ J}$.

[CaCO₃]

4. Vypočítejte množství tepla, které je třeba dodat 100 g CO₂(g) při izochorickém ohřevu z teploty T₁ = 298,15 K na T₂ = 373 K je-li dáno: M(CO₂) = 44,01 g mol⁻¹

$$C_{pm}^{\circ} = 44,14 + 9,04 \cdot 10^{-3} \cdot T - 8,54 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \text{ [J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}] \quad T \in \langle 298,15\text{K} - 2500\text{K} \rangle$$

[Q_v = 5303 J]

5. Pro izochorický ohřev 300 g etanolu z 12°C na 19°C v elektrickém zařízení je zapotřebí 0,5 Wh. Vypočítejte střední izochorické molární a měrné teplo etanolu.

$$M_{\text{etanol}} = 46,07 \text{ g mol}^{-1}$$

$$[\bar{C}_{v,m} = 107,01 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, \bar{c}_v = 2,323 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}]$$

6. K izobarickému ohřátí 100 g metanu z teploty 15°C na 22,5°C je zapotřebí 0,5 Wh. Vypočítejte střední specifické a střední molární teplo metanu. M_{metan} = 16,04 g mol⁻¹.

$$[\bar{C}_p^{\circ} = 38,496 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, \bar{c}_p^{\circ} = 2,4 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}]$$

7. Změna molární entalpie při ohřevu SnO₂(s) z teploty 298,15K na teplotu T[K] je dána vztahem:

$$H_{m(T)}^{\circ} - H_{m(298,15\text{K})}^{\circ} = 73,89 \cdot T + 5,02 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 21,59 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} - 29718,39 \text{ [J mol}^{-1}]$$

Tato závislost platí v teplotním rozmezí <298,15K – 1500K>.

Určete:

a) rovnici teplotní závislosti izobarické molární tepelné kapacity pro SnO₂(s)

b) střední měrnou izobarickou tepelnou kapacitu SnO₂(s) pro teplotní interval <298,15K – 500K>. M(SnO₂) = 150,69 g mol⁻¹

$$\text{a) } C_{pm}^{\circ} = 73,89 + 10,04 \cdot 10^{-3} \cdot T - 21,59 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \text{ [J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}] \quad T \in \langle 298,15\text{K} - 1500\text{K} \rangle$$

$$\text{[b) } \bar{c}_p = 0,4208 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}]$$

8. Měrná tepelná kapacita kapalné síry S(l) je dána rovnicí teplotní závislosti:

$$c_p^{\circ} = 14,028 - 29,943 \cdot 10^{-3} \cdot T + 18,938 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 6,514 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \text{ [J K}^{-1} \text{ g}^{-1}]$$

pro T ∈ <388K – 718K>.

Určete:

- a) závislost $H_{m(T)}^{\circ} - H_{m(388K)}^{\circ} = f(T)$ pro 1 mol síry
 b) množství tepla Q_p potřebné k ohřevu 5 molů roztavené síry z teploty $T_1 = 388$ K na teplotu $T_2 = 500$ K. $M_S = 32,06$ g mol⁻¹

a)

$$[H_{m(T)}^{\circ} - H_{m(388)}^{\circ}] = 449,74 \cdot T - 480 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 202,384 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 - 208,84 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} - 60236,2 \text{ [J mol}^{-1}\text{]}$$

$$b) [Q_p \equiv \Delta H = 140819 \text{ J}]$$

9. Teplotní závislost molární tepelné kapacity plynné síry S(g) za stálého objemu je dána vztahem:

$$C_{v,m} = 13,606 - 0,46 \cdot 10^{-3} \cdot T + 1,88 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \text{ [J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\text{]} \quad T \in \langle 718 - 2000 \text{K} \rangle$$

Určete:

a) závislost $H_{m(T)}^{\circ} - H_{m(718)}^{\circ} = f(T)$

- b) množství tepla Q_p a Q_v potřebného k zvýšení teploty 32,06 g plynné síry z teploty 718 K na teplotu 1000 K

Předpokládejte, že S(g) se chová jako ideální plyn. $M_S = 32,06$ g mol⁻¹

$$[a) H_{m(T)}^{\circ} - H_{m(718K)}^{\circ} = 21,92 \cdot T - 0,23 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 1,88 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} - 15358,1 \text{ [J mol}^{-1}\text{]}]$$

$$[b) Q_p \equiv \Delta H = 6143,9 \text{ J} \quad Q_v \equiv \Delta U = 3799,3 \text{ J}]$$

10. 5 m³ vodní páry o teplotě $t_1 = 500^{\circ}\text{C}$ a tlaku 101325 Pa bylo ochlazené na teplotu $t_2 = 250^{\circ}\text{C}$. Určete:

a) hodnotu ΔH při izobarickém ochlazení

b) hodnotu ΔU při izochorickém ochlazení

Teplotní závislost molární tepelné kapacity H₂O(g) za stálého objemu je dána vztahem

$$C_{v,m} = 21,686 + 10,71 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,34 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \text{ [J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\text{]},$$

který platí pro teplotní rozmezí $T \in \langle 373,15 - 2500 \text{K} \rangle$. Předpokládejte, že vodní pára se chová jako ideální plyn.

$$[a) Q_p \equiv \Delta H = -726,242 \text{ kJ} \quad b) Q_v \equiv \Delta U = -562,422 \text{ kJ}]$$

11. Vypočítejte množství tepla Q_p , které je třeba dodat soustavě obsahující 100 m³ methanu o tlaku 101325 Pa, aby se její teplota zvýšila z teploty $t_1 = 100^{\circ}\text{C}$ na teplotu $t_2 = 200^{\circ}\text{C}$. Teplotní závislost molární izobarické tepelné kapacity methanu je dána vztahem

$$C_{p,m}^{\circ} = 12,45 + 76,69 \cdot 10^{-3} \cdot T - 18,0 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 1,45 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \quad [\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}],$$

který platí pro $T \in \langle 298,15 - 2000,15 \text{K} \rangle$. Předpokládejte, že methan se chová jako ideální plyn.

$$[Q_p \equiv \Delta H = 13,339 \text{ MJ}]$$

12. Teplotní závislost molární tepelné kapacity CO(g) za stálého objemu je dána vztahem

$$C_{v,m} = 20,096 + 4,1 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,46 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \text{ [J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\text{]},$$

který platí pro $T \in \langle 298,15 - 2500,15 \text{K} \rangle$. Určete množství tepla, které je nutno dodat při ohřevu 200 g uvedeného plynu z teploty $t_1 = 27^\circ\text{C}$ na teplotu $t_2 = 227^\circ\text{C}$:

a) při stálém tlaku

b) při stálém objemu

Předpokládejte, že CO se chová jako ideální plyn. $M_{\text{CO}} = 28,01 \text{g mol}^{-1}$.

[a) $Q_p = 42476,5 \text{ J}$]

[b) $Q_v = 30603,6 \text{ J}$]

13. Odvoďte teplotní závislost pro molární tepelnou kapacitu vzduchu (78,04 mol.% N_2 , 20,99 mol.% O_2 , 0,97 mol.% Ar). Na základě získané závislosti vypočtete teplo potřebné pro izobarický ohřev 1 m^3 vzduchu (měřeno při 0°C a normálním tlaku 101325 Pa) z teploty 300K na 1000 K. Předpokládejte platnost stavové rovnice ideálního plynu. Jsou dány termodynamické vlastnosti jednotlivých látek:

Látka	$C_{p,m}^o = a + b \cdot T + c \cdot T^2$ [J K ⁻¹ mol ⁻¹]			Teplotní interval platnosti $C_{p,m}^o$ [K]
	a	b · 10 ⁵	c · 10 ⁷	
$\text{N}_2(\text{g})$	27,00	5,91	-3,38	200 – 4000
$\text{O}_2(\text{g})$	25,51	13,62	-42,58	200 – 4000
$\text{Ar}(\text{g})$	20,78	-	-	200 – 3000

$$[C_{p,m}^o = 26,63 + 7,47 \cdot 10^{-3} \cdot T - 11,58 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 \text{ [J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\text{]}, \quad Q_p \equiv \Delta H = 966\,666 \text{ J}]$$

14. V měděném kotli tvaru polokoule o vnějším průměru 2 m a tloušťce stěny 5 mm zahříváme izobaricky 1000 l vody o počáteční teplotě 15°C . Vypočtete:

a) na jakou teplotu se zahřeje kotel s vodou teplem 300 MJ

b) na jakou teplotu by se tímto teplem ohřála samotná voda? Tepelné ztráty zanedbejte.

$$\rho_{\text{Cu}} = 8930 \text{ kg m}^{-3} (15^\circ\text{C}) \quad c_p^o(\text{Cu}) = 358,49 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1} \quad t \in \langle 10^\circ\text{C} - 30^\circ\text{C} \rangle$$

$$\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 999,13 \text{ kg m}^{-3} (15^\circ\text{C}) \quad c_p^o(\text{H}_2\text{O}) = 4183 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1} \quad t \in \langle 15^\circ\text{C} - 50^\circ\text{C} \rangle$$

[a) $T = 358,25 \text{ K}$ b) $T = 359,93 \text{ K}$]

15. Vypočtete teplo potřebné pro ohřev 5 molů ethylenu z teploty 400 K na teplotu 800 K.

Ohřívání probíhá:

a) v reaktoru s pohyblivým pístem, který zaručuje konstantní tlak 0,1 MPa,

b) v autoklávu o objemu 1 dm^3 . Pro tepelnou kapacitu ethylenu platí:

$$C_{p,m}^o = 16 + 0,1 \cdot T - 27 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \text{ [J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\text{]}. \text{ Předpokládejte platnost stavové rovnice}$$

ideálního plynu pro ethylen.

[a) $Q_p = 131840 \text{ J}$]

[b) $Q_v = 115212 \text{ J}$]

16. Je k dispozici zdroj tepla o výkonu 1000 kJ/hod. Jaké maximální látkové množství oxidu hlinitého dovoluje tento zdroj ohřát z teploty 300 K na 1200 K za 24 hodin?

Je dána molární tepelná kapacita oxidu hlinitého.

$$C_{p,m}^o = 101,92 + 17,81 \cdot 10^{-3} \cdot T - 28,58 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 \text{ [J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\text{]} \quad T \in \langle 298,15 - 1800 \text{K} \rangle$$

[Maximální látkové množství oxidu hlinitého = 248,4 mol]

17. Závislost molární tepelné kapacity vodní páry na teplotě v teplotním intervalu 300 až 1000 K popisuje vztah:

$$C_{pm}^{\circ} = 31,63 + 5,083 \cdot 10^{-3} \cdot T + 4,597 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \quad [\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$$

Na základě tohoto vztahu vypočítejte teplo Q_p , objemovou práci W , změnu vnitřní energie ΔU a změnu entalpie ΔH při izobarickém ohřevu 1 molu páry za tlaku 100 kPa z teploty 400 K na teplotu 600 K. Při výpočtu předpokládejte, že vodní pára se chová jako ideální plyn.

$$[Q_p \equiv \Delta H = 7067,2 \text{ J} \quad \Delta U \equiv 5404,4 \text{ J} \quad W = -1662,8 \text{ J}]$$

18. Vypočítejte teplo a práci, které systém vymění s okolím při izobarickém vratném ději, při němž vnější tlak zůstává konstantní a je roven 100 kPa. Počáteční teplota je 300 K a konečná 500 K. Systém obsahuje 2 moly plynu, který se chová podle stavové rovnice ideálního plynu a jeho tepelná kapacita je dána závislostí $C_{pm}^{\circ} = 35 + 20 \cdot 10^{-3} \cdot T$ [$\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$].

$$[Q_p = 17200 \text{ J} \quad W = -3325,6 \text{ J}]$$

19. Vypočítejte množství tepla Q_p , které soustava tvořená 20 kg Cu vymění s okolím, změní-li se teplota soustavy z hodnoty $t_1 = 30^{\circ}\text{C}$ na teplotu $t_2 = 1327^{\circ}\text{C}$, je-li dáno:

	c_p° [$\text{J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$]	Teplotní interval platnosti $C_{p,m}^{\circ}$ [K]
Cu (s)	$0,391 + 0,0596 \cdot 10^{-3}T - 0,0219 \cdot 10^{-5} \cdot T^2$	298,15 – 1357
Cu (l)	0,494	1357 – 2848
$T_{\text{tání}} = 1357 \text{ K} \quad \Delta H_{m,\text{tání}}^{\circ} = 17\,424,8 \text{ J mol}^{-1}$		

$$[Q_p \equiv \Delta H = 17,0578 \text{ MJ}]$$

20. Kolik studené vody o teplotě 15°C se musí přidat k 10 litrům vody teplé 65°C , aby vznikla lázeň o teplotě právě 50°C ?

$$\text{H}_2\text{O(l)} \quad C_{pm}^{\circ} = 66,54 + 28,13 \cdot 10^{-3} \cdot T [\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}] \quad T \in \langle 298,15 \text{ K} - 373,15 \text{ K} \rangle$$

Hustotu vody považujte v celém teplotním rozmezí za jednotkovou.

$$M_{\text{H}_2\text{O}} = 18,02 \text{ g mol}^{-1}$$

$$[4,326 \text{ dm}^3]$$

21. Vypočítejte:

a) změnu entalpie ΔH doprovázející izobarické ochlazení 1 molu kovu z teploty 1500°C na teplotu 25°C

b) hodnotu střední specifické izobarické tepelné kapacity kovu pro teplotní rozmezí 500 – 800K.

Jsou dány tyto termodynamické vlastnosti:

$$\text{Me(s)} \quad C_{p,m}^{\circ} = 21 + 8 \cdot 10^{-3} \cdot T + 1,6 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \quad [\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}] \quad <298,15\text{K}-1234\text{K}>$$

$$\text{Me(l)} \quad C_{p,m}^{\circ} = 36 \quad [\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}] \quad <1234\text{K} - 2000\text{K}>$$

$$\Delta H_{m,\text{tání}}^{\circ} = 15000 \text{ J mol}^{-1} \quad M_{\text{Me}} = 45 \text{ g mol}^{-1}$$

$$[\text{a}] \quad \Delta H_m = -60204,7 \text{ J mol}^{-1} \quad [\text{b}] \quad \bar{c}_p^{\circ} = 0,591 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$$

22. Kolik tepla musíme dodat izobarickým ohřevem 10 kg vody při teplotě $t_1=25^{\circ}\text{C}$, aby se přeměnila na stejné množství vodní páry o teplotě 160°C , je-li dáno:

	$C_{p,m}^{\circ} \quad [\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}]$	Teplotní interval platnosti $C_{p,m}^{\circ} \quad [\text{K}]$
$\text{H}_2\text{O (l)}$	$66,54 + 28,13 \cdot 10^{-3} \cdot T$	298,15 – 373,15
$\text{H}_2\text{O (g)}$	$30,0 + 10,71 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,34 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$	373,15 – 1053
$T_{\text{var}} = 373,15 \text{ K}$	$\Delta H_{m,\text{vypamá}}^{\circ} = 40\,664 \text{ J mol}^{-1}$	

$$[Q_p \equiv \Delta H = 26,8781 \text{ MJ}]$$

23. Vypočítejte množství tepla, které se uvolní při izobarickém ochlazení 1 kg $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$ z teploty $t_1 = 1459^{\circ}\text{C}$ na teplotu $t_2 = 25^{\circ}\text{C}$. Při ochlazení dochází ke dvěma modifikačním přeměnám, jak udává tabulka termodynamických vlastností: $M_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 159,7 \text{ g mol}^{-1}$

	$C_{p,m}^{\circ} \quad [\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}]$	Teplotní interval platnosti $C_{p,m}^{\circ} \quad [\text{K}]$
$\text{Fe}_2\text{O}_3^{\alpha}(\text{s})$	$98,28 + 77,82 \cdot 10^{-3} \cdot T - 14,85 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$	298,15 – 953
$\text{Fe}_2\text{O}_3^{\beta}(\text{s})$	150,62	953 – 1053
$\text{Fe}_2\text{O}_3^{\gamma}(\text{s})$	$132,63 + 7,36 \cdot 10^{-3} \cdot T$	1053 – 1753
$T_{\alpha \rightarrow \beta} = 953 \text{ K}$	$\Delta H_{m,\alpha \rightarrow \beta}^{\circ} = 669,44 \text{ J mol}^{-1}$	
$T_{\beta \rightarrow \gamma} = 1\,053 \text{ K}$	$\Delta H_{m,\beta \rightarrow \gamma}^{\circ} = 0 \text{ J mol}^{-1}$	

$$[Q_p \equiv \Delta H = -1287,312 \text{ kJ}]$$

24. Vypočítejte množství tepla, které je nutno dodat 1 molu Co pro izobarické zvýšení teploty $T_1 = 298,15 \text{ K}$ na $T_2 = 950 \text{ K}$. V uvedeném teplotním intervalu dochází při teplotě 690 K k modifikační přeměně, jak uvádí tabulka termodynamických vlastností:

	$C_{p,m}^{\circ} \quad [\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}]$	Teplotní interval platnosti $C_{p,m}^{\circ} \quad [\text{K}]$
$\text{Co}^{\alpha}(\text{s})$	$21,53 + 13,87 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,77 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$	298,15 – 690
$\text{Co}^{\beta}(\text{s})$	$4,44 + 30,0 \cdot 10^{-3} \cdot T + 25,23 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$	690 – 1000
$T_{\alpha \rightarrow \beta} = 690 \text{ K}$	$\Delta H_{m,\alpha \rightarrow \beta}^{\circ} = 460,24 \text{ J mol}^{-1}$	

$$[Q_p \equiv \Delta H_m = 19986,5 \text{ J mol}^{-1}]$$

25. Při ohřevu 1 molu kadmia z teploty 298,15K na teplotu 700K je změna entalpie soustavy 17 557,81 J mol⁻¹. V průběhu ohřevu dochází k tání kadmia. Vypočítejte teplotu tání kadmia za předpokladu, že pro teplotu tání Cd platí: $T_{\text{tání}} \in \langle 298,15 \text{ K} - 600\text{K} \rangle$

	$C_{p,m}^{\circ}$ [J K ⁻¹ mol ⁻¹]	Teplotní interval platnosti $C_{p,m}^{\circ}$ [K]
Cd (s)	$22,22 + 12,3 \cdot 10^{-3} \cdot T$	$298,15 - T_{\text{tání}}$
Cd (l)	29,71	$T_{\text{tání}} - 1038$
$T_{\text{tání}} \in \langle 298,15 \text{ K} - 600\text{K} \rangle$		$\Delta H_{m,\text{tání}}^{\circ} = 6211,78 \text{ J mol}^{-1}$

$$[T_{\text{tání}} = 595,56 \text{ K}]$$

26. Vypočítejte teplotu, na kterou se zahřeje 1 mol hliníku z teploty 298,15 K, bylo-li soustavě dodáno teplo $Q_p = 39\,233 \text{ J}$. Předpokládejte, že pro hledanou teplotu platí $T_2 > T_{\text{tání, Al}}$.

	$C_{p,m}^{\circ}$ [J K ⁻¹ mol ⁻¹]	Teplotní interval platnosti $C_{p,m}^{\circ}$ [K]
Al (s)	$20,67 + 12,38 \cdot 10^{-3} \cdot T$	$298,15 - 933,15$
Al (l)	31,8	$933,15 - 1650$
$T_{\text{tání}} = 933,15 \text{ K}$		$\Delta H_{m,\text{tání}}^{\circ} = 10\,686,78 \text{ J mol}^{-1}$

$$[T_2 = 1265,88 \text{ K}]$$

27. Vypočítejte změnu entalpie při izobarickém ochlazení 1 molu železa Fe(g) z teploty 3343 K na teplotu 1040 K, je-li dáno:

	$C_{p,m}^{\circ}$ [J K ⁻¹ mol ⁻¹]	Teplotní interval platnosti $C_{p,m}^{\circ}$ [K]
Fe ^α (s)	$-641,9 + 696,34 \cdot 10^{-3} \cdot T$	1033 – 1060
Fe ^α (s)	$-561,93 + 334,14 \cdot 10^{-3} \cdot T + 291,21 \cdot 10^6 \cdot T^{-2}$	1060 – 1184
Fe ^γ (s)	$24,6 + 9,9 \cdot 10^{-3} \cdot T$	1184 – 1674
Fe ^δ (s)	41,84	1674 – 1811
Fe (l)	46,02	1811 – 3343
$T_{\alpha \rightarrow \gamma} = 1184 \text{ K}$		$\Delta H_{m,\alpha \rightarrow \gamma}^{\circ} = 921,10 \text{ J mol}^{-1}$
$T_{\gamma \rightarrow \delta} = 1674 \text{ K}$		$\Delta H_{m,\gamma \rightarrow \delta}^{\circ} = 1172,30 \text{ J mol}^{-1}$
$T_{\text{tání}} = 1811 \text{ K}$		$\Delta H_{m,\text{tání}}^{\circ} = 15,28182 \text{ kJ mol}^{-1}$
$T_{\text{var}} = 3343 \text{ K}$		$\Delta H_{m,\text{vypamá}}^{\circ} = 340\,386,84 \text{ J mol}^{-1}$

$$[Q_p \equiv \Delta H_m = -393594,04 \text{ J mol}^{-1}]$$

28. Určete množství tepla, které se uvolní při izobarickém ochlazení 1 molu Ni(g) o teplotě 3183 K na Ni^α(s) o teplotě 298,15 K, je-li dáno:

	$C_{p,m}^{\circ}$ [J K ⁻¹ mol ⁻¹]	Teplotní interval platnosti $C_{p,m}^{\circ}$ [K]
Ni ^α (s)	$32,64 + 1,8 \cdot 10^{-3} \cdot T - 5,59 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$	298,15 – 630
Ni ^β (s)	$29,71 + 4,18 \cdot 10^{-3} \cdot T - 9,33 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$	630 – 1728
Ni (l)	38,91	1728 – 3183
$T_{\alpha \rightarrow \beta} = 630 \text{ K} \quad \Delta H_{m,\alpha \rightarrow \beta}^{\circ} = 586,15 \text{ J mol}^{-1}$		
$T_{\text{tání}} = 1728 \text{ K} \quad \Delta H_{m,\text{tání}}^{\circ} = 17\,668,3 \text{ J mol}^{-1}$		
$\Delta H_{m,\text{výpamá}}^{\circ} = 374\,299,92 \text{ J mol}^{-1}$		

[$Q_p \equiv \Delta H_m = -496381,4 \text{ J mol}^{-1}$]

III. REAKČNÍ TEPLA

A. Výpočet reakčních tepel při konstantní teplotě

Chemické reakce jsou doprovázeny výměnou tepla mezi soustavou a okolím. Tepelnou bilancí chemických reakcí se zabývá část chemické termodynamiky – **termochemie**. Tepelný efekt chemické reakce se nazývá reakční teplo. **Reakční teplo (Q_r)** je teplo spotřebované nebo uvolněné při chemické reakci, která probíhá při konstantní teplotě a proběhne úplně (tj. zreaguje právě takové látkové množství, které je dáno stechiometrickou rovnicí při konstantní teplotě). Reakce, při kterých se uvolňuje teplo, se označují jako **reakce exotermické ($Q_r < 0$)**. Reakce, které jsou provázeny pohlcováním tepla, jsou **reakce endotermické ($Q_r > 0$)**. Probíhá-li reakce při konstantním tlaku, je reakční teplo rovno **změně entalpie při chemické reakci ($\Delta_r H_T$) – dále jen reakční entalpie**. Probíhá-li reakce za konstantního objemu, je reakční teplo rovno **změně vnitřní energie při chemické reakci $\Delta_r U_T$ – dále jen reakční vnitřní energie**.

Jak pro reakce izobarické, tak pro reakce izochorické platí termochemické zákony:

1. termochemický zákon = zákon Lavoisierův – reakční teplo přímé reakce a reakce zpětné, která se uskuteční za stejných podmínek, se liší pouze znaménkem.

2. termochemický zákon = zákon Hessův - reakční teplo nezávisí na způsobu průběhu reakce, ale pouze na výchozím a konečném stavu soustavy - reakční teplo postupně prováděných reakcí, které vycházejí ze stejných výchozích látek a poskytují stejné produkty, je stejné bez ohledu na počet stupňů a charakter meziproductů.

CHEMICKÉ REAKCE IZOBARICKÉ:

Pro srovnání tepelného zabarvení izobarických reakcí byla definována **standardní změna entalpie při chemické reakci = standardní reakční entalpie - $\Delta_r H_T^\circ$** . **Standardní reakční entalpie** je reakční teplo chemické reakce, která probíhá při konstantním standardním tlaku $p^\circ = 101325 \text{ Pa}$ a při konstantní teplotě T , rovné nejčastěji $298,15 \text{ K}$.

Určení standardní reakční entalpie při teplotě $298,15 \text{ K}$ – určení $\Delta_r H_{298,15}^\circ$:

a) pomocí standardních slučovacích entalpií látek

$$\Delta_r H_{298,15}^\circ = \sum_i [v_i \cdot (\Delta H_{298,15}^\circ)_{\text{sl},i}]_{\text{produkty}} - \sum_i [v_i \cdot (\Delta H_{298,15}^\circ)_{\text{sl},i}]_{\text{reaktanty}} \quad [\text{J mol}^{-1}] \quad (3.1)$$

$(\Delta H_{298,15}^\circ)_{\text{sl}}$ - standardní slučovací entalpie látky při teplotě $298,15 \text{ K}$ je množství tepla, uvolněného nebo spotřebovaného při vzniku 1 molu sloučeniny z volných prvků při tlaku p° a při teplotě $298,15 \text{ K}$. Slučovací entalpie volných prvků je rovna nule.

v_i stechiometrický koeficient

b) pomocí standardních spalných entalpií látek

$$\Delta_r H_{298,15}^\circ = \sum_i [v_i \cdot (\Delta H_{298,15}^\circ)_{\text{sp},i}]_{\text{reaktanty}} - \sum_i [v_i \cdot (\Delta H_{298,15}^\circ)_{\text{sp},i}]_{\text{produkty}} \quad [\text{J mol}^{-1}] \quad (3.2)$$

$(\Delta H_{298,15}^\circ)_{\text{sp}}$ - standardní spalná entalpie látky při teplotě $298,15 \text{ K}$ je rovna teplu, které se uvolní při izobarickém spalení 1 molu látky při tlaku p° a teplotě $298,15 \text{ K}$ v plynném kyslíku na konečné oxidační produkty ($\text{CO}_2(\text{g})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, aj.). Jak vyplývá z definice, je

standardní spalná entalpie produktů spalné reakce rovna nule \Rightarrow např.
 $(\Delta H_{298,15}^{\circ})_{\text{sp.}}^{\text{H}_2\text{O}(\text{l})} = (\Delta H_{298,15}^{\circ})_{\text{sp.}}^{\text{CO}_2(\text{g})} = 0$.

c) pomocí reakčních entalpií známých reakcí

Podle Hessova zákona platí, že reakční entalpie dané reakce nezávisí na tom, zda reakce proběhla přímo nebo ve více po sobě následujících krocích \Rightarrow reakční entalpii určité reakce lze vypočítat z reakčních entalpií takových reakcí, které vhodnou lineární kombinací poskytují reakci požadovanou.

Souvislost mezi reakční entalpií a reakční vnitřní energií – tato souvislost se odvozuje na základě vztahu mezi změnou entalpie a vnitřní energie $\Delta H_T = \Delta U_T + p \cdot \Delta V$ (3.3)

- vystupují-li v reakci jen pevné nebo kapalné látky, potom objemy produktů a výchozích látek jsou přibližně stejné $\Rightarrow \Delta_r H_T \approx \Delta_r U_T$. (3.4)

- vystupují-li v reakci látky plynné, pak v průběhu reakce může docházet ke značné změně objemu, proto ΔH a ΔU se budou lišit o množství práce, která je spojena s objemovou změnou. Za předpokladu ideálního chování plynné fáze platí:

$$\Delta_r H_T = \Delta_r U_T + \Delta v(\text{g}) \cdot R \cdot T \quad (3.5)$$

$$\Delta v(\text{g}) = \sum_i (v_i)_{\text{plynné produkty}} - \sum_i (v_i)_{\text{plynné reaktanty}} \quad [-] \quad (3.6)$$

Veličina $\Delta v(\text{g})$ představuje rozdíl stechiometrických koeficientů plynných produktů a plynných reaktantů.

ŘEŠENÉ PŘÍKLADY

1. Vypočtete hodnotu standardní reakční entalpie při teplotě 298,15 K pro reakci $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$, je-li dáno:

Látka	$(\Delta H_{298,15}^{\circ})_{\text{sl.}}$ [kJ mol ⁻¹]
CaCO ₃ (s)	-1204,38
CaO(s)	-635,09
CO ₂ (g)	-393,51

Řešení:

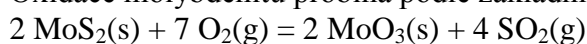
Výpočet standardní reakční entalpie $\Delta_r H_{298,15}^{\circ}$ uskutečnim dosazením do (3.1).

$$\Delta_r H_{298,15}^{\circ} = 1 \cdot (\Delta H_{298,15}^{\circ})_{\text{sl.}}^{\text{CaO}(\text{s})} + 1 \cdot (\Delta H_{298,15}^{\circ})_{\text{sl.}}^{\text{CO}_2(\text{g})} - 1 \cdot (\Delta H_{298,15}^{\circ})_{\text{sl.}}^{\text{CaCO}_3(\text{s})}$$

$$\Delta_r H_{298,15}^{\circ} = 1 \cdot (-635,09) + 1 \cdot (-393,51) - 1 \cdot (-1204,38)$$

$\Delta_r H_{298,15}^{\circ} = 175,78 \text{ kJ mol}^{-1} \Rightarrow$ **při termickém rozkladu 1 molu uhličitanu vápenatého při teplotě 298,15 K a při konstantním tlaku 101325 Pa se spotřebuje vypočtené množství tepla \Rightarrow reakce termické disociace je reakce endotermická.**

2. Oxidace molybdenitu probíhá podle základní rovnice:



Vypočtete:

a) hodnotu standardní reakční entalpie při teplotě 298,15 K

- b) hodnotu standardní reakční vnitřní energie při teplotě 298,15 K
 c) množství tepla, které se uvolní při oxidaci 100 g molybdenitového koncentráту, který obsahuje 85% molybdenitu, probíhá-li oxidace molybdenitu při teplotě 298,15 K a konstantním tlaku 101325 Pa
 d) množství tepla, které se uvolní při vzniku 15 dm³ SO₂, probíhá-li oxidace molybdenitu při teplotě 298,15 K a konstantním tlaku 101325 Pa. Předpokládáme ideální chování SO₂.

$$M_{\text{MoS}_2} = 160,07 \text{ g mol}^{-1}$$

Látka	$(\Delta H_{298,15}^{\circ})_{\text{sl.}}$ [kJ mol ⁻¹]
MoO ₃ (s)	-745,53
SO ₂ (g)	-296,95
MoS ₂ (s)	-382,42

Řešení:

ad a) výpočet standardní reakční entalpie $\Delta_r H_{298,15}^{\circ}$ uskutečnim dosazením do (3.1).

$$\Delta_r H_{298,15}^{\circ} = 4 \cdot (\Delta H_{298,15}^{\circ})_{\text{sl.}}^{\text{SO}_2(\text{g})} + 2 \cdot (\Delta H_{298,15}^{\circ})_{\text{sl.}}^{\text{MoO}_3(\text{s})} - 2 \cdot (\Delta H_{298,15}^{\circ})_{\text{sl.}}^{\text{MoS}_2(\text{s})}$$

$$\Delta_r H_{298,15}^{\circ} = 4 \cdot (-296,95) + 2 \cdot (-745,53) - 2 \cdot (-382,42)$$

$\Delta_r H_{298,15}^{\circ} = -1914,02 \text{ kJ mol}^{-1} \Rightarrow$ **probíhá-li reakce oxidačního pražení molybdenitu při teplotě 298,15 K a při konstantním tlaku 101325 Pa uvolní se vypočtené množství tepla \Rightarrow při oxidaci 4 molů molybdenitu přejde do okolí 1914,02 kJ tepla. Za těchto podmínek je reakce exotermická.**

ad b) pro výpočet standardní reakční vnitřní energie při teplotě 298,15 K použijeme přepočtení vztah mezi reakční entalpií a reakční vnitřní energií – viz (3.5).

$$\Delta_r H_T^{\circ} = \Delta_r U_T + \Delta v(\text{g}) \cdot R \cdot T$$

$$\Delta_r H_{298,15}^{\circ} = \Delta_r U_T + \Delta v(\text{g}) \cdot 8,314 \cdot 298,15$$

$$-1914020 = \Delta_r U_T + (4 - 7) \cdot 8,314 \cdot 298,15$$

$\Delta_r U_{298,15} = -1906583,5 \text{ J mol}^{-1} = -1906,58 \text{ kJ mol}^{-1} \Rightarrow$ **probíhá-li reakce oxidačního pražení molybdenitu při teplotě 298,15 K a při konstantním objemu, uvolní se dané množství tepla. Za těchto podmínek je reakce exotermická. Výpočtem bylo zjištěno, že $\Delta_r U_{298,15} > \Delta_r H_{298,15}^{\circ} \Rightarrow$ při izochorickém průběhu sledované reakce se uvolní do okolí menší množství tepla než při jejím izobarickém průběhu, probíhá-li reakce při stejné teplotě 298,15 K.**

ad c) hledané reakční teplo určíme stechiometrickým přepočtem pomocí $\Delta_r H_{298,15}^{\circ}$ - viz výsledek části ad a). Nejdříve vypočteme látkové množství molybdenitu, který vstupuje do reakce. Dle zadání úkolu c) do reakce vstupuje 100 g molybdenitového koncentráту, který obsahuje 85% molybdenitu \Rightarrow do reakce vstupuje $(100 \cdot 0,85) = 85 \text{ g MoS}_2(\text{s})$.

$$n_{\text{MoS}_2} = \frac{m_{\text{MoS}_2}}{M_{\text{MoS}_2}}$$

$$n_{\text{MoS}_2} = \frac{100 \cdot 0,85}{160,07}$$

$$n_{\text{MoS}_2} = 0,531 \text{ mol}$$

Podle stechiometrického zápisu reakce platí:

oxidace 2 molů MoS₂.....tepelné zabarvení reakce $\Delta_r H_{298,15}^\circ = -1914,02 \text{ kJ mol}^{-1}$

oxidace 0,531 molů MoS₂tepelné zabarvení reakce Q_r

$$0,531 : 2 = Q_r : (-1914,02)$$

$$Q_r = \frac{0,531 \cdot (-1914,02)}{2}$$

$Q_r = -508,17 \text{ kJ} \Rightarrow$ **izobarickou oxidací 100 g 85% molybdenitu se uvolní do okolí 508,17 kJ tepla.**

ad d) hledané reakční teplo určíme stechiometrickým přepočtem pomocí $\Delta_r H_{298,15}^\circ$ - viz výsledek části **ad a)**. Nejprve přepočteme objem vzniklého SO₂ vzniklého za daných podmínek (T=298,15 K, p = 101325 Pa) na látkové množství SO₂ pomocí stavové rovnice ideálního plynu.

$$n_{\text{SO}_2} = \frac{p \cdot V}{R \cdot T}$$

$$n_{\text{SO}_2} = \frac{101325 \cdot 15 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot 298,15}$$

$$n_{\text{SO}_2} = 0,613 \text{ mol}$$

Podle stechiometrického zápisu reakce platí:

vznik 4 molů SO₂(g).....tepelné zabarvení reakce $\Delta_r H_{298,15}^\circ = -1914,02 \text{ kJ mol}^{-1}$

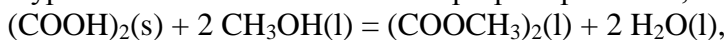
vznik 0,613 molů SO₂(g).....tepelné zabarvení reakce Q_r

$$0,613 : 4 = Q_r : (-1914,02)$$

$$Q_r = \frac{0,613 \cdot (-1914,02)}{4}$$

$Q_r = -293,32 \text{ kJ} \Rightarrow$ **při vzniku 15 dm³ SO₂ při teplotě 298,15 K a tlaku 101325 Pa podle reakce uvedené v zadání příkladu se uvolní do okolí 293,32 kJ tepla.**

3. Vypočtete standardní reakční entalpii při teplotě 298,15 K pro reakci



je-li dáno:

Látka	$(\Delta H_{298,15}^\circ)_{\text{sp.}} \text{ [kJ mol}^{-1}\text{]}$
(COOCH ₃) ₂ (l)	-1678,9
CH ₃ OH(l)	-726,1
(COOH) ₂ (s)	-251,6

Řešení:

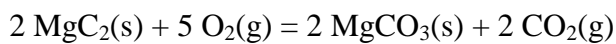
Výpočet standardní reakční entalpie $\Delta_r H_{298,15}^\circ$ uskutečním dosazením do (3.2).

$$\Delta_r H_{298,15}^\circ = \Delta H_{298,15}^\circ(\text{COOCH}_3)_2(\text{l})_{\text{sp.}} + 2 \cdot (\Delta H_{298,15}^\circ)_{\text{sp.}}^{\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})} - 1 \cdot (\Delta H_{298,15}^\circ)_{\text{sp.}}^{(\text{COOH})_2(\text{s})}$$

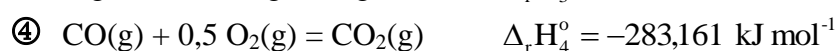
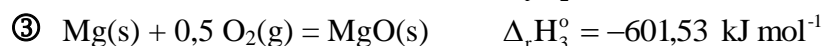
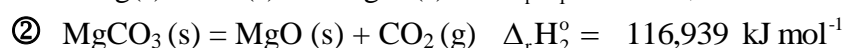
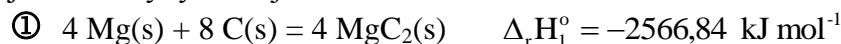
$$\Delta_r H_{298,15}^\circ = -251,6 + 2 \cdot (-726,1) - (-1678,9)$$

$\Delta_r H_{298,15}^\circ = -24,9 \text{ kJ mol}^{-1} \Rightarrow$ při reakci 1 molu COOH(s) se 2 moly $\text{CH}_3\text{OH(l)}$ se uvolní 24,9 kJ tepla \Rightarrow sledovaná reakce je za daných podmínek exotermická.

4. Vypočtete $\Delta_r H_{298,15}^\circ$ pro reakci

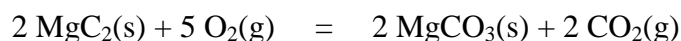
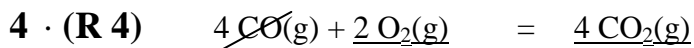
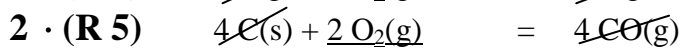
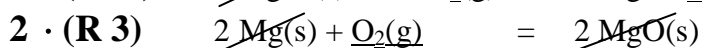
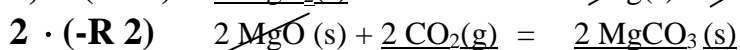


jsou-li dány tyto údaje:



Řešení:

Provedeme takovou lineární kombinací známých reakcí, abychom získali reakci požadovanou a stejnou lineární kombinaci provedeme s reakčními entalpiemi.

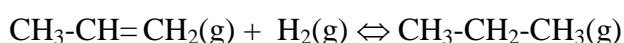


$$\Delta_r H_{298,15}^\circ = \frac{1}{2} \cdot (-\Delta_r H_1^\circ) + 2 \cdot (-\Delta_r H_2^\circ) + 2 \cdot (\Delta_r H_3^\circ) + 2 \cdot (\Delta_r H_5^\circ) + 4 \cdot (\Delta_r H_4^\circ)$$

$$\Delta_r H_{298,15}^\circ = \frac{1}{2} \cdot 2566,84 + 2 \cdot (-116,939) + 2 \cdot (-601,53) + 2 \cdot (-221,18) + 4 \cdot (-283,161)$$

$\Delta_r H_{298,15}^\circ = -1728,522 \text{ kJ mol}^{-1} \Rightarrow$ lineární kombinací známých dílčích reakcí jsme vytvořili požadovanou reakci oxidace karbidu hořčíku, stejnou lineární kombinaci jsme uskutečnili se známými reakčními entalpiemi dílčích reakcí. Uvedeným výpočtem jsme zjistili, že sledovaná reakce je silně exotermická.

5. Standardní reakční entalpie $\Delta_r H_{298,15}^\circ$ pro reakci hydrogenace propenu na propan



je rovna $\Delta H_{298,15}^\circ = -123935 \text{ J mol}^{-1}$. Dále je dáno:

$$(\Delta H_{298,15}^\circ)_{\text{sp.}}^{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3(\text{g})} = -2221,622 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$(\Delta H_{298,15}^\circ)_{\text{sl.}}^{\text{CO}_2(\text{g})} = -393,51 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$(\Delta H_{298,15}^\circ)_{\text{sl.}}^{\text{H}_2\text{O}(\text{l})} = -286,03 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Vypočtete:

a) standardní spalnou entalpii propenu $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_3(\text{g})$ při teplotě 298,15 K.

b) standardní slučovací entalpii propenu $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_3(\text{g})$ při teplotě 298,15 K

Řešení:

Při řešení zadaných úkolů **a)** a **b)** využijeme jednoduchou logickou úvahu, která vychází z této užitečné slovní interpretace: **Standardní spalné entalpie některých prvků jsou rovny standardním slučovacími entalpiím některých jejich oxidů.**

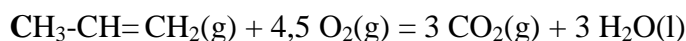
Uvažujme reakci:

$\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \Rightarrow$ tepelné zabarvení této reakce představuje jednak standardní slučovací entalpii pro $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, jednak standardní spalnou entalpii pro $\text{H}_2(\text{g})$. Tuto slovní interpretaci můžeme zapsat v matematické formě následující relací:
 $(\Delta H_{298,15}^{\circ})_{\text{sl.}}^{\text{H}_2\text{O}(\text{l})} = (\Delta H_{298,15}^{\circ})_{\text{sp.}}^{\text{H}_2(\text{g})} = -286,03 \text{ kJ mol}^{-1} \Rightarrow$ **z uvedeného zápisu je zřejmé, že slučovací entalpie vody je rovna spalné entalpii vodíku.**

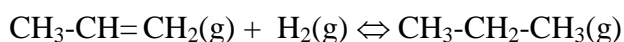
Uvažujme reakci:

$\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) \Rightarrow$ tepelné zabarvení této reakce představuje jednak standardní slučovací entalpii pro $\text{CO}_2(\text{g})$, jednak standardní spalnou entalpii pro $\text{C}(\text{s})$. Tuto slovní interpretaci můžeme zapsat v matematické formě následující relací:
 $(\Delta H_{298,15}^{\circ})_{\text{sl.}}^{\text{CO}_2(\text{g})} = (\Delta H_{298,15}^{\circ})_{\text{sp.}}^{\text{C}(\text{s})} = -393,51 \text{ kJ mol}^{-1} \Rightarrow$ **z uvedeného zápisu je zřejmé, že slučovací entalpie oxidu uhličitého je rovna spalné entalpii uhlíku. Tyto souvislosti využijeme při řešení zadaných úkolů a) a b).**

ad a) Spalná entalpie propenu $(\Delta H_{298,15}^{\circ})_{\text{sp.}}^{\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2(\text{g})}$ představuje reakční entalpii pro reakci spalování propenu na definované produkty spalné reakce podle následující rovnice:



Standardní spalnou entalpii propenu určíme pomocí známé reakční entalpie hydrogenační reakce (viz zadání příkladu) a provedeme dosazení podle (3.2).



$$\Delta H_{298,15}^{\circ} = -123,935 = (\Delta H_{298,15}^{\circ})_{\text{sp.}}^{\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2(\text{g})} + (\Delta H_{298,15}^{\circ})_{\text{sp.}}^{\text{H}_2(\text{g})} - (\Delta H_{298,15}^{\circ})_{\text{sp.}}^{\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3(\text{g})}$$

$$\Delta H_{298,15}^{\circ} = -123,935 = (\Delta H_{298,15}^{\circ})_{\text{sp.}}^{\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2(\text{g})} + 1 \cdot (-286,03) - 1 \cdot (-2221,622)$$

$$(\Delta H_{298,15}^{\circ})_{\text{sp.}}^{\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2(\text{g})} = -2059,527 \text{ kJ mol}^{-1}$$

ad b) Slučovací entalpie propenu $(\Delta H_{298,15}^{\circ})_{\text{sl.}}^{\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2(\text{g})}$ představuje reakční entalpii pro reakci, při které vzniká 1 mol propenu z volných prvků podle následující rovnice:

$3\text{C}(\text{s}) + 3\text{H}_2(\text{g}) = \text{CH}_3\text{-CH=CH}_2(\text{g}) \Rightarrow$ reakční entalpie této reakce je rovna slučovací entalpií propenu $\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2(\text{g}) \Rightarrow$ tuto slovní interpretaci vyjadřuje následující zápis

$$\Delta_r H_{298,15}^{\circ} = (\Delta H_{298,15}^{\circ})_{\text{sl.}}^{\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2(\text{g})},$$

Reakční entalpii pro výše sestavenou reakci $3\text{C}(\text{s}) + 3\text{H}_2(\text{g}) = \text{CH}_3\text{-CH=CH}_2(\text{g})$ vyjádříme pomocí spalných entalpií jednotlivých složek dosazením podle (3.2).

$$\Delta_r H_{298,15}^{\circ} = (\Delta H_{298,15}^{\circ})_{\text{sl.}}^{\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2(\text{g})} = 3 \cdot (\Delta H_{298,15}^{\circ})_{\text{sp.}}^{\text{C}(\text{s})} + 3 \cdot (\Delta H_{298,15}^{\circ})_{\text{sp.}}^{\text{H}_2(\text{g})} - 1 \cdot (\Delta H_{298,15}^{\circ})_{\text{sp.}}^{\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2(\text{g})}$$

$$(\Delta H_{298,15}^{\circ})_{\text{sl.}}^{\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2(\text{g})} = 3 \cdot (-393,51) + 3 \cdot (-286,03) - 1 \cdot (-2059,527)$$

$$(\Delta H_{298,15}^{\circ})_{\text{sl.}}^{\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2(\text{g})} = 20,907 \text{ kJ mol}^{-1}$$

B. Závislost standardní reakční entalpie na teplotě

Standardní reakční entalpie při teplotě 298,15 K vypočtená podle Hessova zákona ze standardních slučovacích entalpií, ze standardních spalných entalpií, nebo vhodnou lineární kombinací reakčních entalpií dílčích (jednodušších) reakcí platí pouze pro teplotu 298,15 K (při této teplotě jsou nejčastěji tabelovány termodynamické vlastnosti látek). Často musíme údaje reakčních entalpií stanovených pro určitou teplotu přepočítat na teplotu vyšší $T > 298,15$ K. Závislost standardní reakční entalpie na teplotě udávají Kirchhoffovy rovnice. Pro diferenciální tvar Kirchhoffovy rovnice platí:

$$\left(\frac{d\Delta H}{dT} \right)_p = \Delta C_{p,m} \quad (3.7)$$

Integrací uvedeného diferenciálního tvaru Kirchhoffovy rovnice získáme integrované tvary Kirchhoffovy rovnice. Tyto vztahy je možno použít nejen k přepočtu standardní reakční entalpie na jinou teplotu, než při které je známa, ale i k odvození obecného vztahu, který umožní výpočet reakční entalpie v celém rozsahu teplot, pro který platí $\Delta_r C_{p,m}^\circ$.

a) chemická reakce bez fázové přeměny látek

Integrací určitým integrálem v mezích $T_1 - T_2$ získáme číselnou hodnotu standardní reakční entalpie při teplotě T_2 – viz (3.8).

$$\Delta_r H_{T_2}^\circ = \Delta_r H_{T_1}^\circ + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_{p,m}^\circ dT \quad [\text{J mol}^{-1}] \quad (3.8)$$

Dolní mez určitého integrálu volíme obvykle $T_1 = 298,15$ K, protože termodynamické vlastnosti látek (slučovací entalpie, spalná entalpie, tepelná kapacita, aj.) jsou obvykle tabelovány pro teplotu 298,15K. Pokud horní mez určitého integrálu T , představuje konkrétní číselnou hodnotu, získáme určitou hodnotu standardní reakční entalpie při určité teplotě T – viz (3.9).

$$\Delta_r H_T^\circ = \Delta_r H_{298,15}^\circ + \int_{298,15}^T \Delta_r C_{p,m}^\circ dT \quad [\text{J mol}^{-1}] \quad (3.9)$$

Pokud zvolíme jako horní mez určitého integrálu obecnou teplotu T , získáme závislost standardní reakční entalpie na teplotě $\Delta_r H_T^\circ = f(T)$ – viz (3.9).

Integrací neurčitým integrálem získáme závislost standardní reakční entalpie na teplotě ve tvaru $\Delta_r H_T^\circ = f(T)$ - viz (3.10).

$$\Delta H_T^\circ = \int \Delta_r C_{p,m}^\circ dT + I_H \quad [\text{J mol}^{-1}] \quad (3.10)$$

I_Hintegrační konstanta neurčitého integrálu (někdy se značí také ΔH_0).

Dosazením konkrétní teploty T do závislosti $\Delta_r H_T^\circ = f(T)$ (podle 3.10) získáme určitou hodnotu standardní reakční entalpie při teplotě T .

Rovnice (3.8), (3.9), 3.10) představují integrované tvary Kirchhoffovy rovnice.

b) chemická reakce s fázovou přeměnou látek (fázová přeměna látek při chemické reakci představuje např. modifikační přeměnu látky, tání látky, nebo var látky). Uvažujme obecnou reakci bez fázové přeměny látek:



Předpokládejme, že fázová přeměna se uskuteční pro reaktant (výchozí látku) A a produkt C:

Látka A.....necht' při teplotě $T_{\text{tání}}^A$ probíhá roztavení látky A. Symbol $\Delta H_{\text{m,tání}}^A$ představuje molární entalpii tání látky A. Této fázové přeměně odpovídá reakce:



Látka C.....necht' při teplotě $T_{\text{tání}}^C$ probíhá roztavení látky C. Souvislost mezi teplotou tání látky A a látky C je dána nerovností $T_{\text{tání}}^C > T_{\text{tání}}^A$. Symbol $\Delta H_{\text{m,tání}}^C$ představuje molární entalpii tání látky C. Fázové přeměně látek A a C odpovídá reakce:



Pro teploty fázových přeměn a integrační meze necht' platí následující nerovnost:

$$T_1 < T_{\text{tání}}^A < T_{\text{tání}}^C < T_2.$$

Obvykle volíme $T_1 = 298,15 \text{ K}$ a $T_2 = T$, proto uvedenou nerovnost přepíšeme do tvaru **298,15 < $T_{\text{tání}}^A$ < $T_{\text{tání}}^C$ < T.**

Závislost standardní reakční entalpie na teplotě $\Delta_r H_T^\circ = f(T)$ pro reakci s fázovou přeměnou látky A a C je dána vztahem (3.14).

$$\Delta_r H_T^\circ = \Delta_r H_{298,15}^\circ + \int_{298,15}^{T_{\text{tání}}^A} \Delta_r C_{\text{p,m}}^\circ dT - a \cdot \Delta H_{\text{m,tání}}^A + \int_{T_{\text{tání}}^A}^{T_{\text{tání}}^C} \Delta_r C_{\text{p,m}}^I dT + d \cdot \Delta H_{\text{m,tání}}^D + \int_{T_{\text{tání}}^C}^T \Delta_r C_{\text{p,m}}^{II} dT$$

[J mol⁻¹] (3.14)

$\Delta_r C_{\text{p,m}}^\circ$ změna tepelné kapacity pro chemickou reakci bez fázové přeměny látek. Tato veličina platí pro reakci (3.11) a pro teplotní rozmezí $< 298,15 - T_{\text{tání}}^A >$.

$\Delta_r C_{\text{p,m}}^I$ změna tepelné kapacity pro chemickou reakci s fázovou přeměnou látky A. Tato veličina platí pro reakci (3.12) a pro teplotní rozmezí $< T_{\text{tání}}^A - T_{\text{tání}}^C >$.

$\Delta_r C_{\text{p,m}}^{II}$ změna tepelné kapacity pro chemickou reakci s fázovou přeměnou látky A i C. Tato veličina platí pro reakci (3.13) a teplotní rozmezí $< T_{\text{tání}}^C - T >$.

Dosazením konkrétní teploty T do získané závislosti $\Delta_r H_T^\circ = f(T)$ získáme určitou hodnotu standardní reakční entalpie při konkrétní teplotě T. Pro konkrétní aplikaci viz následující řešený příklad 2.

ŘEŠENÉ PŘÍKLADY

1. Pro chemickou reakci $2 \text{ SbO}_2(s) + 4 \text{ C}(s) = 2 \text{ Sb}(s) + 4 \text{ CO}(g)$, vypočtete:
 - a) závislost standardní reakční entalpie na teplotě $\Delta_r H_T^\circ = f(T)$
 - b) hodnotu standardní reakční entalpie při teplotě 800 K

- c) množství tepla, které se spotřebuje při vzniku 5 kg antimonu, probíhá-li redukční reakce při teplotě 800 K a při konstantním tlaku p^0 . $M_{Sb} = 121,75 \text{ g mol}^{-1}$
Jsou dány termodynamické vlastnosti látek, vystupujících v reakci.

Látka	$(\Delta H_{298,15}^0)_{sl.}$ [kJ mol ⁻¹]	$C_{pm}^0 = a + b \cdot T + d \cdot T^{-2}$ [J K ⁻¹ mol ⁻¹]			Teplotní interval platnosti $C_{p,m}^0$ [K]
		a	$b \cdot 10^3$	$d \cdot 10^{-5}$	
Sb(s)	-	23,09	7,29	-	298,15 – 903,50
CO(g)	-110,590	28,45	4,11	-0,46	298,15 – 2500,15
C(s)	-	17,18	4,27	-8,79	298,15 – 2300,15
SbO ₂ (s)	-453,970	47,35	33,94	-	298,15 – 1198,15

Řešení:

- ad a)** výpočet závislosti standardní reakční entalpie na teplotě $\Delta H_T^0 = f(T)$. Vypočteme standardní reakční entalpii $\Delta H_{298,15}^0$ (podle vztahu 3.1) a změnu tepelné kapacity při chemické reakci $\Delta_r C_{p,m}^0$ (podle vztahu 1.10). Vlastní uspořádání výpočtu $\Delta_r C_{p,m}^0$ můžeme vyjádřit modifikovanou formou.

$$\Delta_r H_{298,15}^0 = 4 \cdot (\Delta H_{298,15}^0)_{sl.}^{CO(g)} - 2 \cdot (\Delta H_{298,15}^0)_{sl.}^{SbO_2(s)}$$

$$\Delta_r H_{298,15}^0 = 4 \cdot (-110590) - 2 \cdot (-453970) = 465580 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r C_{p,m}^0 &= 2 \cdot (23,09 + 7,29 \cdot 10^{-3} \cdot T) + \\ &+ 4 \cdot (28,45 + 4,11 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,46 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}) - \\ &- 4 \cdot (17,18 + 4,27 \cdot 10^{-3} \cdot T - 8,79 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}) - \\ &- 2 \cdot (47,35 + 33,94 \cdot 10^{-3} \cdot T) = \end{aligned}$$

$$= -3,44 - 53,94 \cdot 10^{-3} \cdot T + 33,32 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \quad [\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}] \quad T \in < 298,15 - 903,5\text{K} >$$

Závislost standardní reakční entalpie na teplotě můžeme vyjádřit dvěma ekvivalentními postupy:

1. aplikace vztahu (3.9) získaného integrací určitým integrálem v mezích 298,15 – T.

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298,15}^0 + \int_{298,15}^T \Delta_r C_{p,m}^0 dT$$

$$\Delta_r H_T^0 = 465580 + \int_{298,15}^T (-3,44 - 53,94 \cdot 10^{-3} \cdot T + 33,32 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}) dT$$

$$\Delta_r H_T^0 = 465580 + \left[-3,44 \cdot T - \frac{1}{2} \cdot 53,94 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 33,32 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} \right]_{298,15}^T$$

$$\Delta_r H_T^0 = 465580 + \left[-3,44 \cdot (T - 298,15) - \frac{1}{2} \cdot 53,94 \cdot 10^{-3} \cdot (T^2 - 298,15^2) - 33,32 \cdot 10^5 \cdot (T^{-1} - 298,15^{-1}) \right]$$

$$\Delta_r H_T^0 = 465580 - 3,44 \cdot T - 26,97 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 33,32 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} + 14598,7$$

$$\Delta_r H_T^0 = -3,44 \cdot T - 26,97 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 33,32 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} + 480178,7 \quad [\text{J mol}^{-1}]$$

Tento vztah platí pro teploty $T \in < 298,15 - 903,5\text{K} >$.

2. aplikace vztahu (3.10) získaného integrací neurčitým integrálem

$$\Delta_r H_T^\circ = \int \Delta_r C_{p,m}^\circ dT + I_H$$

$$\Delta_r H_T^\circ = \int (-3,44 - 53,94 \cdot 10^{-3} \cdot T + 33,32 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}) dT + I_H$$

$$\Delta_r H_T^\circ = -3,44 \cdot T - 26,97 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 33,32 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} + I_H$$

Hodnotu integrační konstanty vypočteme ze známé hodnoty standardní reakční entalpie, kterou je hodnota reakční entalpie při teplotě 298,15K. Po dosazení dostáváme:

$$\Delta_r H_{298,15}^\circ = 465580 = -3,44 \cdot 298,15 - 26,97 \cdot 10^{-3} \cdot 298,15^2 - 33,32 \cdot 10^5 \cdot 298,15^{-1} + I_H$$

$$\Delta H_{298,15}^\circ = 465580 = -14598,7 + I_H$$

$$I_H = 480178,7$$

$\Delta_r H_T^\circ = -3,44 \cdot T - 26,97 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 33,32 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} + 480178,7$ [J mol⁻¹] \Rightarrow uvedenými postupy (postup 1 a postup 2) byla získána stejná funkční závislost pro $\Delta_r H_T^\circ = f(T)$, která platí pro teplotní rozmezí <298,15 – 903,5K>. Do získané závislosti můžeme dosadit libovolnou teplotu z teplotního intervalu <298,15-903,5K> a získáme konkrétní hodnotu reakční entalpie při určité teplotě.

ad b) standardní reakční entalpii při teplotě 800 K $\Delta_r H_{800}^\circ$ obdržíme dosazením požadované teploty do funkční závislosti $\Delta_r H_T^\circ = f(T)$ (viz řešení **ad a**) nebo integrací určitým integrálem v mezích 298,15-800 K podle vztahu (3.9).

1. dosazení teploty do získané funkční závislosti – viz řešení ad a)

$$\Delta_r H_T^\circ = -3,44 \cdot T - 26,97 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 33,32 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} + 480178,7$$
 [J mol⁻¹]

$$\Delta_r H_{800}^\circ = -3,44 \cdot 800 - 26,97 \cdot 10^{-3} \cdot 800^2 - 33,32 \cdot 10^5 \cdot 800^{-1} + 480178,7$$

$$\Delta_r H_{800}^\circ = 456000,9$$
 J mol⁻¹

2. integrace určitým integrálem v mezích 298,15 – 800K podle (3.9)

$$\Delta_r H_{800}^\circ = \Delta_r H_{298,15}^\circ + \int_{298,15}^{800} \Delta_r C_{p,m}^\circ dT$$

$$\Delta_r H_{800}^\circ = 465580 + \int_{298,15}^{800} (-3,44 - 53,94 \cdot 10^{-3} \cdot T + 33,32 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}) dT$$

$$\Delta_r H_{800}^\circ = 465580 + \left[-3,44 \cdot T - 26,97 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 33,32 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} \right]_{298,15}^{800}$$

$$\Delta_r H_{800}^\circ = 465580 - 3,44 \cdot (800 - 298,15) - 26,97 \cdot 10^{-3} \cdot (800^2 - 298,15^2) - 33,32 \cdot 10^5 \cdot (800^{-1} - 298,15^{-1})$$

$$\Delta_r H_{800}^\circ = 465580 - 9579,1$$

$\Delta_r H_{800}^\circ = 456000,9$ J mol⁻¹ \Rightarrow výsledky získané oběma postupy jsou stejné \Rightarrow standardní reakční entalpie pro redukci SbO₂(s) při teplotě 800 K a tlaku 101325 Pa je rovna 456001 J.mol⁻¹ \Rightarrow redukční reakce je endotermická.

ad c) požadované množství tepla Q_p , které se spotřebuje při vzniku 5 kg antimonu při teplotě 800 K a tlaku 101325 Pa získáme na základě stechiometrického přepočtu pomocí $\Delta_r H_{800}^\circ$. Nejprve vypočteme látkové množství antimonu n_{Sb} .

$$n_{Sb} = \frac{m_{Sb}}{M_{Sb}}$$

$$n_{\text{Sb}} = \frac{5000}{121,75}$$

$$n_{\text{Sb}} = 41,068 \text{ mol}$$

Podle stechiometrického zápisu reakce platí:

vznik 2 molů Sb.....tepelné zabarvení reakce $\Delta_r H_{800}^{\circ} = 456000,9 \text{ J mol}^{-1}$

vznik 41,068 molů Sb.....tepelné zabarvení reakce Q_r

$$41,068 : 2 = Q_r : (456000,9)$$

$$Q_r = \frac{41,068 \cdot 456000,9}{2}$$

$Q_r = 9363,5 \text{ kJ} \Rightarrow$ při vzniku 5 kg Sb při teplotě 800 K a tlaku 101325 Pa podle rovnice uvedené v zadání příkladu se spotřebuje 9363,5 kJ tepla.

2. Pro chemickou reakci $2 \text{ SbO}_2(\text{s}) + 4 \text{ C}(\text{s}) \Leftrightarrow 2 \text{ Sb}(\text{l}) + 4 \text{ CO}(\text{g})$, vypočtěte:
- závislost standardní reakční entalpie na teplotě $\Delta H_T^{\circ} = f(T)$
 - hodnotu standardní reakční entalpie při teplotě 1050 K, jsou-li dány termodynamické vlastnosti složek vystupujících v reakci

Látka	$(\Delta H_{298,15}^{\circ})_{\text{sl.}}$ [kJ·mol ⁻¹]	$C_{\text{pm}}^{\circ} = a + b \cdot T + d \cdot T^{-2}$ [J K ⁻¹ mol ⁻¹]			Teplotní interval platnosti $C_{\text{p,m}}^{\circ}$ [K]
		a	b·10 ³	d·10 ⁻⁵	
Sb(s)	-	23,09	7,29	-	298,15 – 903,50
Sb(l)	-	31,43	-	-	903,50 – 1300,15
CO(g)	-110,590	28,45	4,11	-0,46	298,15 – 2500,15
C(s)	-	17,18	4,27	-8,79	298,15 – 2300,15
SbO ₂ (s)	-453,970	47,35	33,94	-	298,15 – 1198,15
$T_{\text{Sb(s)} \rightarrow \text{Sb(l)}} = 903,5 \text{ K}$		$\Delta H_{\text{m,Sb(s)} \rightarrow \text{Sb(l)}} = 19967 \text{ J mol}^{-1}$			

Řešení:

- ad a) požadovanou závislost $\Delta H_T^{\circ} = f(T)$ pro reakci s fázovou přeměnou antimonu získáme dosazením do obecného vztahu (3.14), který náležitě upravíme (v průběhu sledované reakce dochází k fázové přeměně pouze jediné látky).

$$\Delta_r H_T^{\circ} = \Delta_r H_{298,15}^{\circ} + \int_{298,15}^{T_{\text{Sb(s)} \rightarrow \text{Sb(l)}}} \Delta_r C_{\text{p,m}}^{\circ} dT + 2 \cdot \Delta H_{\text{m,tání}}^{\text{Sb}} + \int_{T_{\text{Sb(s)} \rightarrow \text{Sb(l)}}}^T \Delta_r C_{\text{p,m}}^{\circ} dT$$

Na základě předcházejících výpočtů (viz řešení předcházející příklad 1) jsou známy všechny veličiny, které vystupují v uvedeném vztahu, kromě $\Delta_r C_{\text{p,m}}^{\circ}$.

$$\Delta H_{298,15}^{\circ} = 465580 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta C_{\text{p,m}}^{\circ} = -3,44 - 53,94 \cdot 10^{-3} \cdot T + 33,32 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \quad [\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}] \quad T \in \langle 298,15 - 903,5 \text{ K} \rangle$$

Veličinu $\Delta_r C_{\text{p,m}}^{\circ}$ vypočteme dosazením podle (1.10), vlastní uspořádání výpočtu můžeme vyjádřit modifikovanou formou:

$$\begin{aligned} \Delta C_{p,m}^I &= 2 \cdot 31,43 + \\ &+ 4 \cdot (28,45 + 4,11 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,46 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}) - \\ &- 4 \cdot (17,18 + 4,27 \cdot 10^{-3} \cdot T - 8,79 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}) - \\ &- 2 \cdot (47,35 + 33,94 \cdot 10^{-3} \cdot T) = \\ \hline &= 13,24 - 68,52 \cdot 10^{-3} \cdot T + 33,32 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \quad [\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}] \quad T \in \langle 903,5 - 1198,15 \text{K} \rangle \end{aligned}$$

Celý výpočet rozdělíme do dvou základních kroků:

1. Výpočet $\Delta_r H_{903,5}^0$ pro reakci $2 \text{SbO}_2(\text{s}) + 4 \text{C}(\text{s}) = 2 \text{Sb}(\text{l}) + 4 \text{CO}(\text{g})$

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{903,5}^0 &= \Delta H_{298,15}^0 + \int_{298,15}^{903,5} \Delta_r C_{p,m}^I dT + 2 \cdot \Delta H_{m,tání}^{\text{Sb}} \\ \Delta_r H_{903,5}^0 &= 465580 + \int_{298,15}^{903,5} (-3,44 - 53,94 \cdot 10^{-3} \cdot T + 33,32 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}) dT + 2 \cdot 19967 \\ \Delta_r H_{903,5}^0 &= 465580 + \left[-3,44 \cdot T - 26,97 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 33,32 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} \right]_{298,15}^{903,5} + 39934 \\ \Delta_r H_{903,5}^0 &= 465580 - 14213,2 + 39934 \\ \Delta_r H_{903,5}^0 &= 491300,8 \text{ J mol}^{-1} \Rightarrow \text{redukce SbO}_2(\text{s}) \text{ uhlíkem (přímá redukce) na Sb(l) při} \\ &\text{teplotě } 903,5 \text{ K a tlaku } 101325 \text{ Pa je reakce endotermická.} \end{aligned}$$

2. Výpočet $\Delta_r H_T^0 = f(T)$ pro reakci $2 \text{SbO}_2(\text{s}) + 4 \text{C}(\text{s}) = 2 \text{Sb}(\text{l}) + 4 \text{CO}(\text{g})$

$$\begin{aligned} \Delta_r H_T^0 &= \Delta_r H_{903,5}^0 + \int_{903,5}^T \Delta_r C_{p,m}^I dT \\ \Delta_r H_T^0 &= 491300,8 + \int_{903,5}^T (13,24 - 68,52 \cdot 10^{-3} \cdot T + 33,32 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}) dT \\ \Delta_r H_T^0 &= 491300,8 + \left[13,24 \cdot T - 34,26 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 33,32 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} \right]_{903,5}^T \\ \Delta_r H_T^0 &= 491300,8 + \left[13,24 \cdot (T - 903,5) - 34,26 \cdot 10^{-3} \cdot (T^2 - 903,5^2) - 33,32 \cdot 10^5 \cdot (T^{-1} - 903,5^{-1}) \right] \\ \Delta_r H_T^0 &= 491300,8 + 13,24 \cdot T - 34,26 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 33,32 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} + 19692,4 \\ \Delta_r H_T^0 &= 13,24 \cdot T - 34,26 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 33,32 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} + 510993,2 \quad [\text{J mol}^{-1}] \Rightarrow \text{uvedeným} \\ &\text{postupem byla získána závislost standardní reakční entalpie na teplotě } \Delta_r H_T^0 = f(T), \\ &\text{ která platí pro reakci při vzniku roztaveného antimonu (viz rovnici v zadání} \\ &\text{ příkladu 2) a pro teplotní rozmezí } \langle 903,5 - 1198,15 \text{ K} \rangle. \text{ Do získané závislosti} \\ &\text{ můžeme dosadit libovolnou teplotu pro kterou platí } T \in \langle 903,5 - 1198,15 \text{K} \rangle \text{ a} \\ &\text{ získáme konkrétní hodnotu standardní reakční entalpie při této teplotě.} \end{aligned}$$

ad b) standardní reakční entalpii při teplotě 1050 K $\Delta_r H_{1050}^0$ obdržíme dosazením požadované teploty do funkční závislosti $\Delta_r H_T^0 = f(T)$ (viz výsledek části a) tohoto příkladu) nebo integrací určitým integrálem v mezích 903,5-1050 K podle vztahu (3.8).

1. dosazení teploty T=1050 K do získané funkční závislosti.

$$\Delta_r H_{1050}^0 = 13,24 \cdot 1050 - 34,26 \cdot 10^{-3} \cdot 1050^2 - 33,32 \cdot 10^5 \cdot 1050^{-1} + 510993,2$$

$$\Delta_r H_{1050}^{\circ} = 13,24 \cdot 1050 - 34,26 \cdot 10^{-3} \cdot 1050^2 - 33,32 \cdot 10^5 \cdot 1050^{-1} + 510993,2$$

$$\Delta_r H_{1050}^{\circ} = 483950,2 \text{ J mol}^{-1}$$

2. integrace určitým integrálem v mezích (903,5-1050K).

$$\Delta_r H_{1050}^{\circ} = \Delta_r H_{903,5}^{\circ} + \int_{903,5}^{1050} \Delta_r C_{p,m}^I dT$$

$$\Delta_r H_{1050}^{\circ} = 491300,8 + \int_{903,5}^{1050} (13,24 - 68,52 \cdot 10^{-3} \cdot T + 33,32 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}) dT$$

$$\Delta_r H_{1050}^{\circ} = 491300,8 + [13,24 \cdot T - 34,26 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 33,32 \cdot 10^5 \cdot T^{-1}]_{903,5}^{1050}$$

$$\Delta_r H_{1050}^{\circ} = 491300,8 + [13,24 \cdot (1050 - 903,5) - 34,26 \cdot 10^{-3} \cdot (1050^2 - 903,5^2) - 33,32 \cdot 10^5 \cdot (1050^{-1} - 903,5^{-1})]$$

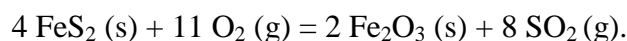
$$\Delta_r H_{1050}^{\circ} = 491300,8 + 1939,7 - 9804,8 + 514,5$$

$\Delta_r H_{1050}^{\circ} = 483950,2 \text{ J mol}^{-1} \Rightarrow$ výsledky získané oběma postupy jsou stejné \Rightarrow při redukci $\text{SbO}_2(\text{s})$ při teplotě 1050 K a tlaku 101325 Pa podle rovnice uvedené v zadání příkladu se spotřebuje 483950,2 J tepla \Rightarrow redukční reakce je endotermická.

PŘÍKLADY K ŘEŠENÍ – VÝPOČET STANDARDNÍ REAKČNÍ ENTALPIE PŘI KONSTATNÍ TEPLOTĚ

1. Vypočítejte:

a) standardní reakční entalpii $\Delta_r H_{298,15}^{\circ}$ při teplotě 25°C pro reakci, která probíhá při oxidačním pražení pyritu. Jsou dány termodynamické vlastnosti látek vystupujících v reakci.



$$(\Delta H_{298,15}^{\circ})_{\text{sl.}} (\text{Fe}_2\text{O}_3)_{(\text{s})} = -821,71 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$(\Delta H_{298,15}^{\circ})_{\text{sl.}} (\text{SO}_2)_{(\text{g})} = -296,95 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$(\Delta H_{298,15}^{\circ})_{\text{sl.}} (\text{FeS}_2)_{(\text{s})} = -171,63 \text{ kJ mol}^{-1}$$

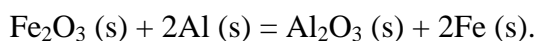
b) množství tepla, které se uvolní při pražení 100 g pyritového koncentrátu, který obsahuje 75 hmotn.% FeS_2 za stejných teplotních a tlakových podmínek $M_{\text{FeS}_2} = 119,97 \text{ g mol}^{-1}$.

c) množství tepla, které se uvolní při vzniku 100 g oxidu železitého za stejných teplotních a tlakových podmínek $M_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 159,69 \text{ g mol}^{-1}$.

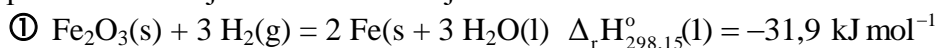
$$[\text{a) } \Delta_r H_{298,15}^{\circ} = -3332,5 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \text{b) } Q_p = -520,83 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \text{c) } Q_p = -1043,43 \text{ kJ mol}^{-1}]$$

2. Vypočítejte:

a) standardní reakční entalpii pro uvedenou reakci při teplotě 298,15 K



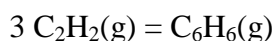
pomocí následujícího souboru údajů:



b) množství tepla, které se uvolní při reakci 3 g hliníku za stejných teplotních a tlakových podmínek. $M_{\text{Al}} = 26,98 \text{ g mol}^{-1}$

[a) $\Delta_r H_{298,15}^\circ = -848,10 \text{ kJ mol}^{-1}$ b) $Q_p = -47,152 \text{ kJ mol}^{-1}$]

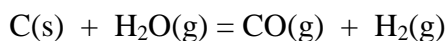
3. V reaktoru se přeměňuje 0,5 mol acetyleny za minutu na benzen v plynném stavu za konstantního tlaku. Jaký musí být odvod tepla z reaktoru, aby teplota katalyzátorového lože zůstala nezměněna (předpokládejte jeho teplotu 298,15 K). Popisovanou chemickou reakci vyjadřuje rovnice:



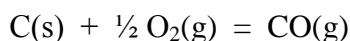
Látka	$(\Delta H_{298,15}^\circ)_{\text{sl.}} \text{ [kJ mol}^{-1}\text{]}$
Acetylen (g)	227,4
Benzen (g)	82,8

[Odvod tepla z reaktoru: $99,9 \text{ kJ min}^{-1}$]

4. V generátoru na vodní plyn probíhá endotermická reakce:



Aby se generátor neochlazoval a výroba mohla probíhat kontinuálně, přivádí se ještě vzduch v takovém množství, aby současně probíhala exotermická reakce:



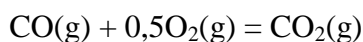
Jaké množství vzduchu (v mol) je třeba přivádět na 1 mol vodní páry, aby soustava zůstala izotermická?

Látka	$(\Delta H_{298,15}^\circ)_{\text{sl.}} \text{ [kJ mol}^{-1}\text{]}$
CO(g)	-111
H ₂ O(g)	-242

[$n_{\text{vzduch}} = 2,8 \text{ mol}$ na 1 mol vodní páry]

[(předpokladem je, že obě reakce probíhají srovnatelnou rychlostí)]

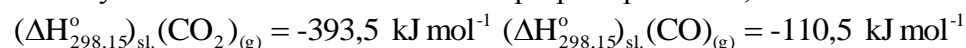
5. Vypočítejte standardní reakční teplo pro chemickou reakci při teplotě 298,15 K:



za předpokladu: a) reakce probíhá při $p = \text{konst.}$

☐ reakce probíhá při $V = \text{konst.}$

Předpokládejte, že všechny plynné složky se chovají jako ideální plyny, jsou dány hodnoty standardních slučovacích entalpií při teplotě 298,15 K.



[a) $\Delta_r H_{298,15}^\circ = -283 \text{ kJ mol}^{-1}$ b) $\Delta_r U_{298,15}^\circ = -281,76 \text{ kJ mol}^{-1}$]

6. Pro reakci: $2 \text{PbS} (\text{s}) + 3 \text{O}_2 (\text{g}) = 2 \text{PbO} (\text{s}) + 2 \text{SO}_2 (\text{g})$ určete standardní reakční entalpii při teplotě 298,15 K a standardní reakční vnitřní energii je-li dáno:

$$(\Delta H_{298,15}^{\circ})_{\text{sl.}}(\text{PbO})_{(\text{s})} = -217,96 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$(\Delta H_{298,15}^{\circ})_{\text{sl.}}(\text{SO}_2)_{(\text{g})} = -297,04 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$(\Delta H_{298,15}^{\circ})_{\text{sl.}}(\text{PbS})_{(\text{s})} = -94,35 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$[\Delta_f H_{298,15}^{\circ} = -841,3 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \Delta_f U_{298,15}^{\circ} = -838,8 \text{ kJ mol}^{-1}]$$

7. Spalná entalpie glukózy a kyseliny pyrohroznové jsou při teplotě 298,15 K a 101325 Pa rovna (-2821,5 kJ/mol) a (-1170,4 kJ/mol). Vypočítejte změnu entalpie při konverzi glukózy v kyselinu pyrohroznovou při teplotě 298,15 K podle schematické reakce:



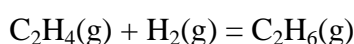
$$[\Delta_f H_{298,15}^{\circ} = -480,7 \text{ kJ mol}^{-1}]$$

8. Uhlovodík sumárního vzorce $\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{g})$ se spaluje při teplotě 25°C a tlaku p° . Při spálení 1,1 g uhlovodíku se uvolnilo 54,5 kJ tepla. Vypočítejte standardní slučovací entalpii uhlovodíku $(\Delta H_{298,15}^{\circ})_{\text{sl.}}(\text{C}_4\text{H}_{10})_{(\text{g})}$, je-li dáno:

$$(\Delta H_{298,15}^{\circ})_{\text{sl.}}(\text{H}_2\text{O})_{(\text{l})} = -286 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (\Delta H_{298,15}^{\circ})_{\text{sl.}}(\text{CO}_2)_{(\text{g})} = -393 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$[(\Delta H_{298,15}^{\circ})_{\text{sl.}}(\text{C}_4\text{H}_{10})_{(\text{g})} = -128 \text{ kJ mol}^{-1}]$$

9. Určete standardní reakční entalpii reakce hydrogenace etylénu:



pomocí standardních spalných entalpií:

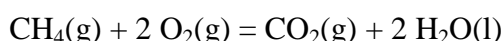
$$(\Delta H_{298,15}^{\circ})_{\text{sp.}}(\text{C}_2\text{H}_4)_{(\text{g})} = -1410,55 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$(\Delta H_{298,15}^{\circ})_{\text{sp.}}(\text{H}_2)_{(\text{g})} = -285,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$(\Delta H_{298,15}^{\circ})_{\text{sp.}}(\text{C}_2\text{H}_6)_{(\text{g})} = -1560 \text{ kJ mol}^{-1} .$$

$$[\Delta_f H_{298,15}^{\circ} = -136,35 \text{ kJ mol}^{-1}]$$

10. Vypočtete množství tepla, které se uvolní při izobarickém spálení 1 m^3 metanu při konstantním tlaku $p = 101325 \text{ Pa}$ a teplotě 298,15 K podle chemické rovnice:



Metan a všechny plynné složky se chovají jako ideální plyn.

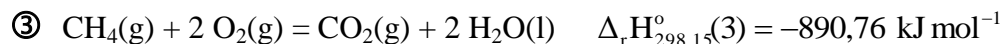
$$(\Delta H_{298,15}^{\circ})_{\text{sl.}}(\text{CO}_2)_{(\text{g})} = -393,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$(\Delta H_{298,15}^{\circ})_{\text{sl.}}(\text{CH}_4)_{(\text{g})} = -74,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$(\Delta H_{298,15}^{\circ})_{\text{sl.}}(\text{H}_2\text{O})_{(\text{l})} = -285,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$[Q_p = -36\,395,5 \text{ kJ}]$$

11. Na základě uvedených reakcí a odpovídajících standardních reakčních entalpií určete standardní slučovací a spalné entalpie všech látek v reakcích.



Látka	$(\Delta H_{298,15}^\circ)_{\text{sl.}}$ [kJ mol ⁻¹]	$(\Delta H_{298,15}^\circ)_{\text{sp.}}$ [kJ mol ⁻¹]
CO ₂ (g)	-393,7	0
H ₂ O (l)	-286,0	0
CH ₄ (g)	-74,9	-890,8
H ₂ (g)	0	-286,0
C (s)	0	-393,7
O ₂ (g)	0	0

12. Vypočítejte standardní slučovací entalpii benzenu C₆H₆(l) při T = 298,15 K pomocí těchto údajů:

$$(\Delta H_{298,15}^\circ)_{\text{sl.}}(\text{CO}_2)_{(\text{g})} = -393,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$(\Delta H_{298,18}^\circ)_{\text{sl.}}(\text{H}_2\text{O})_{(\text{l})} = -285,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$(\Delta H_{298,15}^\circ)_{\text{sp.}}(\text{C}_6\text{H}_6)_{(\text{l})} = -3\,274,1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$[\Delta_{\text{sl}} H_{298,15}^\circ(\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})) = 55,7 \text{ kJ mol}^{-1}]$$

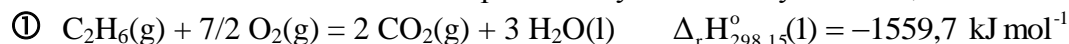
13. Při spálení 1 g tuhého naftalenu (C₁₀H₈) v kalorimetrické bombě se při 18°C uvolní 9621 cal tepla. Vypočtete standardní slučovací entalpii naftalenu v kJ při teplotě 18°C, jsou-li dány standardní slučovací entalpie produktů spalné reakce naftalenu.

$$M_{\text{C}_{10}\text{H}_8} = 128,18 \text{ g mol}^{-1}$$

	$(\Delta H_{29,115}^\circ)_{\text{sl.}}$ [kcal mol ⁻¹]
CO ₂ (g)	-94,052
H ₂ O(l)	-68,317

$$[(\Delta H_{29,115}^\circ)_{\text{sl.}, \text{naftalen}} = 87,157 \text{ kJ mol}^{-1}]$$

14. Pomocí standardních reakčních entalpií uvedených chemických reakcí,



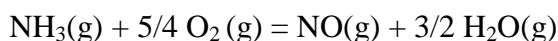
Vypočítejte:

a) standardní slučování entalpii pro $C_2H_4(g)$ při $T = 298,15\text{ K}$

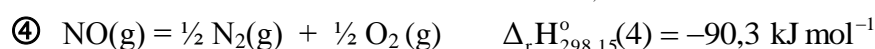
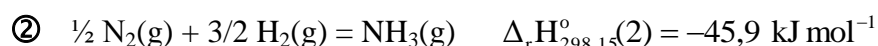
b) standardní spalnou entalpii $C_2H_4(g)$ při $T = 298,15\text{ K}$

[a) $(\Delta H_{298,15}^{\circ})_{sl.}(C_2H_4)_{(g)} = 52,25\text{ kJ mol}^{-1}$ b) $(\Delta H_{298,15}^{\circ})_{sp.}(C_2H_4)_{(g)} = -1410,85\text{ kJ mol}^{-1}$]

15. Vypočítejte standardní reakční entalpii při $T = 298,15\text{ K}$ pro chemickou reakci:

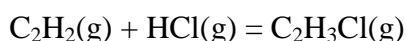


Jsou zadány standardní reakční entalpie následujících reakcí:

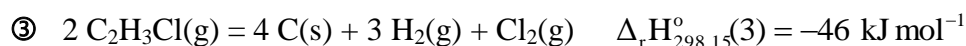


[$\Delta_r H_{298,15}^{\circ} = -227,55\text{ kJ mol}^{-1}$]

16. Určete změnu standardní entalpie při teplotě $298,15\text{ K}$ pro reakci:

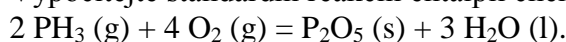


K dispozici máte tato termodynamická data ($t=25\text{ }^{\circ}\text{C}$):

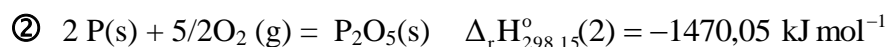
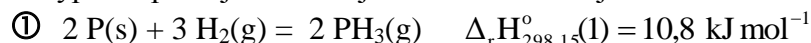


[$\Delta_r H_{298,15}^{\circ} = -112,09\text{ kJ mol}^{-1}$]

17. Vypočítejte standardní reakční entalpii chemické reakce

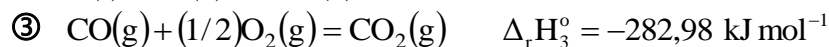
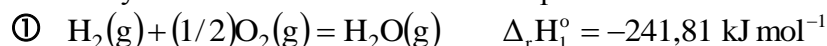


K výpočtu použijte následujícího souboru údajů:

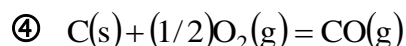


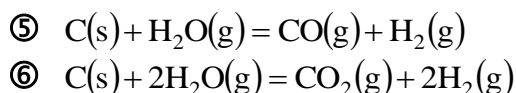
[$\Delta_r H_{298,15}^{\circ} = -2338,25\text{ kJ mol}^{-1}$]

18. Ze známých standardních reakčních entalpií



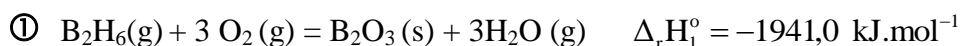
vypočítejte standardní reakční entalpie pro reakce:





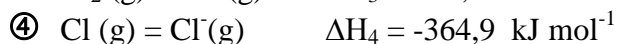
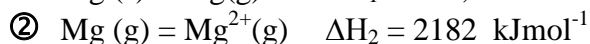
$$[\Delta_r H_4^\circ = -110,53 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \Delta_r H_5^\circ = 131,28 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \Delta_r H_6^\circ = 90,11 \text{ kJ mol}^{-1}]$$

19. Vypočítejte standardní slučovací entalpii diboranu $\text{B}_2\text{H}_6\text{(g)}$ při 298,15 K z následujících dat:



$$[(\Delta H_{298,15}^\circ)_{\text{sl.}}^{\text{B}_2\text{H}_6\text{(g)}} = -1152,4 \text{ kJ mol}^{-1}]$$

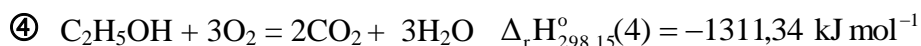
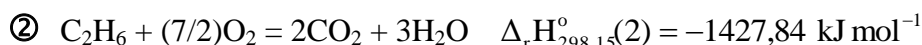
20. S použitím Hessova zákona vypočítejte mřížkovou energii chloridu hořečnatého, tedy reakční entalpii reakce $\text{MgCl}_2\text{(s)} \rightarrow \text{Mg}^{2+}\text{(g)} + 2\text{Cl}^-\text{(g)}$ z následujících dat:



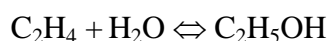
$$(\Delta H_{298,15}^\circ)_{\text{sl.}}^{\text{MgCl}_2\text{(s)}} = -639,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$[\Delta_r H_{298,15}^\circ = 2500,5 \text{ kJ mol}^{-1}]$$

21. Na základě reakčních entalpií následujících reakcí (všechny látky jsou uvažovány v plynném stavu při 298,15 K)

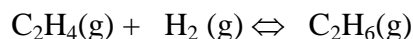


Vypočítejte reakční entalpii pro reakci $\textcircled{5}$.



$$[\Delta_r H_{298,15}^\circ(5) = -11,62 \text{ kJ mol}^{-1}]$$

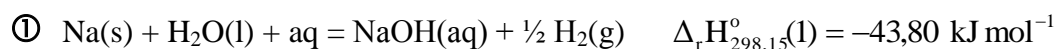
22. Vypočítejte standardní reakční teplo hydrogenace ethyleny na ethan při teplotě 298,15 K.



Látka	$(\Delta H_{298,15}^\circ)_{\text{sp.}} [\text{kJ mol}^{-1}]$
$\text{C}_2\text{H}_4\text{(g)}$	-1410,97
$\text{H}_2\text{(g)}$	-285,84
$\text{C}_2\text{H}_6\text{(g)}$	-1559,88

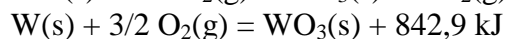
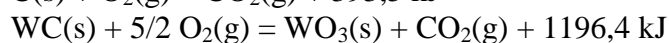
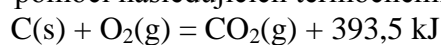
$$[\Delta_r H_{298,15}^\circ = -136,93 \text{ kJ mol}^{-1}]$$

23. Vypočítejte slučovací teplo pevného NaOH při teplotě 298,15 K z těchto údajů:



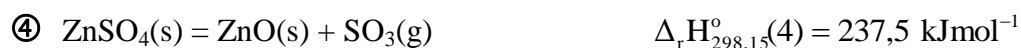
$$[\Delta_r H_{298,15}^\circ = -101,9 \text{ kJ mol}^{-1}]$$

24. Určete standardní slučovací entalpii karbidu wolframu WC(s) při teplotě 298,15 K pomocí následujících termochemických rovnic:



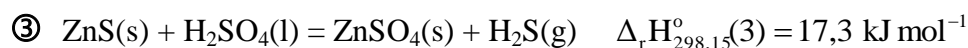
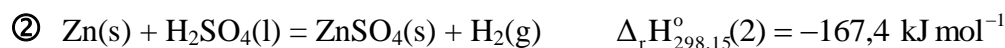
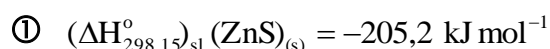
$$[(\Delta H_{298,15}^\circ)_{\text{sl.}}(\text{WC})_{\text{(s)}} = -40,0 \text{ kJ mol}^{-1}]$$

25. Vypočítejte standardní slučovací entalpii ZnSO₄(s) při T = 298,15 K pomocí standardních reakčních entalpií uvedeného souboru chemických reakcí:



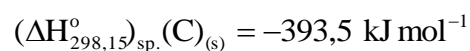
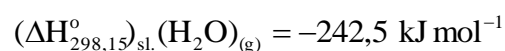
$$[(\Delta H_{298,15}^\circ)_{\text{sl.}}(\text{ZnSO}_4)_{\text{(s)}} = -981,2 \text{ kJ mol}^{-1}]$$

26. Vypočítejte standardní slučovací entalpii sulfanu H₂S(g) při T = 298,15 K pomocí následujících údajů:



$$[(\Delta H_{298,15}^\circ)_{\text{sl.}}(\text{H}_2\text{S})_{\text{(g)}} = -20,5 \text{ kJ mol}^{-1}]$$

27. Vypočítejte standardní slučovací entalpii CH₄(g) při T = 298,15 K pomocí následujících údajů:

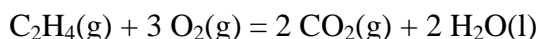


$$(\text{H}_{298,15}^{\circ})_{\text{sp.}}(\text{CH}_4)_{(\text{g})} = -890,3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$(\Delta\text{H}_{298,15}^{\circ})_{\text{výpama}}(\text{H}_2\text{O}) = 43,3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$[(\Delta\text{H}_{298,15}^{\circ})_{\text{sl.}}(\text{CH}_4)_{(\text{g})}] = -74,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

28. Vypočítejte standardní reakční entalpii uvedené reakce při $T = 298,15 \text{ K}$



pomocí následujících údajů:

$$(\Delta\text{H}_{298,15}^{\circ})_{\text{sl.}}(\text{C}_2\text{H}_4)_{(\text{g})} = 52,3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

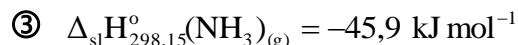
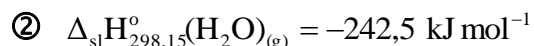
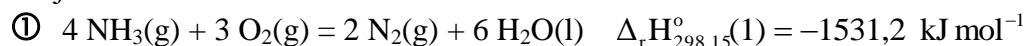
$$(\text{H}_{298,15}^{\circ})_{\text{sp.}}(\text{C})_{(\text{s})} = -393,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$(\Delta\text{H}_{298,15}^{\circ})_{\text{sl.}}(\text{H}_2\text{O})_{(\text{g})} = -242,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$(\Delta\text{H}_{298,15}^{\circ})_{\text{m. výpama}}(\text{H}_2\text{O}) = 43,3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

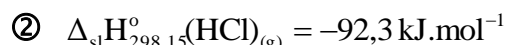
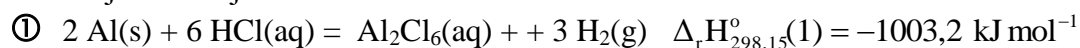
$$[\Delta_r\text{H}_{298,15}^{\circ} = -1410,9 \text{ kJ mol}^{-1}]$$

29. Vypočítejte standardní výparnou entalpii H_2O při $T = 298,15 \text{ K}$ pomocí následujících údajů:



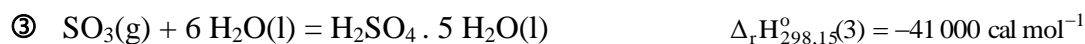
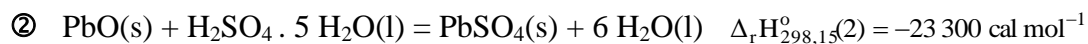
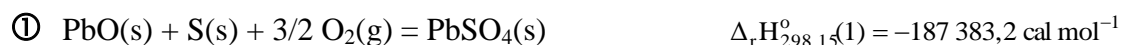
$$[(\Delta\text{H}_{298,15}^{\circ})_{\text{m. výpama}}(\text{H}_2\text{O}) = 43,3 \text{ kJ mol}^{-1}]$$

30. Vypočítejte standardní slučovací entalpii $\text{Al}_2\text{Cl}_6(\text{s})$ při teplotě $298,15 \text{ K}$ pomocí následujících údajů:



$$[(\Delta\text{H}_{298,15}^{\circ})_{\text{sl.}}(\text{Al}_2\text{Cl}_6)_{(\text{s})} = -1348,6 \text{ kJ mol}^{-1}]$$

31. Vypočítejte standardní slučovací entalpii $\text{SO}_3(\text{g})$ při $T = 298,15 \text{ K}$ pomocí následujícího souboru reakcí:



$$[(\Delta\text{H}_{298,15}^{\circ})_{\text{sl.}}(\text{SO}_3)_{(\text{g})} = -123,083 \text{ kcal mol}^{-1} = -514,979 \text{ kJ mol}^{-1}]$$

PŘÍKLADY K ŘEŠENÍ – ZÁVISLOST STANDARDNÍ REAKČNÍ ENTALPIE NA TEPLOTĚ

1. Vypočtete závislost $\Delta_r H_T^\circ = f(T)$ pro chemickou reakci, je-li dáno:

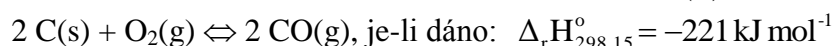
$$\Delta_r H_{298,15}^\circ = -100 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta C_{p,m}^\circ = 30,00 + 20,22 \cdot 10^{-3} \cdot T - 9,00 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 5 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} [\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$$

$$T \in \langle 298,15 \text{K} - 863 \text{K} \rangle$$

$$[\Delta_r H_T^\circ = -108086,7 + 30 \cdot T + 10,11 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 3 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 - 5 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} [\text{J mol}^{-1}]]$$

2. Určete teplotní závislost reakční entalpie $\Delta_r H_T^\circ = f(T)$ pro chemickou reakci



$$\Delta C_{p,m}^\circ = 26,64 - 75,86 \cdot 10^{-3} \cdot T + 34,76 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 3,97 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} [\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$$

$$T \in \langle 298,15 \text{K} - 1100 \text{K} \rangle$$

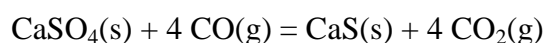
$$[\Delta_r H_T^\circ = -224546,5 + 26,64 \cdot T - 37,93 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 11,587 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 - 3,97 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} [\text{J mol}^{-1}]]$$

$$T \in \langle 298,15 \text{K} - 1100 \text{K} \rangle$$

3. Určete:

a) teplotní závislost reakční entalpie $\Delta_r H_T^\circ = f(T)$

b) množství tepla které se uvolní při teplotě 500 K při vzniku 1000 dm³ CO₂(g) pro reakci

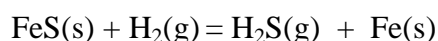


Látka	$(\Delta H_{298,15}^\circ)_{\text{sl.}}$ [kJ mol ⁻¹]	$C_{p,m}^\circ = a + b \cdot T + d \cdot T^{-2}$ [J K ⁻¹ mol ⁻¹]			Teplotní interval platnosti $C_{p,m}^\circ$ [K]
		a	b · 10 ³	d · 10 ⁻⁵	
CaS(s)	-476,37	45,25	7,75	-	298,15 – 2000,15
CO ₂ (g)	-393,75	44,26	9,05	-8,55	298,15 – 2500,15
CO(g)	-110,59	28,45	4,11	-0,46	298,15 – 2500,15
CaSO ₄ (s)	-1434,79	70,31	98,88	-	298,15 – 1400,15

$$[\text{a) } \Delta_r H_T^\circ = -193284,8 + 38,18 \cdot T - 35,685 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 32,36 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} [\text{J mol}^{-1}] T \in \langle 298,15 \text{K} - 1400,15 \text{K} \rangle]$$

$$[\text{b) } Q_p = -1076,425 \text{ kJ}]$$

4. Určete množství tepla, které se uvolní při vzniku 100 g FeS při teplotě 800 K a tlaku 1,01325 · 10⁵ Pa, podle reakce:



$$(\Delta H_{298,15}^\circ)_{\text{sl.}}^{\text{H}_2\text{S}} = -20,1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$(\Delta H_{298,15}^\circ)_{\text{sl.}}^{\text{FeS}} = 75,36 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta C_{p,m}^\circ = 18,08 - 14,135 \cdot 10^{-3} \cdot T [\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$$

$$[\Delta_r H_{800}^\circ = -90281,5 \text{ J mol}^{-1} \quad Q_p = -102,698 \text{ kJ}]$$

5. Uhličitan vápenatý disociuje podle chemické rovnice:



Vypočtete:

- a) závislost reakční entalpie na teplotě a určete teplotní interval platnosti pro $\Delta_r H^\circ_T = f(T)$
 b) množství tepla, které je potřebné pro termickou disociaci 1 kg $\text{CaCO}_3(\text{s})$ při teplotě 1000 K, je-li dáno

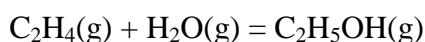
$$\Delta_r H^\circ_{300} = 180 \text{ kJ mol}^{-1} \quad M_{\text{CaCO}_3} = 100,81 \text{ g mol}^{-1}$$

Látka	$C_{\text{pm}}^\circ = a + b \cdot T + d \cdot T^{-2}$ [J K ⁻¹ mol ⁻¹]			Teplotní interval platnosti $C_{\text{p,m}}^\circ$ [K]
	a	b.10 ³	d.10 ⁻⁵	
CO ₂ (g)	44,14	9,04	-8,54	298,15 – 2500,15
CaO(s)	49,62	4,52	-6,95	298,15 – 2888,15
CaCO ₃ (s)	104,52	21,92	-25,94	298,15 – 1200,15

[a] $\Delta_r H^\circ_T = 187087,5 - 10,76 \cdot T - 4,18 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 10,45 \cdot 10^5 \cdot T^{-1}$ [J mol⁻¹] $T \in \langle 298,15 - 1200,15 \rangle$

[b] $Q_p = 1,697 \text{ MJ}$

6. Ethylen reaguje s vodní parou podle rovnice:

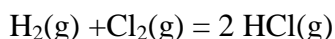


Při teplotě 700 K probíhá reakce ze 72%. Vypočtete kolik tepla je nutné odvést z reaktoru na 1 mol přiváděného ethylenu, jestliže teplota vstupních a výstupních látek je 700 K a reakce probíhá za standardního tlaku. Potřebná data jsou v tabulce.

Látka	$(\Delta H^\circ_{298,15})_{\text{sl.}}$ [kJ mol ⁻¹]	$C_{\text{pm}}^\circ = a + b \cdot T + c \cdot T^2$ [J K ⁻¹ mol ⁻¹]			Teplotní interval Platnosti $C_{\text{p,m}}^\circ$ [K]
		a	b.10 ³	c.10 ⁶	
C ₂ H ₅ OH(g)	-234,80	38,45	123,6	-25,8	298,15 – 1000
H ₂ O(g)	-241,81	28,87	14,59	-1,7	298,15 – 866
C ₂ H ₄ (g)	52,40	24,85	82,56	-17,1	298,15 – 953

[$\Delta_r H^\circ_{700} = -46959 \text{ J mol}^{-1}$, na 72% to bude -33,811 kJ mol⁻¹]

7. Vypočtete $\Delta_r H^\circ_T = f(T)$ pro reakci



Látka	$(\Delta H^\circ_{298,15})_{\text{sl.}}$ [kJ mol ⁻¹]	$C_{\text{pm}}^\circ = a + b \cdot T + d \cdot T^{-2}$ [J K ⁻¹ mol ⁻¹]			Teplotní interval Platnosti $C_{\text{p,m}}^\circ$ [K]
		a	b.10 ³	d.10 ⁻⁵	
HCl(g)	-92,3	26,52	4,6	1,09	298,15 – 2000,15
H ₂ (g)	-	27,28	3,26	0,5	298,15 – 3000,15
Cl ₂ (g)	-	26,6	0,25	-2,85	298,15 – 3000,15

$$[\Delta_r H_T^{\circ} = -183083,1 - 0,84 \cdot T + 2,845 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 4,53 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} \text{ [J mol}^{-1}] \quad T \in \langle 298,15 - 2000,15 \rangle]$$

8. Pro chemickou reakci $3 \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) = 2 \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ vypočítejte:
 a) reakční entalpii uvedené chemické reakce při teplotě $T = 800 \text{ K}$
 b) $\Delta_r H_T^{\circ} = f(T)$ a určete pro jaké teplotní rozmezí tato závislost platí

Látka	$(\Delta H_{298,15}^{\circ})_{\text{sl.}}$ [kJ mol ⁻¹]	$C_{\text{pm}}^{\circ} = a + b \cdot T + d \cdot T^{-2}$ [J K ⁻¹ mol ⁻¹]			Teplotní interval Platnosti $C_{\text{p,m}}^{\circ}$ [K]
		a	b · 10 ³	d · 10 ⁻⁵	
CO ₂ (g)	- 393,5	44,14	9,04	-8,54	298,15 – 2500,15
Fe ₃ O ₄ (s)	- 1118,4	86,27	208,92	-	298,15 – 866,15
Fe ₂ O ₃ (s)	-825,5	98,28	77,82	-14,85	298,15 – 953,15
CO(g)	- 110,5	28,41	4,1	-0,46	298,15 – 2500,15

[a] $\Delta_r H_{800}^{\circ} = -36941,05 \text{ J mol}^{-1}$

[b] $\Delta_r H_T^{\circ} = -7708,7 - 106,57 \cdot T + 94,66 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 36,47 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} \text{ [J mol}^{-1}] \quad T \in \langle 298,15 \text{ K} - 866 \text{ K} \rangle$

9. Vypočítejte závislost standardní reakční entalpie na teplotě pro reakci $\text{Ni}(\text{s}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g}) = \text{NiS}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g})$ a určete pro jaké teplotní rozmezí získané závislosti platí.

Látka	$(\Delta H_{298,15}^{\circ})_{\text{sl.}}$ [kJ mol ⁻¹]	$C_{\text{pm}}^{\circ} = a + b \cdot T + d \cdot T^{-2}$ [J K ⁻¹ mol ⁻¹]			Teplotní interval Platnosti $C_{\text{p,m}}^{\circ}$ [K]
		a	b · 10 ³	d · 10 ⁻⁵	
H ₂ S(g)	- 20,51	32,72	12,40	-1,93	298,15 – 2000,15K
Ni ^α (s)	-	17,01	29,50	-	298,15 – 631 K
Ni ^β (s)	-	25,14	7,54	-	631 – 1728,15
H ₂ (g)	-	27,32	3,27	0,5	298,15 – 3000,15 K
NiS(s)	- 94,19	38,97	26,82		298,15 – 670,15 K
$\Delta H_{\text{m},\alpha \rightarrow \beta}^{\text{Ni}} = 586 \text{ J mol}^{-1}$					

[a] $\Delta_r H_T^{\circ} = 16,56 \cdot T - 5,905 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 2,43 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} - 77277,4 \text{ [J mol}^{-1}] \quad T \in \langle 298,15 \text{ K} - 631 \text{ K} \rangle$

[b] $\Delta_r H_T^{\circ} = 8,43 \cdot T + 5,075 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 2,43 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} - 77105,2 \text{ [J mol}^{-1}] \quad T \in \langle 631 \text{ K} - 670,15 \text{ K} \rangle$

10. Vypočítejte závislost standardní reakční entalpie na teplotě pro chemickou reakci:
 a) $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3 \text{CO}(\text{g}) = 2 \text{Al}(\text{s}) + 3 \text{CO}_2(\text{g})$
 b) $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3 \text{CO}(\text{g}) = 2 \text{Al}(\text{l}) + 3 \text{CO}_2(\text{g})$
 a určete teplotní rozmezí ve kterém teplotní závislosti platí.
 Údaje: $\Delta H_{\text{m,tání Al}}^{\circ} = 10 \text{ 686,8 J mol}^{-1}$

Látka	$\Delta H_{298,15}^{\circ}(\text{sl.})$ [kJ mol ⁻¹]	$C_{\text{pm}}^{\circ} = a + b \cdot T + d \cdot T^{-2}$ [J K ⁻¹ mol ⁻¹]			Teplotní interval Platnosti $C_{\text{p,m}}^{\circ}$ [K]
		a	b · 10 ³	d · 10 ⁻⁵	
Al(s)	-	20,67	12,38	-	298,15 – 933
Al(l)	-	31,8	-	-	933 – 1650
CO ₂ (g)	-393,5	44,14	9,04	-8,54	298,15 – 2500
Al ₂ O ₃ (s)	-1673,6	114,77	12,8	-35,44	298,15 – 1800
CO(g)	-110,5	28,41	4,1	-0,46	298,15 – 2500

[a] $\Delta_r H_T^{\circ} = 834989,7 - 26,24 \cdot T + 13,39 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 11,20 \cdot 10^5 \cdot T^{-1}$ [J mol⁻¹] $T \in \langle 298,15\text{K} - 933\text{K} \rangle$

[b] $\Delta_r H_T^{\circ} = 846371,4 - 3,98 \cdot T + 1,01 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 11,20 \cdot 10^5 \cdot T^{-1}$ [J mol⁻¹] $T \in \langle 933\text{K} - 1650\text{K} \rangle$

11. Vypočtěte:

a) $\Delta_r H_T^{\circ} = f(T)$ pro reakci $\text{CS}_2(\text{l}) + 3 \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{SO}_2(\text{g})$

b) $\Delta_r H_T^{\circ} = f(T)$ pro reakci $\text{CS}_2(\text{g}) + 3 \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{SO}_2(\text{g})$

a teplotní rozmezí, ve kterém teplotní závislosti platí

c) hodnotu reakční entalpie pro teplotu 300 K a 500 K

Látka	$(\Delta H_{298,15}^{\circ})_{\text{sl.}}$ [kJ mol ⁻¹]	$C_{\text{pm}}^{\circ} = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + d \cdot T^{-2}$ [J K ⁻¹ mol ⁻¹]				Teplotní interval Platnosti $C_{\text{p,m}}^{\circ}$ [K]
		a	b · 10 ³	c · 10 ⁶	d · 10 ⁻⁵	
CS ₂ (l)	89,4	76,99	-	-	-	298,15 – 319
CS ₂ (g)*	115,3	49,57	13,28	-3,65	-7,01	319 – 2000
O ₂ (g)	-	29,96	4,18	-	-1,67	298,15 – 3000
SO ₂ (s)	-296,8	43,43	10,63	-	-5,94	298,15 – 1800
CO ₂ (g)	-393,5	44,14	9,04	-	-8,54	298,15 – 2500

*...slučovací entalpie CS₂(g) při teplotě 319 K

[a] $\Delta_r H_T^{\circ} = -1071763,3 - 35,87 \cdot T + 8,88 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 15,41 \cdot 10^5 \cdot T^{-1}$ [J mol⁻¹] $T \in \langle 298,15\text{K} - 319\text{K} \rangle$

[b] $\Delta_r H_T^{\circ} = -1102605,1 - 8,45 \cdot T + 2,24 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 1,217 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 + 8,40 \cdot 10^5 \cdot T^{-1}$ [J mol⁻¹]
 $T \in \langle 319\text{K} - 1800\text{K} \rangle$

[c] $\Delta_r H_{300}^{\circ} = -1076588,4 \text{ J mol}^{-1}$, $\Delta_r H_{500}^{\circ} = -1104437,98 \text{ J mol}^{-1}$,]

12. Vypočtěte:

a) závislost reakční entalpie na teplotě pro reakci $\text{PbO}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) = \text{Pb}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

b) závislost reakční entalpie na teplotě pro reakci $\text{PbO}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) = \text{Pb}(\text{l}) + \text{CO}_2(\text{g})$

c) množství tepla, které se uvolní při redukci 500 g PbO při teplotě 500K a při teplotě 1000K

Látka	$(\Delta H_{298,15}^{\circ})_{sl.}$ [kJ mol ⁻¹]	$C_{pm}^{\circ} = a + b \cdot T + d \cdot T^{-2}$ [J K ⁻¹ mol ⁻¹]			Teplotní interval Platnosti $C_{p,m}^{\circ}$ [K]
		a	b.10 ³	d.10 ⁻⁵	
Pb(s)	-	23,59	9,76		298,15 – 600,15
Pb(l)	-	32,47	-3,1	-	600,15 – 1200,15
CO ₂ (g)	- 393,751	44,26	9,05	-8,55	298,15 – 2500,15
CO(g)	- 110,590	28,45	4,11	-0,46	298,15 - 2500,15
PbO(s)	- 219,800	37,92	26,82		298,15 – 1163,15
$\Delta H_{m,tání}^{Pb} = 5123 \text{ J mol}^{-1}$		$M_{PbO} = 223,19 \text{ g mol}^{-1}$			

[a] $\Delta_r H_T^{\circ} = -65977,0 + 1,48 \cdot T - 6,06 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 8,09 \cdot 10^5 \cdot T^{-1}$ [J mol⁻¹] $T \in \langle 298,15\text{K} - 600,15\text{K} \rangle$

[b] $\Delta_r H_T^{\circ} = -63867,4 + 10,36 \cdot T - 12,49 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 8,09 \cdot 10^5 \cdot T^{-1}$ [J mol⁻¹] $T \in \langle 600,15\text{K} - 1163,15\text{K} \rangle$

[c] $Q_p = -145916 \text{ J (pro } T = 500\text{K)}$ $Q_p = -146038 \text{ J (pro } T = 1000\text{K)}$]

IV. ENTROPIE A ZMĚNY ENTROPIE (VRATNÉ IZOBARICKÉ DĚJE)

Entropie je stavová veličina, která je definována 2.větou termodynamickou:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad [\text{J K}^{-1}] \quad (4.1)$$

Znaménko rovnosti platí pro děje vratné, znaménko nerovnosti pro děje nevratné (samovolné).

Jednotkou entropie je J K^{-1} , molární entropie se vyjadřuje v jednotkách $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$, specifická entropie v $\text{J K}^{-1} \text{g}^{-1}$.

Entropie vyjadřuje míru vratnosti či nevratnosti dějů v adiabatických soustavách – soustavy, které nevyměňují s okolím teplo (tedy $\delta Q=0$). Pro adiabatické soustavy platí: $dS \geq 0 \Rightarrow$ v adiabatické soustavě entropie při všech nevratných dějích roste, v rovnováze, tj. ve stavu, kdy mohou probíhat pouze vratné děje, se nemění.

Pro vratné izobarické děje platí $dS = \frac{dH}{T}$. Tento vztah představuje základ pro výpočet změn entropie při vratných izobarických pochodech:

a) změna entropie při izotermickém ději $\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$

Tento vztah se používá pro výpočet změny entropie při fázové přeměně (f.p.).

$$\Delta S_{\text{m.f.p.}}^{\circ} = \frac{\Delta H_{\text{m.f.p.}}^{\circ}}{T_{\text{f.p.}}} \quad [\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}] \quad (4.2)$$

b) změna entropie při ohřevu a ochlazení látek

1. Izobarický ohřev (ochlazení) bez fázové přeměny látky – pro konečnou změnu entropie při změně teploty látky z T_1 na T_2 platí

$$\Delta S^{\circ} = \int_{T_1}^{T_2} dS = n \cdot \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{\text{p,m}}^{\circ}}{T} dT \quad [\text{J K}^{-1}] \quad (4.3)$$

2. Izobarický ohřev (ochlazení) s fázovou přeměnou látky – nastává-li v intervalu teplot ($T_1 - T_2$) fázová přeměna, je třeba při výpočtu přihlídnout ke změně entropie při této fázové přeměně. Při teplotě fázové přeměny je nutno integraci ve vztahu (4.3) přerušit, přičíst odpovídající změnu entropie fázové přeměny (viz 4.2) a pokračovat v integraci. Nechť např. při ohřevu soustavy z teploty T_1 na teplotu T_2 probíhá nejdříve **modifikační přeměna tuhé látky**, potom **tání** a nakonec **var** látky, pak změna entropie při izobarickém ohřevu je dána vztahem (4.4).

$$\Delta S^{\circ} = n \cdot \left(\int_{T_1}^{T_{\alpha \rightarrow \beta}} \frac{C_{\text{p,m}}^{(\alpha)}}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{m},\alpha \rightarrow \beta}^{\circ}}{T_{\alpha \rightarrow \beta}} + \int_{T_{\alpha \rightarrow \beta}}^{T_{\text{tání}}} \frac{C_{\text{p,m}}^{(\beta)}}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{m,tání}}^{\circ}}{T_{\text{tání}}} + \int_{T_{\text{tání}}}^{T_{\text{var}}} \frac{C_{\text{p,m}}^{(l)}}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{m,výp.}}^{\circ}}{T_{\text{var}}} + \int_{T_{\text{var}}}^{T_2} \frac{C_{\text{p,m}}^{(g)}}{T} dT \right) \quad [\text{J K}^{-1}] \quad (4.4)$$

Při ochlazení stejné soustavy z teploty T_2 na teplotu T_1 pro změnu entropie platí (4.5).

$$\Delta S^{\circ} = n \cdot \left(\int_{T_2}^{T_{\text{kond.}}} \frac{C_{p,m}^{(g)}}{T} dT + \frac{\Delta H_{m,\text{kond}}^{\circ}}{T_{\text{kond}}} + \int_{T_{\text{kond.}}}^{T_{\text{tuhnutí}}} \frac{C_{p,m}^{(l)}}{T} dT + \frac{\Delta H_{m,\text{tuhnutí}}^{\circ}}{T_{\text{tuhnutí}}} + \int_{T_{\text{tuhnutí}}}^{T_{\beta \rightarrow \alpha}} \frac{C_{p,m}^{(\beta)}}{T} dT + \frac{\Delta H_{m,\beta \rightarrow \alpha}^{\circ}}{T_{\beta \rightarrow \alpha}} + \int_{T_{\beta \rightarrow \alpha}}^{T_1} \frac{C_{p,m}^{(\alpha)}}{T} dT \right) \quad [\text{J K}^{-1}] \quad (4.5)$$

c) změna entropie látky s teplotou = závislost molární entropie látky na teplotě

Hodnota molární entropie látky při teplotě T_2 může být vyjádřena pomocí její hodnoty při teplotě T_1 , je-li známa závislost molární izobarické tepelné kapacity látky na teplotě.

$$S_{T_2} = S_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{p,m}}{T} dT \quad [\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}] \quad (4.6)$$

Ve fyzikálně-chemických tabulkách jsou uvedeny hodnoty standardních molárních entropií látek, tj. molární entropie látky při tlaku p° a při teplotě T , rovné nejčastěji 298,15 K. Značí se $S_{298,15}^{\circ}$ a mají rozměr $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Přepočtení standardní molární entropie při teplotě 298,15 K na vyšší teplotu se provádí podle vztahu (4.7), pokud nedochází v teplotním intervalu (298,15 – T) k fázové přeměně látky.

$$S_T^{\circ} = S_{298,15}^{\circ} + \int_{298,15}^T \frac{C_{p,m}^{\circ}}{T} dT \quad [\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}] \quad (4.7)$$

Nastává-li v intervalu teplot (298,15 – T) fázová přeměna látky, je třeba při výpočtu přihlídnout ke změně entropie při této fázové přeměně – např. Dochází-li v intervalu teplot (298,15 – T) k roztavení látky, pro molární entropii látky při teplotě T, která je vyšší než teplota tání látky, pak platí:

$$S_T^{\circ} = S_{298,15}^{\circ} + \int_{298,15}^{T_{\text{tání}}} \frac{C_{p,m}^{(s)}}{T} dT + \frac{\Delta H_{m,\text{tání}}}{T_{\text{tání}}} + \int_{T_{\text{tání}}}^T \frac{C_{p,m}^{(l)}}{T} dT \quad [\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}] \quad (4.8)$$

d) změna entropie při chemické reakci – reakční entropie

Standardní reakční entropie $\Delta_r S_T^{\circ}$ je definována jako rozdíl entropií konečných a výchozích látek ve standardním stavu při úplném průběhu reakce při konstantní teplotě.

$$\Delta_r S_T^{\circ} = \sum_i [v_i \cdot (S_T^{\circ})_i]_{\text{produkty}} - \sum_i [v_i \cdot (S_T^{\circ})_i]_{\text{reaktanty}} \quad [\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}] \quad (4.9)$$

$(S_T^{\circ})_i$ standardní molární entropie látky i při teplotě T

v_i stechiometrický koeficient

Pro výpočet **standardní reakční entropie při teplotě 298,15 K** $\Delta_r S_{298,15}^{\circ}$ **platí:**

$$\Delta_r S_{298,15}^{\circ} = \sum_i [v_i \cdot (S_{298,15}^{\circ})_i]_{\text{produkty}} - \sum_i [v_i \cdot (S_{298,15}^{\circ})_i]_{\text{reaktanty}} \quad [\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}] \quad (4.10)$$

Pro závislost **standardní reakční entropie na teplotě** $\Delta_r S_T^{\circ} = f(T)$ **platí** (ve sledovaném teplotním intervalu nedochází k fázové přeměně látek):

- **vztah získaný integrací určitým integrálem v mezích (298,15 – T)**

$$\Delta_r S_T^{\circ} = \Delta_r S_{298,15}^{\circ} + \int_{298,15}^T \frac{\Delta_r C_{p,m}^{\circ}}{T} dT \quad [\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}] \quad (4.11)$$

Pokud horní mez určitého integrálu T, představuje konkrétní číselnou hodnotu, získáme určitou hodnotu standardní reakční entropie při dané teplotě T.

- **vztah získaný integrací neurčitým integrálem**

$$\Delta_r S_T^{\circ} = \int \frac{\Delta_r C_{p,m}^{\circ}}{T} dT + I_S \quad [\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}] \quad (4.12)$$

I_S integrační konstanta neurčitého integrálu, určuje se ze známé hodnoty standardní reakční entropie, nejčastěji pomocí standardní reakční entropie při teplotě 298,15 K. Někdy se značí ΔS_o .

Dosazením konkrétní teploty T do závislosti $\Delta_r S_T^{\circ} = f(T)$ (podle 4.11, 4.12) získáme určitou hodnotu reakční entropie $\Delta_r S_T^{\circ}$ při teplotě konkrétní teplotě T.

ŘEŠENÉ PŘÍKLADY

1. Vypočtěte:

- závislost standardní molární entropie na teplotě pro Mg(s)
- standardní molární entropii Mg(l) při teplotě 1100 K a hodnotu entropie pro 75 g hořčíku při teplotě 1100 K
- změnu entropie při izobarickém ochlazení 50 g hořčíku z teploty 1100 K na 500 K

$$S_{298,15}^{\circ}(\text{Mg}) = 32,69 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1} \quad M_{\text{Mg}} = 24,31 \text{ g mol}^{-1}$$

	$C_{p,m}^{\circ} [\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}]$	Teplotní rozmezí [K]
Mg (s)	$22,33 + 10,27 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,43 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$	298,15 – 923,15
Mg (l)	32,68	923,15 – 1150,15
	$\Delta H_{\text{tání}}^{\circ}(\text{Mg}) = 9041 \text{ J mol}^{-1}$	

Řešení:

ad a) teplotní závislost standardní molární entropie tuhého hořčíku vypočítáme dosazením do vztahu (4.7).

$$S_T^{\circ} = S_{298,15}^{\circ} + \int_{298,15}^T \frac{C_{p,m}^{\text{Mg(s)}}}{T} dT$$

$$S_T^{\circ} = 32,69 + \int_{298,15}^T \frac{22,33 + 10,27 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,43 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}}{T} dT$$

$$S_T^{\circ} = 32,69 + \left[22,33 \cdot \ln T + 10,27 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,5 \cdot 0,43 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \right]_{298,15}^T$$

$$S_T^{\circ} = 32,69 + \left[22,33 \cdot \ln T + 10,27 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,5 \cdot 0,43 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \right]_{298,15}^T$$

$$S_T^{\circ} = 32,69 + \left[22,33 \cdot \ln \frac{T}{298,15} + 10,27 \cdot 10^{-3} \cdot (T - 298,15) + 0,5 \cdot 0,43 \cdot 10^5 \cdot (T^{-2} - 298,15^{-2}) \right]$$

$$S_T^{\circ} = 32,69 + 22,33 \cdot \ln T + 10,27 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,215 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} - 130,53$$

$S_T^{\circ} = 22,33 \cdot \ln T + 10,27 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,215 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} - 97,84 \text{ [J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}] \Rightarrow$ **tato závislost platí pro Mg v tuhém skupenství pro teploty $T \in \langle 298,15 - 923,15 \text{ K} \rangle$. Dosazením určité teploty, pro kterou platí $T \in \langle 298,15 - 923,15 \text{ K} \rangle$, vypočteme molární entropii tuhého hořčíku při určité teplotě.**

ad b) molární entropii roztaveného hořčíku při teplotě 1100 K vypočteme dosazením do vztahu (4.8).

$$S_T^{\circ} = S_{298,15}^{\circ} + \int_{298,15}^{T_{\text{tání}}} \frac{C_{p,m}^{\text{Mg(s)}}}{T} dT + \frac{\Delta H_{m,\text{tání}}^{\circ}}{T_{\text{tání}}} + \int_{T_{\text{tání}}}^T \frac{C_{p,m}^{\text{Mg(l)}}}{T} dT$$

$$S_{1100}^{\circ} = 32,69 + \int_{298,15}^{923,15} \frac{22,33 + 10,27 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,43 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}}{T} dT + \frac{9041}{923,15} + \int_{923,15}^{1100} \frac{32,68}{T} dT$$

$$S_{1100}^{\circ} = 32,69 + \left[22,33 \cdot \ln T + 10,27 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,5 \cdot 0,43 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \right]_{298,15}^{923,15} + \frac{9041}{923,15} + \left[32,68 \cdot \ln T \right]_{923,15}^{1100}$$

$$S_{1100}^{\circ} = 32,69 + \left[22,33 \cdot \ln \frac{923,15}{298,15} + 10,27 \cdot 10^{-3} \cdot (923,15 - 298,15) + 0,215 \cdot 10^5 \cdot (923,15^{-2} - 298,15^{-2}) \right] + 9,79 + \left[32,68 \cdot \ln \frac{1100}{923,15} \right]$$

$$S_{1100}^{\circ} = 32,69 + 31,44 + 9,79 + 5,73$$

$S_{1100}^{\circ} = 79,64 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \Rightarrow \underline{S_{1100}^{\circ} > S_{298,15}^{\circ}} \Rightarrow$ **molární entropie hořčíku při teplotě 1100 K je vyšší než molární entropie hořčíku při teplotě 298,15 K ($S_{298,15}^{\circ} = 32,69 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ - viz zadání příkladu) \Rightarrow molární entropie látek s rostoucí teplotou roste, protože s rostoucí teplotou roste neuspořádanost pohybu částic \Rightarrow roste neuspořádanost soustavy. Entropie roste, mění-li se skupenství látky od tuhých látek k plynným látkám, pro jednu a tutéž látku platí: $S^{(s)} < S^{(l)} < S^{(g)}$.**

Přepočet pro 75 g hořčíku:

Vypočteme látkové množství hořčíku a provedeme stechiometrický přepočet.

$$n_{\text{Mg}} = \frac{m_{\text{Mg}}}{M_{\text{Mg}}}$$

$$n_{\text{Mg}} = \frac{75}{24,31} = 3,09 \text{ mol}$$

Entropie, která odpovídá 75 g hořčíku při teplotě 1100 K :

$$\underline{n_{\text{Mg}} \cdot S_{1000}^{\circ} = 3,09 \cdot 79,64 = 246,09 \text{ J K}^{-1}}$$

ad c) nejprve vypočteme změnu entropie při izobarickém ochlazení 1 molu hořčíku z teploty 1100 K na teplotu 500 K dosazením do upraveného vztahu (4.5) – v průběhu sledovaného ochlazování z teploty 1100 K na teplotu 500 K probíhá pouze jedna fázová přeměna – tuhnutí hořčíku.

$$\Delta S_m^{\circ} = \int_{T_2}^{T_{\text{tuhnutí}}} \frac{C_{p,m}^{\text{Mg}(l)}}{T} dT + \frac{\Delta H_{m,\text{tuhnutí}}^{\circ}}{T_{\text{tuhnutí}}} + \int_{T_{\text{tuhnutí}}}^{T_1} \frac{C_{p,m}^{\text{Mg}(s)}}{T} dT$$

$$\Delta S_m^{\circ} = \int_{1100}^{923,15} \frac{32,68}{T} dT - \frac{9041}{923,15} + \int_{923,15}^{500} \frac{22,33 + 10,27 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,43 \cdot 10^{-5} \cdot T^2}{T} dT$$

$$\Delta S_m^{\circ} = \left[32,68 \cdot \ln T \right]_{1100}^{923,15} - 9,79 + \left[22,33 \cdot \ln T + 10,27 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,5 \cdot 0,43 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 \right]_{923,15}^{500}$$

$$\Delta S_m^{\circ} = -5,73 - 9,79 - 17,98$$

$\Delta S_m^{\circ} = -33,5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \Rightarrow$ při ochlazování látky roste uspořádanost soustavy \Rightarrow klesá neuspořádanost soustavy, která je mírou entropie \Rightarrow změna entropie při sledovaném ději je záporná.

Stechiometrický přepočít pro 50 g hořčíku:

$$\Delta S^{\circ} = n_{\text{Mg}} \cdot \Delta S_m^{\circ} = \frac{m_{\text{Mg}}}{M_{\text{Mg}}} \cdot \Delta S_m^{\circ}$$

$$\Delta S^{\circ} = \frac{50}{24,31} \cdot (-33,5)$$

$$\Delta S^{\circ} = -68,9 \text{ J K}^{-1}$$

2. Pro chemickou reakci $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3 \text{C}(\text{s}) = 2 \text{Al}(\text{s}) + 3 \text{CO}(\text{g})$, vypočtěte:

- hodnotu standardní reakční entropie při teplotě 298,15 K
 - závislost standardní reakční entropie na teplotě $\Delta_r S_T^{\circ} = f(T)$
 - hodnotu standardní reakční entropie při teplotě 500 K
- Jsou dány termodynamické vlastnosti látek vystupujících v reakci.

Látka	$S_{298,15}^{\circ}$ [$\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$]	$C_{p,m}^{\circ} = a + b \cdot T + d \cdot T^{-2}$ [$\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$]			Teplotní rozmezí platnosti $C_{p,m}^{\circ}$ [K]
		a	$b \cdot 10^3$	$d \cdot 10^{-5}$	
Al(s)	28,34	20,70	12,4	-	298,15 – 933,15
CO(g)	197,66	28,45	4,11	-0,46	298,15 – 2500,15
Al ₂ O ₃ (s)	51,07	101,92	17,81	-28,58	298,15 – 1800,15
C(s)	5,74	17,18	4,27	-8,79	298,15 – 2300,15

Řešení:

ad a) standardní reakční entropii při teplotě 298,15 K $\Delta_r S_{298,15}^{\circ}$ vypočteme dosazením do vztahu (4.10).

$$\Delta_r S_{298,15}^{\circ} = \sum_i [v_i \cdot (S_{298,15}^{\circ})_i]_{\text{produkty}} - \sum_i [v_i \cdot (S_{298,15}^{\circ})_i]_{\text{reaktanty}}$$

$$\Delta_r S_{298,15}^{\circ} = 2 \cdot (S_{298,15}^{\circ})_{\text{Al(s)}} + 3 \cdot (S_{298,15}^{\circ})_{\text{CO(g)}} - 1 \cdot (S_{298,15}^{\circ})_{\text{Al}_2\text{O}_3\text{(s)}} - 3 \cdot (S_{298,15}^{\circ})_{\text{C(s)}}$$

$$\Delta_r S_{298,15}^{\circ} = [2 \cdot 28,34 + 3 \cdot 197,66] - [1 \cdot 51,07 + 3 \cdot 5,74]$$

$\Delta_r S_{298,15}^{\circ} = 581,37 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \Rightarrow \Delta_r S_{298,15}^{\circ} > 0 \Rightarrow$ **standardní reakční entropie při teplotě 298,15 K pro uvedenou reakci je kladná, protože všechny složky na straně reaktantů jsou látky tuhé, na straně produktů je však kromě tuhého Al(s) plynný produkt CO(g). Entropie látek plyných je mimořádně vyšší, než entropie látek tuhých.**

ad b) pro výpočet použijeme definiční vztah získaný integrací určitým integrálem (4.11) nebo neurčitým integrálem (4.12):

1. Integrace určitým integrálem v mezích 298,15 – T podle (4.11).

$$\Delta_r S_T^{\circ} = \Delta_r S_{298,15}^{\circ} + \int_{298,15}^T \frac{\Delta_r C_{p,m}^{\circ}}{T} dT$$

Veličina $\Delta_r S_{298,15}^{\circ} = 581,37 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ byla určena v části **ad a)** uvedeného příkladu, veličinu $\Delta_r C_{p,m}^{\circ} = f(T)$ vypočteme podle vztahu (1.10). Vlastní uspořádání výpočtu $\Delta_r C_{p,m}^{\circ}$ můžeme vyjádřit modifikovanou formou.

$$\begin{aligned} \Delta_r C_{p,m}^{\circ} &= 2 \cdot (20,70 + 12,4 \cdot 10^{-3} \cdot T) + \\ &+ 3 \cdot (28,45 + 4,11 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,46 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}) - \\ &- 3 \cdot (17,18 + 4,27 \cdot 10^{-3} \cdot T - 8,79 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}) - \\ &- 1 \cdot (101,92 + 17,81 \cdot 10^{-3} \cdot T - 28,58 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}) = \\ &= -26,71 + 6,51 \cdot 10^{-3} \cdot T + 53,57 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \quad [\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}] \quad T \in \langle 298,15 - 933,15 \text{K} \rangle \end{aligned}$$

$$\Delta_r S_T^{\circ} = 581,37 + \int_{298,15}^T \frac{-26,71 + 6,51 \cdot 10^{-3} \cdot T + 53,57 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}}{T} dT$$

$$\Delta_r S_T^{\circ} = 581,37 + \left[-26,71 \cdot \ln T + 6,51 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,5 \cdot 53,57 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \right]_{298,15}^T$$

$$\Delta_r S_T^{\circ} = 581,37 + \left[-26,71 \cdot (\ln T - \ln 298,15) + 6,51 \cdot 10^{-3} \cdot (T - 298,15) - 0,5 \cdot 53,57 \cdot 10^5 \cdot (T^{-2} - 298,15^{-2}) \right]$$

$$\Delta_r S_T^{\circ} = 581,37 - 26,71 \cdot \ln T + 6,51 \cdot 10^{-3} \cdot T - 26,785 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} + 180,37$$

$$\Delta_r S_T^{\circ} = 761,74 - 26,71 \cdot \ln T + 6,51 \cdot 10^{-3} \cdot T - 26,785 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \quad [\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}] \Rightarrow \text{tato}$$

závislost platí pro teploty $T \in \langle 298,15 - 933,15 \text{ K} \rangle$ a pro reakci uvedenou v zadání příkladu. Do této závislosti můžeme dosadit konkrétní teplotu T a získáme konkrétní číselnou hodnotu standardní reakční entropie při dané teplotě T.

2. Integrace neurčitým integrálem podle (4.12).

$$\Delta_r S_T^{\circ} = \int \frac{\Delta_r C_{p,m}^{\circ}}{T} dT + I_s$$

$$\Delta_r S_T^\circ = \int \frac{-26,71 + 6,51 \cdot 10^{-3} \cdot T + 53,57 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}}{T} dT + I_s$$

$$\Delta_r S_T^\circ = -26,71 \cdot \ln T + 6,51 \cdot 10^{-3} \cdot T - 26,785 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} + I_s$$

Hodnotu integrační konstanty I_s určíme z hodnoty standardní reakční entropie při teplotě 298,15 K - viz výsledek části a) řešeného příkladu.

$$\Delta_r S_{298,15}^\circ = 581,37 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} .$$

$$\Delta_r S_{298,15}^\circ = 581,37 = -26,71 \cdot \ln 298,15 + 6,51 \cdot 10^{-3} \cdot 298,15 - 26,785 \cdot 10^5 \cdot 298,15^{-2} + \Delta S_o$$

$$\Delta_r S_{298,15}^\circ = 581,37 = -180,37 + I_s$$

$$I_s = 761,74$$

$$\Delta_r S_T^\circ = -26,71 \cdot \ln T + 6,51 \cdot 10^{-3} \cdot T - 26,785 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} + 761,74 \text{ [J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$$

Integrací neurčitým integrálem podle (4.12) jsme získali stejnou funkční závislost pro $\Delta_r S_T^\circ$ jako integrací určitým integrálem v mezích (298,15 – T) podle (4.11) – viz předcházející postup 1.

ad c) standardní reakční entropii při teplotě 500 K obdržíme dosazením požadované teploty do získané funkční závislosti $\Delta_r S_T^\circ = f(T)$ nebo integrací v mezích (298,15 – 500K).

1. Dosazení teploty T=500K do získané funkční závislosti $\Delta_r S_T^\circ = f(T)$ - viz řešení ad b).

$$\Delta_r S_T^\circ = -26,71 \cdot \ln T + 6,51 \cdot 10^{-3} \cdot T - 26,785 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} + 761,74 \text{ [J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}]$$

$$\Delta_r S_{500}^\circ = -26,71 \cdot \ln 500 + 6,51 \cdot 10^{-3} \cdot 500 - 26,785 \cdot 10^5 \cdot 500^{-2} + 761,74$$

$$\Delta_r S_{500}^\circ = 588,29 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

2. Integrace určitým integrálem v mezích 298,15 – 500 K podle (4.11).

$$\Delta_r S_{500}^\circ = 581,37 + \int_{298,15}^{500} \frac{-26,71 + 6,51 \cdot 10^{-3} \cdot T + 53,57 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}}{T} dT$$

$$\Delta_r S_{500}^\circ = 581,37 + \left[-26,71 \cdot \ln T + 6,51 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,5 \cdot 53,57 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \right]_{298,15}^{500}$$

$$\Delta_r S_{500}^\circ = 581,37 + \left[-26,71 \cdot (\ln 500 - \ln 298,15) + 6,51 \cdot 10^{-3} \cdot (500 - 298,15) - 0,5 \cdot 53,57 \cdot 10^5 \cdot (500^{-2} - 298,15^{-2}) \right]$$

$\Delta_r S_{500}^\circ = 588,29 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \Rightarrow$ použitými ekvivalentními postupy (1., 2.) jsme získali stejné číselné výsledky, stejnou hodnotu standardní reakční entropie při teplotě 500K ($\Delta_r S_{500}^\circ = 588,29 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$). **Hodnota standardní reakční entropie je při teplotě 500 K vyšší než při teplotě 298,15 K (viz řešení ad a)).**

$\Rightarrow \Delta_r S_{500}^\circ (588,29 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) > \Delta_r S_{298,15}^\circ (581,37 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \Rightarrow$ **s rostoucí teplotou roste neuspořádanost soustavy \Rightarrow s rostoucí teplotou roste entropie soustavy.**

PŘÍKLADY K ŘEŠENÍ – ZMĚNA ENTROPIE PŘI OHŘEVU A OCHLAZOVÁNÍ LÁTEK, STANDARDNÍ MOLÁRNÍ ENTROPIE LÁTEK A JEJÍ ZÁVISLOST NA TEPLOTĚ

1. Určete rovnici pro teplotní závislost molární entropie $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$, je-li dáno:

$$S_T^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3) = f(T) \quad S_{298,15}^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(\text{s})} = 51,05 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$C_{p,m}^0(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(\text{s})} = 114,77 + 12,8 \cdot 10^{-3} \cdot T - 35,44 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \text{ [J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}] \text{ a platí pro teploty}$$

$$T \in \langle 298,15\text{K} - 1800\text{K} \rangle.$$

$$[S_T^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3) = -626,61 + 114,77 \cdot \ln T + 12,8 \cdot 10^{-3} \cdot T + 17,72 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \text{ [J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$$

$$T \in \langle 298,15\text{K} - 1800\text{K} \rangle]$$

2. Vypočtete změnu entropie 28 g oxidu uhelnatého při izobarickém ohřevu z 0°C na 300°C je-li dáno:

$$C_{p,m}^0(\text{CO})_{(\text{g})} = 29,5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad T \in \langle 273,15\text{K} - 573,15\text{K} \rangle$$

$$[\Delta S = 21,86 \text{ J K}^{-1}]$$

3. Vypočtete hodnotu standardní molární entropie při teplotě 500 K pro $\text{ZnSO}_4(\text{s})$, jsou-li dány následující údaje:

$$S_{298,15}^\circ(\text{ZnSO}_4)_{(\text{s})} = 110,54 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$C_{p,m}^0(\text{ZnSO}_4)_{(\text{s})} = 76,36 + 76,15 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ [J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}] \quad T \in \langle 298,15\text{K} - 1500\text{K} \rangle$$

$$[S_{500}^\circ(\text{ZnSO}_4)_{(\text{s})} = 165,39 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$$

4. Určete změnu molární entropie $\text{Cu}(\text{s})$ při ohřevu z teploty $t_1 = 25^\circ\text{C}$ na teplotu $t_2 = 100^\circ\text{C}$, je-li dáno:

$$C_{p,m}^0(\text{Cu})_{(\text{s})} = 24,85 + 3,79 \cdot 10^{-3} \cdot T - 1,39 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \text{ [J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}] \quad T \in \langle 298,15\text{K} - 1500\text{K} \rangle$$

$$[\Delta S_m = 5,577 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$$

5. Vypočítejte změnu entropie spojenou s ohřátím 1 molu stříbra z 20°C na 100°C za konstantního tlaku použitím

a) pravé molární tepelné kapacity stříbra

$$C_{p,m}^0 = 23,97 + 5,28 \cdot 10^{-3} \cdot T - \frac{0,25 \cdot 10^5}{T^2} \text{ [J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$$

Tato závislost je platná v teplotním intervalu 273 K – 1234 K.

b) střední molární tepelné kapacity stříbra, která v uvedeném teplotním intervalu je

$$\text{rovna } \bar{C}_{p,m}^0 = 25,1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$[\text{a) } \Delta S_m = 6,15 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad \text{b) } \Delta S_m = 6,06 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$$

6. Vypočítejte molární entropii $\text{Fe}^\beta(\text{s})$ při teplotě 760°C a tlaku $101,325\text{ kPa}$, je-li molární entropie $\text{Fe}^\alpha(\text{s})$ při teplotě $298,15\text{ K}$ a tlaku p° rovna $27,177\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$. Při 760°C se mění $\text{Fe}^\alpha(\text{s})$ na $\text{Fe}^\beta(\text{s})$ a pro změnu entalpie této modifikační přeměny platí $\Delta H_{\text{m},\alpha\rightarrow\beta}^{\text{Fe}} = 1,72\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Pro závislost izobarické molární tepelné kapacity $\text{Fe}^\alpha(\text{s})$ na teplotě platí:

$$C_{\text{p,m}}^\circ(\text{Fe}^\alpha)_{(\text{s})} = 14,11 + 29,73 \cdot 10^{-3} \cdot T + 1,8 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \quad [\text{J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}] \quad \text{platí pro teploty}$$

$$T \in \langle 298,15\text{K} - 1033,15\text{K} \rangle$$

$$[S_{1033}^\circ(\text{Fe}^\beta) = 69,157\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}]$$

7. Vypočítejte změnu entropie spojenou s ohřevem 200 g oxidu železnatého ze 40°C na teplotu 100°C . Molární tepelná kapacita je dána vztahem:

$$C_{\text{p,m}}^\circ(\text{FeO})_{(\text{s})} = 50,802 + 8,62 \cdot 10^{-3} \cdot T - 3,309 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \quad [\text{J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}]$$

$$T \in \langle 298,15\text{K} - 1650\text{K} \rangle$$

$$[\Delta S = 24,84\text{ J K}^{-1}]$$

8. Vypočítejte standardní molární entropii chloridu sodného při teplotě 1250 K je-li dáno:

$$S_{298,15}^\circ(\text{NaCl})_{(\text{s})} = 72,13\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$$

$$C_{\text{p,m}}^\circ(\text{NaCl})_{(\text{s})} = 45,94 + 16,32 \cdot 10^{-3} \cdot T \quad [\text{J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}] \quad \text{pro } T \in \langle 298,15 - 1074\text{K} \rangle$$

$$C_{\text{p,m}}^\circ(\text{NaCl})_{(\text{l})} = 77,76 + 7,53 \cdot 10^{-3} \cdot T \quad [\text{J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}] \quad \text{pro } T \in \langle 1074 - 1500\text{K} \rangle$$

$$\Delta H_{\text{m,tání}}^{\text{NaCl}} = 30222\text{ J mol}^{-1}$$

$$[S_{1250}^\circ(\text{NaCl})_{(\text{l})} = 184,93\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}]$$

9. Pro uhličitan draselný platí následující termodynamické vlastnosti:

$$C_{\text{p,m}}^\circ(\text{K}_2\text{CO}_3)_{(\text{s})} = 97,93 + 92,08 \cdot 10^{-3} \cdot T - 9,91 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \quad [\text{J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}], \quad \text{platí pro teplotní rozmezí } T \in \langle 298,15\text{K} - 1174\text{K} \rangle$$

$$C_{\text{p,m}}^\circ(\text{K}_2\text{CO}_3)_{(\text{l})} = 209,2\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}, \quad \text{platí pro teplotní rozmezí } T \in \langle 1174\text{ K} - 2000\text{K} \rangle$$

$$S_{298,15}^\circ(\text{K}_2\text{CO}_3)_{(\text{s})} = 155,52\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1} \quad \Delta H_{\text{m,tání}}^{\text{K}_2\text{CO}_3} = 27\,627\text{ J mol}^{-1}$$

Vypočítejte:

a) změnu molární entropie K_2CO_3 při izobarické ohřevu z teploty 400 K na teplotu 1280 K

b) standardní molární entropii K_2CO_3 při teplotě $1\,320\text{ K}$.

$$[\text{a) } \Delta S^\circ = 215,59\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1} \quad \text{b) } S_{1320}^\circ(\text{K}_2\text{CO}_3)_{(\text{l})} = 413,23\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}]$$

10. Jaká je změna entropie při převedení 2 molů kapalného amoniaku o teplotě -40°C na plynný amoniak o teplotě 200°C za konstantního tlaku $101,325\text{ kPa}$, je-li dáno:

$$C_{p,m}^{\circ}(\text{NH}_3)_{(l)} = 74,8 \text{ [J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}] \quad T \in \langle 220\text{K} - 239,7\text{K} \rangle$$

$$C_{p,m}^{\circ}(\text{NH}_3)_{(g)} = 33,6 + 2,9 \cdot 10^{-3} \cdot T + 2,13 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 \text{ [J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}] \quad T \in \langle 239,7\text{K} - 800\text{K} \rangle$$

$$\Delta H_{m,\text{vypama}}^{\circ}(\text{NH}_3) = 23,2 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ při normální teplotě varu } 239,7\text{K}$$

$$[\Delta S = 280,22 \text{ J K}^{-1}]$$

11. Vypočítejte hodnotu molární entropie Fe_2O_3 při teplotě 1 100 K, je-li dáno:

$$S_{298,15}^{\circ}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{(s)} = 87,45 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Látka	$C_{p,m}^{\circ} = a + b \cdot T + d \cdot T^{-2}$ [J K ⁻¹ mol ⁻¹]			Teplotní interval platnosti $C_{p,m}^{\circ}$ [K]
	a	$b \cdot 10^3$	$d \cdot 10^{-5}$	
$\text{Fe}_2\text{O}_3^{\alpha}(\text{s})$	98,28	77,82	-14,85	298,15 – 953
$\text{Fe}_2\text{O}_3^{\beta}(\text{s})$	150,62	-	-	953 – 1053
$\text{Fe}_2\text{O}_3^{\gamma}(\text{s})$	132,63	7,36	-	1053 – 1753
$T_{\alpha \rightarrow \beta} = 953 \text{ K}$	$\Delta H_{m,\alpha \rightarrow \beta}^{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 669,44 \text{ J mol}^{-1}$			
$T_{\beta \rightarrow \gamma} = 1053 \text{ K}$	$\Delta H_{m,\beta \rightarrow \gamma}^{\text{Fe}_2\text{O}_3} \approx 0 \text{ J mol}^{-1}$			

$$[S_{1100}^{\circ}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{(s)} = 266,94 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$$

12. Vypočtete:

- molární entropii $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{l})$ při teplotě 1300 K
- změnu molární entropie Na_2CO_3 při izobarickém ochlazení z teploty 1300 K na teplotu 750 K

$$\text{Údaje: } S_{298,15}^{\circ}(\text{Na}_2\text{CO}_3)_{(s)} = 138,78 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Látka	$C_{p,m}^{\circ} = a + b \cdot T + d \cdot T^{-2}$ [J K ⁻¹ mol ⁻¹]			Teplotní interval platnosti $C_{p,m}^{\circ}$ [K]
	a	$b \cdot 10^3$	$d \cdot 10^{-5}$	
$\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$	11,02	244,04	24,99	298,15 – 723
$\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$	50,08	129,08	-	723 – 1127
$\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{l})$	189,54	-	-	1127 – 2000,15
$T_{\text{tání}} = 1127 \text{ K}$	$\Delta H_{m,\text{tání}}^{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 29302 \text{ J mol}^{-1}$			

$$[\text{a) } S_{1300}^{\circ}(\text{Na}_2\text{CO}_3)_{(l)} = 391,33 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad \text{b) } \Delta S^{\circ} = -122,13 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$$

13. Vypočítejte:

- závislost standardní molární entropie na teplotě pro modifikaci α sledované látky
- standardní molární entropii sledované látky při teplotě 500°C, je-li dáno:

$$S_{298,15}^{\circ}(\text{sledovaná látka})_{(s)} = 100 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$C_{p,m}^{\circ}(\text{mod. } \alpha) = 4,52 + 1,23 \cdot 10^{-3} \cdot T - 6,81 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \text{ [J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}] \quad T \in \langle 298,15\text{K} - 300\text{K} \rangle$$

$$C_{p,m}^{\circ}(\text{mod. } \beta) = 3,01 + 0,28 \cdot 10^{-3} \cdot T - 6,02 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \text{ [J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}] \quad T \in \langle 300\text{K} - 981\text{K} \rangle$$

$$T_{\alpha \rightarrow \beta} = 300 \text{ K} \quad \Delta H_{m, \alpha \rightarrow \beta}^{\circ} = 15462 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\text{a) } S_T^{\circ} = 70,05 + 4,52 \cdot \ln T + 1,23 \cdot 10^{-3} \cdot T + 3,405 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \text{ [J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}] \quad T \in \langle 298 \text{K} - 300 \text{K} \rangle$$

$$\text{b) } S_{773}^{\circ} (\text{sledovaná látka}) = 151,7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

14. Vypočítejte změnu entropie při ohřátí 1 molu kadmia z 25°C na 727°C, je-li dáno :

$$C_{p,m}^{\circ}(\text{Cd})_{(s)} = 5,46 + 2,466 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ [J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$$

$$C_{p,m}^{\circ}(\text{Cd})_{(l)} = 7,13 \text{ [J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$$

$$t_{\text{tání}} = 321^{\circ}\text{C} \quad \Delta H_{m, \text{tání}}^{\circ}(\text{Cd}) = 1460 \text{ J mol}^{-1}$$

$$[\Delta S = 10,665 \text{ J K}^{-1}]$$

15. V Dewarově nádobě je 10g ledu o teplotě 0°C přidáno k 30g vody teplé 90°C. Molární entalpie tání ledu je $\Delta H_{m, \text{tání}}^{\circ} = 5980 \text{ J mol}^{-1}$. Tepelná kapacita Dewarovy nádoby je zanedbatelná. $C_{p,m}^{\circ}(\text{H}_2\text{O})_{(l)} = 66,54 + 28,13 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ [J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}] \quad T \in \langle 298 \text{K} - 373 \text{K} \rangle$

$$C_{p,m}^{\circ}(\text{H}_2\text{O})_{(l)} = 66,54 + 28,13 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ [J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}] \quad T \in \langle 298 \text{K} - 373 \text{K} \rangle$$

Vypočítejte:

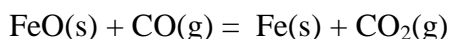
a) teplotu vody po ustavení rovnováhy

b) změnu entropie soustavy

$$[\text{a) } T = 321,2 \text{ K} \quad \text{b) } \Delta S = 3,32 \text{ J K}^{-1}]$$

PŘÍKLADY K ŘEŠENÍ – REAKČNÍ ENTROPIE

1. Vypočítejte změnu standardní entropie při teplotě 298,15K pro chemickou reakci:

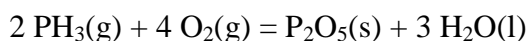


Jsou dány hodnoty standardních molárních entropií při teplotě 298,15 jednotlivých látek vystupujících v reakci:

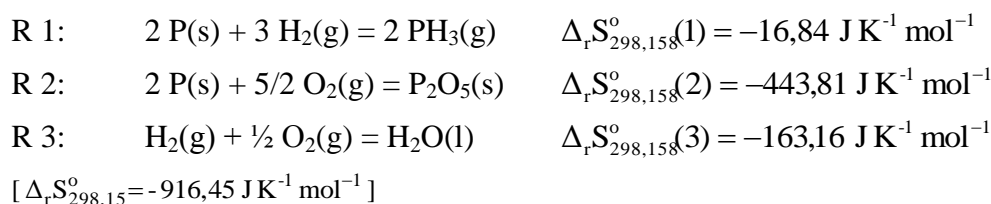
FeO(s)	$S_{298,15}^{\circ} = 60,74 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
CO(g)	$S_{298,15}^{\circ} = 197,55 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
CO ₂ (g)	$S_{298,15}^{\circ} = 213,66 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Fe(s)	$S_{298,15}^{\circ} = 27,28 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$$[\Delta_r S_{298,15}^{\circ} = -17,35 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$$

2. Vypočítejte změnu standardní entropie při teplotě 298,15 K $\Delta_r S_{298,15}^{\circ}$ pro chemickou reakci:



K výpočtu použijte následujícího souboru údajů:



3. Pro chemickou reakci $1/2 \text{N}_2(\text{g}) + 3/2 \text{H}_2(\text{g}) = \text{NH}_3(\text{g})$ vypočtěte:

a) $\Delta_r S_{500}^\circ$

b) $\Delta_r S_T^\circ = f(T)$

Údaje:

Látka	$S_{298,15}^\circ$ [$\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$]	$C_{p,m}^\circ = a + b \cdot T + d \cdot T^{-2}$ [$\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$]			Teplotní rozmezí platnosti $C_{p,m}^\circ$ [K]
		a	$b \cdot 10^3$	$d \cdot 10^{-5}$	
$\text{NH}_3(\text{g})$	192,67	25,79	31,62	0,35	298,15 - 800
$\text{N}_2(\text{g})$	191,5	27,86	4,27	0	298,15 - 2 500
$\text{H}_2(\text{g})$	130,58	27,28	3,26	0,5	298,15 - 3000

[a) $\Delta_r S_{500}^\circ = -109,16 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$]

[b) $\Delta_r S_T^\circ = 59,064 - 29,06 \cdot \ln T + 24,595 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,2 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$ [$\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$] $T \in \langle 298,15 \text{ K} - 800 \text{ K} \rangle$]

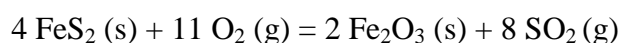
4. Určete $\Delta_r S_T^\circ = f(T)$ pro reakci



Látka	$S_{298,15}^\circ$ [$\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$]	$C_{p,m}^\circ = a + b \cdot T + d \cdot T^{-2}$ [$\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$]			Teplotní rozmezí platnosti $C_{p,m}^\circ$ [K]
		a	$b \cdot 10^3$	$d \cdot 10^{-5}$	
$\text{FeCO}_3(\text{s})$	92,93	95,11	-	-	298,15 - 368,15
$\text{FeO}(\text{s})$	58,81	51,87	6,79	-1,59	298,15 - 1200,15
$\text{CO}_2(\text{g})$	213,78	44,20	9,05	-8,55	298,15 - 2500,15

[$\Delta_r S_T^\circ = 163,76 + 0,96 \cdot \ln T + 15,84 \cdot 10^{-3} \cdot T + 5,07 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$ [$\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$] $T \in \langle 298,15 \text{ K} - 368,15 \text{ K} \rangle$]

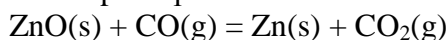
5. Určete závislost $\Delta_r S_T^\circ = f(T)$ pro chemickou reakci:



Látka	$S_{298,15}^\circ$ [$\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$]	$C_{p,m}^\circ = a + b \cdot T + d \cdot T^{-2}$ [$\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$]			Teplotní rozmezí platnosti $C_{p,m}^\circ$ [K]
		a	$b \cdot 10^3$	$d \cdot 10^{-5}$	
$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$	87,45	98,28	77,82	-14,85	298,15 - 953
$\text{SO}_2(\text{g})$	248,11	43,43	10,63	-5,94	298,15 - 1 800
$\text{O}_2(\text{g})$	205,04	29,96	4,18	-1,67	298,15 - 3 000
$\text{FeS}_2(\text{s})$	60,29	74,76	5,58	-12,74	298,15 - 1 016

$$[\Delta_r S_T^\circ = 89,36 - 84,60 \cdot \ln T + 172,38 \cdot 10^{-3} \cdot T + 3,945 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \text{ [J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}] \quad T \in \langle 298,15 \text{ K} - 953 \text{ K} \rangle]$$

6. Určete závislost standardní reakční entropie na teplotě v průběhu uvedené chemické reakce pro teplotní interval $T \in \langle 298,15 \text{ K} - 1600 \text{ K} \rangle$.



$$\Delta_r C_{p,m}^\circ = -12,52 + 12,35 \cdot 10^{-3} \cdot T + 1,87 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \text{ [J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}] \quad T \in \langle 298,15 \text{ K} - 693 \text{ K} \rangle$$

$$\Delta_r C_{p,m}^\circ = -1,88 - 0,16 \cdot 10^{-3} \cdot T + 1,04 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \text{ [J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}] \quad T \in \langle 693 \text{ K} - 1180 \text{ K} \rangle$$

$$\Delta_r S_{298,15}^\circ = 17,23 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$[\Delta_r S_T^\circ = 85,93 - 12,52 \cdot \ln T + 12,35 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,935 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \text{ [J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}] \quad T \in \langle 298,15 \text{ K} - 693 \text{ K} \rangle]$$

$$[\Delta_r S_T^\circ = 24,92 - 1,88 \cdot \ln T - 0,16 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,52 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \text{ [J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}] \quad T \in \langle 693 \text{ K} - 1180 \text{ K} \rangle]$$

7. Vypočtěte:

a) $\Delta_r S_{500}^\circ$

b) $\Delta_r S_T^\circ = f(T)$

pro reakci $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{(s)} + 2 \text{Al(s)} = 2 \text{Cr(s)} + \text{Al}_2\text{O}_3\text{(s)}$, je-li dáno:

$\text{Cr}_2\text{O}_3\text{(s)}$	$S_{298,15}^\circ = 81,17 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Al(s)	$S_{298,15}^\circ = 28,33 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Cr(s)	$S_{298,15}^\circ = 23,64 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{(s)}$	$S_{298,15}^\circ = 51,05 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$$\Delta_r C_{p,m}^\circ = -10,5 + 24,78 \cdot 10^{-3} \cdot T - 18,06 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 20,55 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \text{ [J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}],$$

platné pro $T \in \langle 298,15 \text{ K} - 933 \text{ K} \rangle$.

[a] $\Delta_r S_{500}^\circ = -48,83 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

[b] $\Delta_r S_T^\circ = 2,18 - 10,5 \cdot \ln T + 24,78 \cdot 10^{-3} \cdot T - 9,03 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 10,275 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \text{ [J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$

$T \in \langle 298,15 \text{ K} - 933 \text{ K} \rangle$

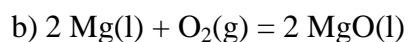
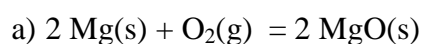
8. Pro chemickou reakci $3 \text{C(s)} + 4 \text{Al(s)} = \text{Al}_4\text{C}_3\text{(s)}$ určete závislost reakční entropie na teplotě a vypočtěte hodnotu standardní reakční entropie při teplotě 400 K pro 20 g C. $M_C = 12,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Látka	$S_{298,15}^\circ$ [J K ⁻¹ mol ⁻¹]	$C_{p,m}^\circ = a + b \cdot T + d \cdot T^{-2}$ [J K ⁻¹ mol ⁻¹]			Teplotní rozmezí platnosti $C_{p,m}^\circ$ [K]
		a	$b \cdot 10^3$	$d \cdot 10^{-5}$	
$\text{Al}_4\text{C}_3\text{(s)}$	88,74	154,90	28,77	-41,98	298,15 – 1800,15
Al(s)	28,34	20,7	12,4	-	298,15 – 933,15
C(s)	50,74	17,18	4,27	-8,79	298,15 – 2300,15

$$[\Delta_r S_T^\circ = -292,73 + 20,56 \cdot \ln T - 33,64 \cdot 10^{-3} \cdot T + 7,805 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \text{ [J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}] \quad T \in \langle 298,15 \text{ K} - 933,15 \text{ K} \rangle]$$

$$[-98,87 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}]$$

9. Vypočtete závislost standardní reakční entropie na teplotě pro reakci



Dále vypočtete hodnotu standardní reakční entropie při teplotě 1000 K.

Látka	$S_{298,15}^{\circ}$ [$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$]	$C_{p,m}^{\circ} = a + b \cdot T + d \cdot T^{-2}$ [$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$]			Teplotní rozmezí platnosti $C_{p,m}^{\circ}$ [K]
		a	$b \cdot 10^3$	$d \cdot 10^{-5}$	
Mg(s)	32,69	22,33	10,27	-0,43	298,15 – 923
Mg(l)		32,68			923 – 1150,15
O ₂ (g)	205,2	30	4,19	-1,68	298,15 – 3000,15
MgO(s)	29,96	49,06	3,14	-11,73	298,15 – 3098,15
$T_{\text{tání}}^{\text{Mg}} = 923 \text{ K}$		$\Delta H_{\text{m,tání}}^{\text{Mg}} = 9041$			

[a] $\Delta_r S_T^{\circ} = 23,46 \cdot \ln T - 18,45 \cdot 10^{-3} \cdot T + 10,46 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} - 350,6$ [$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$] $T \in \langle 298,15 - 923 \text{ K} \rangle$

[b] $\Delta_r S_T^{\circ} = 2,76 \cdot \ln T + 2,09 \cdot 10^{-3} \cdot T + 10,89 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} - 247,86$ [$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$] $T \in \langle 923 - 1150,15 \text{ K} \rangle$

[$\Delta_r S_{1000}^{\circ} = -225,6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$]

V. STANDARDNÍ REAKČNÍ GIBBSOVA ENERGIE A JEJÍ ZÁVISLOST NA TEPLOTĚ

Gibbsova energie G je stavová veličina, která je definována pro děj při konstantní teplotě a konstantním tlaku vztahem:

$$G = H - T \cdot S \quad [\text{J}] \quad (5.1)$$

Pro změnu Gibbsovy energie platí:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad p, T = \text{konst.} \quad (5.2)$$

Jednotkou Gibbsovy energie je J, molární Gibbsova energie má rozměr $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Závislost Gibbsovy energie na teplotě při konstantním tlaku udává Gibbs – Helmholtzova rovnice

$$\frac{d(\Delta G/T)}{dT} = -\frac{\Delta H}{T^2} \quad (5.3)$$

Gibbsova energie vyjadřuje pravděpodobnost průběhu dějů, které probíhají při konstantní teplotě a konstantním tlaku.

$\Delta G = 0 \Rightarrow$ chemická reakce je v rovnováze

$\Delta G < 0 \Rightarrow$ chemická reakce je termodynamicky schůdná (termodynamicky pravděpodobná)

$\Delta G > 0 \Rightarrow$ chemická reakce je v přímém směru termodynamicky neschůdná (termodynamicky nepravděpodobná)

Standardní reakční Gibbsova energie $\Delta_r G_T^\circ$ (změna standardní Gibbsovy energie při chemické reakci) je rovna změně Gibbsovy energie při úplném průběhu chemické reakce, která probíhá při konstantním tlaku $p^\circ = 101325 \text{ Pa}$ a při konstantní teplotě T , rovné nejčastěji $298,15 \text{ K}$.

Při výpočtu $\Delta_r G_T^\circ$ se uplatňují tyto vztahy:

a) $T = 298,15 \text{ K}$

$$\Delta_r G_{298,15}^\circ = \sum_i [v_i \cdot (\Delta G_{298,15}^\circ)_{\text{sl},i}]_{\text{kon.}} - \sum_i [v_i \cdot (\Delta G_{298,15}^\circ)_{\text{sl},i}]_{\text{vých.}} \quad [\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}] \quad (5.4)$$

$\Delta G_{298,15}^\circ$ standardní slučovací Gibbsova energie látky i při teplotě $298,15 \text{ K}$

$$\Delta_r G_{298,15}^\circ = \Delta_r H_{298,15}^\circ - 298,15 \cdot \Delta_r S_{298,15}^\circ \quad [\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}] \quad (5.5)$$

$\Delta_r H_{298,15}^\circ$ standardní reakční entalpie při teplotě $298,15 \text{ K}$ – viz kapitolu **III. A.**

$\Delta_r S_{298,15}^\circ$ standardní reakční entropie při teplotě $298,15 \text{ K}$ – viz kapitolu **IV.**

b) $T > 298,15 \text{ K}$

1. Používají se analogické definiční rovnice jako při teplotě $298,15 \text{ K}$.

$$\Delta_r G_T^\circ = \sum_i [v_i (\Delta G_T^\circ)_{\text{sl},i}]_{\text{kon.}} - \sum_i [v_i (\Delta G_T^\circ)_{\text{sl},i}]_{\text{vých.}} \quad [\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}] \quad (5.6)$$

$$\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H_T^\circ - T \cdot \Delta_r S_T^\circ \quad [\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}] \quad (5.7)$$

$\Delta_r H_T^\circ$ standardní reakční entalpie při konkrétní teplotě T nebo závislost standardní reakční entalpie na teplotě $\Delta H_T^\circ = f(T)$ - viz kapitola **III. B.**, vztahy (3.9), (3.10).

$\Delta_r S_T^\circ$standardní reakční entropie při konkrétní teplotě T nebo závislost standardní reakční entropie na teplotě $\Delta_r S_T^\circ = f(T)$ - viz kapitola **IV.**, vztahy (4.11), (4.12).

Aplikací vztahu (5.6) získáme konkrétní hodnotu standardní reakční Gibbsovy energie při určité teplotě T.

Aplikací vztahu (5.7) získáme závislost standardní reakční Gibbsovy energie na teplotě $\Delta_r G_T^\circ = f(T)$, nebo konkrétní hodnotu standardní reakční Gibbsovy energie při určité teplotě T - viz následující řešení příklad.

2.Používají se vztahy získané integrací Gibbs-Helmholtzovy rovnice (5.3).

- **vztahy získané integrací určitým integrálem v mezích $T_1 - T_2$.**

$$\frac{\Delta_r G_{T_2}^\circ}{T_2} - \frac{\Delta_r G_{T_1}^\circ}{T_1} = - \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H_T^\circ}{T^2} dT \quad (5.8)$$

$$\Delta_r G_{T_2}^\circ = \frac{\Delta_r G_{T_1}^\circ \cdot T_2}{T_1} - T_2 \cdot \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H_T^\circ}{T^2} dT \quad [\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}] \quad (5.9)$$

Dolní mez určitého integrálu volíme obvykle $T_1 = 298,15 \text{ K}$. Pokud horní mez určitého integrálu T, představuje konkrétní číselnou hodnotu, získáme určitou hodnotu standardní reakční Gibbsovy energie při teplotě T - viz (5.10).

$$\Delta_r G_T^\circ = \frac{\Delta_r G_{298,15}^\circ \cdot T}{298,15} - T \cdot \int_{298,15}^T \frac{\Delta_r H_T^\circ}{T^2} dT \quad [\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}] \quad (5.10)$$

$\Delta_r H_T^\circ$závislost standardní reakční entalpie na teplotě - viz kapitola **III.B** - vztahy (3.9), (3.10).

Pokud zvolíme jako horní mez určitého integrálu ve vztahu (5.10) obecnou teplotu T, získáme závislost standardní reakční Gibbsovy energie na teplotě $\Delta_r G_T^\circ = f(T)$.

- **vztahy získané integrací neurčitým integrálem.**

$$\frac{\Delta_r G_T^\circ}{T} = - \int \frac{\Delta_r H_T^\circ}{T^2} dT + I_G \quad (5.11)$$

$$\Delta_r G_T^\circ = -T \cdot \int \frac{\Delta_r H_T^\circ}{T^2} dT + I_G \quad [\text{J mol}^{-1}] \quad (5.12)$$

I_Gintegrační konstanta neurčitého integrálu. Tuto integrační konstantu určíme pomocí známé hodnoty $\Delta_r G_T^\circ$, nejčastěji pomocí $\Delta_r G_{298,15}^\circ$.

Tímto postupem získáme závislost standardní reakční Gibbsovy energie na teplotě $\Delta_r G_T^\circ = f(T)$.

Závislost reakční Gibbsovy energie na teplotě $\Delta_r G_T^\circ = f(T)$ platí ve stejném teplotním intervalu jako změna tepelné kapacity při chemické reakci $\Delta_r C_{p,m}^\circ$ - viz kapitola I.

ŘEŠENÉ PŘÍKLADY

- 1.** Pro chemickou reakci $\text{Pb (s)} + \text{H}_2\text{S (g)} = \text{PbS (s)} + \text{H}_2 \text{(g)}$ určete:
- hodnotu standardní reakční Gibbsovy energie při teplotě 298,15 K ($\Delta_r G_{298,15}^\circ$)
 - závislost standardní reakční Gibbsovy energie na teplotě ($\Delta_r G_T^\circ = f(T)$)
 - hodnotu reakční Gibbsovy energie při teplotě 500K ($\Delta_r G_{500}^\circ$)
Potřebné údaje naleznete v tabulce.

Látka	$(\Delta H_{298,15}^\circ)_{sl.}$ [kJ mol ⁻¹]	$S_{298,15}^\circ$ [J K ⁻¹ mol ⁻¹]	$C_{p,m}^\circ$ [J.K ⁻¹ .mol ⁻¹]			Teplotní interval platnosti $C_{p,m}^\circ$ [K]
			a	b·10 ³	d·10 ⁻⁵	
Pb (s)	0	64,81	23,55	9,74	-	298,15 - 601
H ₂ S (g)	- 20,5	205,68	29,37	15,4	-	298,15 – 1500
PbS (s)	- 100,4	91,21	46,43	10,26	-	298,15 -1367
H ₂ (g)	0	130,58	27,28	3,26	0,5	298,15- 3000

Řešení:

ad a) Standardní reakční Gibbsovou energii při teplotě 298,15 K $\Delta_r G_{298,15}^\circ$ vypočteme dosazením do vztahu (5.5). $\Delta_r H_{298,15}^\circ$ vypočteme podle (3.1), $\Delta_r S_{298,15}^\circ$ vypočteme podle (4.10).

$$\Delta_r H_{298,15}^\circ = -100,4 - (-20,5) = -79,9 = -79,9 \text{ kJ mol}^{-1} = -79900 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_{298,15}^\circ = 130,58 + 91,21 - 205,68 - 64,81 = -48,7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_{298,15}^\circ = \Delta_r H_{298,15}^\circ - 298,15 \cdot \Delta_r S_{298,15}^\circ = -79900 - 298,15 \cdot (-48,7) = -65380,1 \text{ J mol}^{-1}$$

$\Delta_r G_{298,15}^\circ = -65380,1 \text{ J mol}^{-1} \Rightarrow$ **sledovaná reakce uvedená v zadání příkladu je při teplotě 298,15 K a tlaku p^o termodynamicky schůdná.**

ad b) Závislost standardní reakční Gibbsovy energie na teplotě $\Delta_r G_T^\circ = f(T)$ provedeme dosazením do (5.10), nebo dosazením do (5.12). Vlastní výpočet rozdělíme do několika základních kroků:

1. Vypočteme $\Delta_r C_{p,m}^\circ = f(T)$ - viz kapitolu I., vztah (1.10). Vlastní uspořádání výpočtu $\Delta_r C_{p,m}^\circ$ můžeme vyjádřit modifikovanou formou.

$$\begin{aligned} \Delta_r C_{p,m}^\circ &= (46,43 + 10,26 \cdot 10^{-3} \cdot T) + \\ &+ (27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,5 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}) - \\ &- (23,55 + 9,74 \cdot 10^{-3} \cdot T) - \\ &- (29,37 + 15,40 \cdot 10^{-3} \cdot T) = \end{aligned}$$

$$\Delta_r C_{p,m}^\circ = 20,79 - 11,62 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,5 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \text{ [J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}] \quad T \in \langle 298,15 - 601\text{K} \rangle$$

2. Vypočteme závislost reakční entalpie na teplotě $\Delta_r H_T^\circ = f(T)$ - viz kapitola III.B, vztah (3.9).

$$\Delta_r H_T^{\circ} = \Delta_r H_{298,15}^{\circ} + \int_{298,15}^T \Delta_r C_{pm}^{\circ} dT$$

$$\Delta_r H_T^{\circ} = \Delta_r H_{298,15}^{\circ} + \int_{298,15}^T (20,79 - 11,62 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,5 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}) dT$$

$$\Delta_r H_T^{\circ} = -79900 + \left[20,79 \cdot T - \frac{11,62 \cdot 10^{-3}}{2} \cdot T^2 - 0,5 \cdot 10^5 \cdot \frac{1}{T} \right]_{298,15}^T$$

$$\Delta_r H_T^{\circ} = -79900 + \left[20,79 \cdot (T - 298,15) - 5,81 \cdot 10^{-3} \cdot (T^2 - 298,15^2) - 0,5 \cdot 10^5 \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298,15} \right) \right]$$

$$\Delta_r H_T^{\circ} = -79900 + 20,79 \cdot T - 5,81 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 0,5 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} - 5514,37$$

$$\Delta_r H_T^{\circ} = -85414,37 + 20,79 \cdot T - 5,81 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 0,5 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} \text{ [J mol}^{-1}\text{]} \quad T \in \langle 298,18 - 601\text{K} \rangle$$

3. Vypočteme závislost reakční entropie na teplotě $\Delta_r S_T^{\circ} = f(T)$ - viz kapitola IV., vztah (4.11).

$$\Delta_r S_T^{\circ} = \Delta_r S_{298,15}^{\circ} + \int_{298,15}^T \frac{\Delta_r C_{pm}^{\circ}}{T} dT$$

$$\Delta_r S_T^{\circ} = -48,7 + \int_{298,15}^T \frac{(20,79 - 11,62 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,5 \cdot 10^5 \cdot T^{-2})}{T} dT$$

$$\Delta_r S_T^{\circ} = -48,7 + \int_{298,15}^T \frac{(20,79 - 11,62 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,5 \cdot 10^5 \cdot T^{-2})}{T} dT$$

$$\Delta_r S_T^{\circ} = -48,7 + \left[20,79 \cdot \ln T - 11,62 \cdot 10^{-3} \cdot T - \frac{0,5 \cdot 10^5}{2} \cdot \frac{1}{T^2} \right]_{298,15}^T$$

$$\Delta_r S_T^{\circ} = -48,7 + \left[20,79 \cdot \ln \frac{T}{298,15} - 11,62 \cdot 10^{-3} \cdot (T - 298,15) - 0,25 \cdot 10^5 \cdot \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{298,15^2} \right) \right]$$

$$\Delta_r S_T^{\circ} = -48,7 + 20,79 \cdot \ln T - 11,62 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,25 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} - 114,7043$$

$$\Delta_r S_T^{\circ} = -163,40 + 20,79 \cdot \ln T - 11,62 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,25 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \text{ [J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}\text{]} \quad T \in \langle 298,15 - 601\text{K} \rangle$$

4. Vyjádříme hledanou závislost standardní reakční Gibbsovy energie na teplotě. V rámci vlastního výpočtu lze uplatnit 2 způsoby řešení:

- *pomocí definiční rovnice (5.7).* Do této rovnice dosadíme vypočtené závislosti pro

$$\Delta_r H_T^{\circ} = f(T), \quad \Delta_r S_T^{\circ} = f(T).$$

$$\Delta_r G_T^{\circ} = \Delta_r H_T^{\circ} - T \cdot \Delta_r S_T^{\circ}$$

$$\Delta_r H_T^{\circ} = -85414,37 + 20,79 \cdot T - 5,81 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 0,5 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} \text{ [J mol}^{-1}\text{]}$$

$$\Delta_r S_T^{\circ} = -163,40 + 20,79 \cdot \ln T - 11,62 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,25 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \text{ [J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}\text{]} \cdot$$

$$\Delta_r G_T^{\circ} = -85414,37 + 20,79 \cdot T - 5,81 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 0,5 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} -$$

$$- T \cdot (-163,40 + 20,79 \cdot \ln T - 11,62 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,25 \cdot 10^5 \cdot T^{-2})$$

$\Delta_r G_T^\circ = -85414,37 - 20,79 \cdot T \cdot \ln T + 5,81 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 184,2 \cdot T - 0,25 \cdot 10^5 \cdot T^{-1}$ [J.mol⁻¹] \Rightarrow tato závislost platí pro teploty $T \in \langle 298,15 - 601 \text{ K} \rangle$ a pro reakci uvedenou v zadání příkladu, do této závislosti můžeme dosadit konkrétní teplotu T a získáme číselnou hodnotu reakční Gibbsovy energie při dané teplotě T .

- pomocí Gibbs – Hemholtzovy rovnice získané integrací určitým integrálem (5.10) nebo neurčitým integrálem (5.12).

Dosazení do vztahu získaného integrací určitým integrálem (5.10).

$$\Delta_r H_{298,15}^\circ = -79900 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_{298,15}^\circ = -65380,1 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_T^\circ = \frac{\Delta_r G_{298,15}^\circ}{298,15} \cdot T - T \cdot \int_{298,15}^T \left(\frac{\Delta_r H_T^\circ}{T^2} \right) dT$$

$$\Delta_r G_T^\circ = \frac{-65380,1}{298,15} \cdot T - T \cdot \int_{298,15}^T \left(\frac{-85414,37 + 20,79 \cdot T - 5,81 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 0,5 \cdot 10^5 \cdot T^{-1}}{T^2} \right) dT$$

$$\Delta_r G_T^\circ = -219,29 \cdot T - T \cdot \int_{298,15}^T (-85414,37 \cdot T^{-2} + 20,79 T^{-1} - 5,81 \cdot 10^{-3} - 0,5 \cdot 10^5 \cdot T^{-3}) dT$$

$$\Delta_r G_T^\circ = -219,29 \cdot T - T \cdot \left[85414,37 \cdot T^{-1} + 20,79 \cdot \ln T - 5,81 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,25 \cdot 10^5 \cdot \frac{1}{T^2} \right]_{298,15}^T$$

$$\Delta_r G_T^\circ = -219,29 \cdot T - T \cdot \left(85414,37 \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298,15} \right) + 20,79 \cdot \ln \frac{T}{298,15} - 5,81 \cdot 10^{-3} \cdot (T - 298,15) + 0,25 \cdot 10^5 \cdot \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{298,15^2} \right) \right)$$

$$\Delta_r G_T^\circ = -219,29 \cdot T - T \cdot (85414,37 \cdot T^{-1} + 20,79 \cdot \ln T - 5,81 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,25 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} - 403,48)$$

$$\Delta_r G_T^\circ = -219,29 \cdot T - 85414,37 - 20,79 \cdot T \cdot \ln T + 5,81 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 0,25 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} + 403,48 \cdot T$$

$$\Delta_r G_T^\circ = -85414,37 - 20,79 \cdot T \cdot \ln T + 5,81 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 184,2 \cdot T - 0,25 \cdot 10^5 \cdot T^{-1}$$
 [J mol⁻¹] \Rightarrow

tato závislost platí pro teploty $T \in \langle 298,15 - 601 \text{ K} \rangle$ a pro reakci uvedenou v zadání příkladu, do této závislosti můžeme dosadit konkrétní teplotu T a získáme číselnou hodnotu reakční Gibbsovy energie při dané teplotě T .

Dosazení do vztahu získaného integrací neurčitým integrálem (5.12).

$$\Delta_r H_T^\circ = -85414,37 + 20,79 \cdot T - 5,81 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 0,5 \cdot 10^5 \cdot T^{-1}$$
 [J mol⁻¹]

$$\Delta_r G_T^\circ = -T \cdot \int \frac{\Delta_r H_T^\circ}{T^2} dT + I_G \cdot T$$

$$\Delta_r G_T^\circ = -T \cdot \int \frac{-85414,37 + 20,79 \cdot T - 5,81 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 0,5 \cdot 10^5 \cdot T^{-1}}{T^2} dT + I_G \cdot T$$

$$\Delta_r G_T^\circ = -T \cdot (+85414,37 \cdot T^{-1} + 20,79 \cdot \ln T - 5,81 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,25 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}) + I_G \cdot T$$

$$\Delta_r G_T^\circ = -85414,37 - 20,79 \cdot T \cdot \ln T + 5,81 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 0,25 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} + I_G \cdot T$$

Hodnotu integrační konstanty I_G určíme ze známé hodnoty reakční Gibbsovy energie – obvykle pomocí standardní reakční Gibbsovy energie při teplotě 298,15 K. Tuto teplotu dosadíme do předchozí závislosti $\Delta_r G_T^\circ = f(T)$ s neznámou integrační konstantou I_G .

$$\Delta_r G_{298,15}^\circ = -65380,1 = -85414,37 - 20,79 \cdot 298,15 \cdot \ln 298,15 + 5,81 \cdot 10^{-3} \cdot 298,15^2 - 0,25 \cdot 10^5 \cdot 298,15^{-1} + I_G \cdot 298,15$$

$$\Rightarrow I_G = 184,2$$

$$\Delta_r G_T^\circ = -85414,37 - 20,79 \cdot T \cdot \ln T + 5,81 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 0,25 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} + 184,2 \cdot T \text{ [J} \cdot \text{mol}^{-1}] \Rightarrow$$

tato závislost platí pro teploty $T \in \langle 298,15 - 601 \text{ K} \rangle$ a pro reakci uvedenou v zadání příkladu, do této závislosti můžeme dosadit konkrétní teplotu T a získáme číselnou hodnotu reakční Gibbsovy energie při dané teplotě T .

\Rightarrow závislosti $\Delta_r G_T^\circ = f(T)$ získané několika postupy jsou identické a mají stejné vlastnosti.

ad c) hodnotu reakční Gibbsovy energie při teplotě 500 K $\Delta_r G_{500}^\circ$ získáme buď dosazením teploty do získané závislosti $\Delta_r G_T^\circ = f(T)$ (viz řešení **ad b**) nebo integrací určitým integrálem v mezích 298,18 – 500K.

- *dosazení teploty 500K do získané závislosti $\Delta_r G_T^\circ = f(T)$*

$$\Delta_r G_T^\circ = -85414,37 - 20,79 \cdot T \cdot \ln T + 5,81 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 0,25 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} + 184,2 \cdot T \text{ [J mol}^{-1}]$$

$$\Delta_r G_{500}^\circ = -85414,37 - 20,79 \cdot 500 \cdot \ln 500 + 5,81 \cdot 10^{-3} \cdot 500^2 + 184,2 \cdot 500 - 0,25 \cdot 10^5 \cdot 500^{-1}$$

$$\Delta_r G_{500}^\circ = -56512,7 \text{ J mol}^{-1} \Rightarrow \text{ sledovaná reakce uvedená v zadání příkladu je při teplotě 500 K a tlaku } p^\circ \text{ termodynamicky schůdná.}$$

$$\Delta_r G_{298,15}^\circ = -65380,1 \text{ J mol}^{-1}, \quad \Delta_r G_{500}^\circ = -56512,7 \text{ J mol}^{-1} \Rightarrow \text{ rostoucí teplota ovlivňuje nepříznivě termodynamickou pravděpodobnost reakce.}$$

- *integrace určitým integrálem v mezích 298,18 – 500K, dosazení do vztahu (5.10)*

$$\Delta_r H_T^\circ = -85414,37 + 20,79 \cdot T - 5,81 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 0,5 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} \text{ [J mol}^{-1}]$$

$$\Delta_r G_{298,15}^\circ = -65380,1 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_T^\circ = \frac{\Delta_r G_{298,15}^\circ}{298,15} \cdot T - T \cdot \int_{298,15}^T \left(\frac{\Delta_r H_T^\circ}{T^2} \right) dT$$

$$\Delta_r G_T^\circ = -\frac{65380,1}{298,15} \cdot 500 - 500 \cdot \int_{298,15}^{500} \left(\frac{-85414,37 + 20,79 \cdot T - 5,81 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 0,5 \cdot 10^5 \cdot T^{-1}}{T^2} \right) dT$$

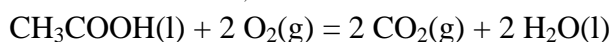
$$\Delta_r G_T^\circ = -\frac{65380,1}{298,15} \cdot 500 - 500 \cdot \left[85414,37 \cdot T^{-1} + 20,79 \cdot \ln T - 5,81 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,25 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \right]_{298,15}^{500}$$

$$\Delta_r G_T^\circ = -\frac{65380,1}{298,15} \cdot 500 - 500 \cdot \left[85414,37 \cdot (500^{-1} - 298,15^{-1}) + 20,79 \cdot \ln \frac{500}{298,15} - 5,81 \cdot 10^{-3} \cdot (500 - 298,15) + 0,25 \cdot 10^5 \cdot (500^{-2} - 298,15^{-2}) \right]$$

$\Delta_r G_{500}^\circ = -56514,1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \Rightarrow$ **dle uvedeného postupu (integrace Gibbs-Helmholtzovy rovnice určitým integrálem v mezích) jsme získali prakticky stejnou číselnou hodnotu reakční Gibbsovy energie při teplotě 500 K jako použitím definiční rovnice pro Gibbsovu energii.**

PŘÍKLADY K ŘEŠENÍ

1. Vypočtete $\Delta_r G_{298,15}^\circ$ pro reakci



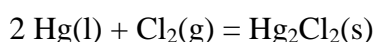
Jsou-dány hodnoty standardních slučovacích Gibbsových energií pro jednotlivé látky.

Dále určete, zda reakce bude samovolně probíhat za uvedených standardních podmínek.

Látka	$\Delta(G_{298,15}^\circ)_{\text{sl.}}$ [kJ mol ⁻¹]
CH ₃ COOH(l)	-392,5
CO ₂ (g)	-394,4
H ₂ O(l)	-237,2

[$\Delta_r G_{298,15}^\circ = -870,7 \text{ kJ mol}^{-1}$, reakce bude probíhat samovolně v přímém směru]

2. Reakční entalpie pro reakci



je rovna $\Delta_r H_{298,15}^\circ = -264,3 \text{ kJ mol}^{-1}$. Z elektrochemických měření byla pro tuto reakci vypočtena standardní změna Gibbsovy energie při teplotě 298,15 K, která má hodnotu $\Delta_r G_{298,15}^\circ = -210 \text{ kJ mol}^{-1}$. Vypočtete $\Delta_r S_{298,15}^\circ$.

[$\Delta_r S_{298,15}^\circ = -182,1 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$]

3. Ze závislosti $\Delta_r G_T^\circ = f(T)$ pro chemickou reakce



a) odvoďte závislost $\Delta_r G_T^\circ = f(T)$ pro reakci $\text{NiO(s)} + \text{H}_2(\text{g}) = \text{Ni(s)} + \text{H}_2\text{O(g)}$

b) určete, zda uvedená reakce je při teplotě 298,15 K samovolná, jsou-li všechny látky ve standardním stavu

[a) $\Delta_r G_T^\circ = -6200 - 19,555 \cdot T \text{ [J mol}^{-1}\text{]}$ b) $\Delta_r G_{298,15}^\circ = -12030,3 \text{ J mol}^{-1} \Rightarrow$ reakce probíhá samovolně v přímém směru]

4. Vypočtete hodnotu standardní reakční entropie $\Delta_r S_{298,15}^\circ$ a hodnotu standardní reakční

Gibbsovy energie $\Delta_r G_{298,15}^\circ$ pro reakci $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) = 2 \text{HCl(g)}$,

je-li dáno:

H ₂ (g)	$S_{298,15}^\circ = 130,5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Cl ₂ (g)	$S_{298,15}^\circ = 222,8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
HCl(g)	$S_{298,15}^\circ = 186,7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ $(\Delta H_{298,15}^\circ)_{\text{sl.}} = -92,3 \text{ kJ mol}^{-1}$

[$\Delta_r S_{298,15}^\circ = 20,1 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $\Delta_r G_{298,15}^\circ = -190592,8 \text{ J mol}^{-1}$]

5. Určete závislost $\Delta_r G_T^\circ = f(T)$ pro chemickou reakci je-li dáno:

$$\Delta_r H_{298,15}^{\circ} = -158 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \text{a} \quad \Delta_r S_{298,15}^{\circ} = 95,8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

$$\Delta_r C_{p,m}^{\circ} = -10,24 + 56,28 \cdot 10^{-3} \cdot T - 18,18 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \text{ [J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\text{]}$$

$$[\Delta_r G_T^{\circ} = -163546 + 10,24 \cdot T \cdot \ln T - 28,14 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 9,09 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} - 137,38 \cdot T \text{ [J mol}^{-1}\text{]}]$$

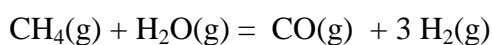
6. Vypočtete závislost $\Delta G_T^{\circ} = f(T)$ pro chemickou reakci, je-li dáno:

$$\Delta_r C_{p,m}^{\circ} = 29,16 + 35,18 \cdot 10^{-3} \cdot T + 1,74 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \text{ [J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\text{]}$$

$$\Delta H_{298,15}^{\circ} = -135456 \text{ J mol}^{-1} \quad \Delta G_{298,15}^{\circ} = -174588 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_T^{\circ} = -145130,1 - 29,16 \cdot T \cdot \ln T - 17,59 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 0,87 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} + 73,56 \cdot T \text{ [J mol}^{-1}\text{]}$$

7. Určete $\Delta_r G_T^{\circ} = f(T)$ pro chemickou reakci



Potřebné údaje naleznete v tabulce.

Látka	$(\Delta H_{298,15}^{\circ})_{\text{sl.}}$ [kJ mol ⁻¹]	$S_{298,15}^{\circ}$ [J K ⁻¹ mol ⁻¹]	$C_{p,m}^{\circ} = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + d \cdot T^{-2}$ [J K ⁻¹ mol ⁻¹]				Teplotní interval platnosti $C_{p,m}^{\circ}$ [K]
			a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	$d \cdot 10^{-5}$	
CH ₄ (g)	- 74,8	186,19	12,45	76,69	- 18,00	-1,45	298,15 – 2000
H ₂ O(g)	- 242,5	188,72	30,00	10,71		0,34	273,15 – 373,2
CO(g)	- 110,5	197,55	28,41	4,1		- 0,46	298,15 – 2 500
H ₂ (g)	-	130,58	27,28	3,26		0,50	298,15 – 3000

$$\Delta_r G_T^{\circ} = 190415,2 - 67,8 \cdot T \cdot \ln T + 36,76 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 3,0 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 - 1,075 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} + 217,39 \cdot T \text{ [J mol}^{-1}\text{]}$$

[T ∈ <298,15K – 373,2K>]

8. Určete:

a) $\Delta(G_{298,15}^{\circ})_{\text{sl.}}(\text{ZnSO}_4)_{(\text{s})}$

b) $\Delta(G_T^{\circ})_{\text{sl.}}(\text{ZnSO}_4)_{(\text{s})} = f(T)$

c) $\Delta(G_{350}^{\circ})_{\text{sl.}}(\text{ZnSO}_4)_{(\text{s})}$, je-li dáno:

Látka	$(\Delta H_{298,15}^{\circ})_{\text{sl.}}$ [kJ mol ⁻¹]	$S_{298,15}^{\circ}$ [J K ⁻¹ mol ⁻¹]	$C_{p,m}^{\circ} = a + b \cdot T + d \cdot T^{-2}$ [J K ⁻¹ mol ⁻¹]			Teplotní interval platnosti $C_{p,m}^{\circ}$ [K]
			a	$b \cdot 10^3$	$d \cdot 10^{-5}$	
ZnSO ₄ (s)	-981,4	110,54	76,36	76,15	-	298,15 – 1500
Zn(s)	-	41,63	20,74	12,51	0,83	298,15 – 693
S(s)	-	31,88	14,81	24,06	0,73	298,15 – 368
O ₂ (g)	-	205,04	29,96	4,18	-1,67	298,15 – 4000

a) $[\Delta(G_{298,15}^{\circ})_{\text{sl.}} = -870 175,1 \text{ J mol}^{-1}]$

b) $[(\Delta G_T^{\circ})_{\text{sl.}} = -976492,96 + 19,11 \cdot T \cdot \ln T - 15,61 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 0,89 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} + 253,37 \cdot T \text{ [J mol}^{-1}\text{]}]$

c) $[\Delta(G_{350}^{\circ})_{\text{sl.}} = -850799,2 \text{ J mol}^{-1}]$

9. Pro chemickou reakci $2 \text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2 \text{CO}_2(\text{g})$ vypočítejte $\Delta_r G_T^\circ = f(T)$ a $\Delta_r G_{1000}^\circ$, je-li dáno:

Látka	$(\Delta H_{298,15}^\circ)_{\text{sl.}}$ [kJ mol ⁻¹]	$S_{298,15}^\circ$ [J K ⁻¹ mol ⁻¹]	$C_{p,m}^\circ = a + b \cdot T + d \cdot T^{-2}$ [J K ⁻¹ mol ⁻¹]			Teplotní interval platnosti $C_{p,m}^\circ$ [K]
			a	b·10 ³	d·10 ⁻⁵	
CO ₂ (g)	-393,5	213,66	44,14	9,04	-8,54	298,15 – 2500
CO(g)	-110,5	197,55	28,41	4,10	-0,46	298,15 – 2500
O ₂ (g)		205,04	29,96	4,18	-1,67	298,15 – 4000

$$[\Delta_r G_T^\circ = -571560,5 - 1,5 \cdot T \cdot \ln T - 2,85 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 7,245 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} + 192,72 \cdot T \text{ [J mol}^{-1}\text{]}]$$

$$[\Delta_r G_{1000}^\circ = -391327,6 \text{ J mol}^{-1}]$$

10. Odvoďte závislost $\Delta_r G_T^\circ = f(T)$ pro reakci $\text{Pb}(\text{s}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) = \text{PbO}(\text{s})$, jsou-li dány tyto termodynamické charakteristiky:

$$\Delta_r G_{298,15}^\circ = -190587 \text{ J mol}^{-1}, \quad \Delta_r H_{298,15}^\circ = -219800 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta_r C_{p,m}^\circ = -0,67 + 14,965 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,84 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \text{ [J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\text{]}$$

$$[\Delta_r G_T^\circ = -219983,6 + 0,67 \cdot T \cdot \ln T - 7,4825 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 0,42 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} + 97,48 \cdot T \text{ [J mol}^{-1}\text{]}]$$

11. Pro chemickou reakci byla stanovena závislost standardní reakční Gibbsovy energie na teplotě, která je daná rovnicí:

$$\Delta_r G_T^\circ = 110105,8 + 10,31 \cdot T \cdot \ln T + 3,19 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 4,395 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} - 262,64 \cdot T \text{ [J mol}^{-1}\text{]}$$

Vypočítejte:

a) závislost standardní reakční entalpie a entropie na teplotě

b) hodnotu standardní reakční entalpie a entropie při teplotě 298,15 K

$$[\text{a) } \Delta H_T^\circ = 110105,8 - 10,31 \cdot T - 3,19 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 8,79 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} \text{ [J mol}^{-1}\text{]}]$$

$$\Delta S_T^\circ = 252,33 - 10,31 \cdot \ln T - 6,38 \cdot 10^{-3} \cdot T - 4,395 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \text{ [J mol}^{-1}\text{]}$$

$$[\text{b) } \Delta H_{298,15}^\circ = 103800 \text{ J mol}^{-1} \quad \Delta S_{298,15}^\circ = 186,74 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$$

12. Závislost $\Delta_r G_T^\circ = f(T)$ pro reakci $2 \text{Al}(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g}) = 2 \text{AlCl}(\text{g})$ je dána vztahem:

$$\Delta_r G_T^\circ = -89430 + 49,19 \cdot T \cdot \log T - 320,29T \text{ [J mol}^{-1}\text{]}$$

Vypočítejte:

a) závislost $\Delta_r H_T^\circ = f(T)$

b) závislost $\Delta_r S_T^\circ = f(T)$

c) hodnotu standardní reakční entalpie a entropie při teplotě 500K

$$[\text{a) } \Delta H_T^\circ = -89430 - 21,36T \text{ [J mol}^{-1}\text{]}]$$

$$[\text{b) } \Delta S_T^\circ = -21,36 \cdot \ln T + 298,93 \text{ [J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\text{]}]$$

$$[c) \Delta H_{500}^{\circ} = -100110 \text{ J mol}^{-1}, \quad \Delta S_{500}^{\circ} = 166,2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

13. Závislost $\Delta_r G_T^{\circ} = f(T)$ pro reakci $\text{Sb}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3 \text{CO}(\text{g}) = 2 \text{Sb}(\text{l}) + 3 \text{CO}_2(\text{g})$ je dána vztahem

$$\Delta_r G_T^{\circ} = -140101,2 + 143,453 \cdot T \cdot \log T - 46,44 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 4,017 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 - 370,91 \cdot T \quad [\text{J mol}^{-1}]$$

Vypočítejte $\Delta_r G_{1000}^{\circ}$ pro reakci $\text{Sb}_2\text{O}_3(\text{s}) \Leftrightarrow 2 \text{Sb}(\text{l}) + 3/2 \text{O}_2(\text{g})$, je-li dáno:

$$(\Delta G_{1000}^{\circ})_{\text{sl.}}^{\text{CO}_2} = -395848 \text{ J mol}^{-1} \quad (\Delta G_{1000}^{\circ})_{\text{sl.}}^{\text{CO}} = -200589 \text{ J mol}^{-1}$$

$$[\Delta_r G_{1000}^{\circ} = 462701,8 \text{ J mol}^{-1}]$$

VI. CHEMICKÉ ROVNOVÁHY

Chemické rovnováhy představují takový stav reakční soustavy, ve kterém se v soustavě nacházejí jak reaktanty, tak produkty, složení směsi se však s časem při konstantní teplotě a tlaku nemění.

Chemickou rovnováhu pro obecnou reakci (6.1),



popisujeme rovnovážnou konstantou definovanou vztahem (6.2).

$$K_a = \frac{(a_Y)^y \cdot (a_Z)^z}{(a_A)^a (a_B)^b} \quad [-] \quad (6.2)$$

K_a termodynamická (aktivitní) rovnovážná konstanta

a_Aaktivita složky **A** v rovnovážném stavu

Rovnovážná konstanta je vždy bezrozměrná, vždy závisí na teplotě, její číselná hodnota závisí na standardním stavu zvoleném pro reagující látky, podle volby standardního stavu může rovnovážná konstanta záviset na tlaku.

a) Různé formy rovnovážných konstant

1. Homogenní reakce v plynné fázi – tuto reakci popisuje obecná rovnice (6.3).



Vzhledem k volbě standardního stavu zvoleném pro plynné složky definujeme rovnovážnou konstantou K_p , K_x nebo K_c . Předpokládejme, že složky se chovají jako ideální plyny.

Rovnovážná konstanta K_p

Definice standardního stavu pro plynné složky – standardní stav představuje čistá složka ve stavu ideálního plynu při tlaku 101325 Pa a při teplotě soustavy.

Rovnovážná konstanta K_p je definována pomocí relativních rovnovážných parciálních tlaků složek.

$$K_p = \frac{(p_r)_Y^y \cdot (p_r)_Z^z}{(p_r)_A^a \cdot (p_r)_B^b} \quad [-] \quad (6.4)$$

$$(p_r)_A = \frac{p_A}{p^0} \quad [-] \quad (6.5)$$

$(p_r)_A$ relativní rovnovážný tlak složky **A** [-]

p_Arovnovážný parciální tlak složky **A** [Pa]

p^0standardní tlak (101325 Pa)

Rovnovážná konstanta K_p závisí na teplotě, vzhledem k volbě standardního stavu nezávisí na tlaku.

Rovnovážná konstanta K_x

Definice standardního stavu pro plynné složky – standardní stav představuje čistá složka při teplotě a tlaku soustavy.

Rovnovážná konstanta K_x je definována pomocí rovnovážných molárních zlomků složek,

$$K_x = \frac{(x_Y)^y \cdot (x_Z)^z}{(x_A)^a \cdot (x_B)^b} \quad [-] \quad (6.6)$$

x_Arovnovážný molární zlomek složky A

Rovnovážná konstanta K_x závisí na teplotě a na tlaku.

Vzájemnou souvislost mezi rovnovážnými konstantami K_p a K_x udává vztah (6.7).

$$K_p = K_x \cdot (p_r)^{\Delta v} \quad (6.7)$$

p_rcelkový relativní rovnovážný tlak plynné směsi [-]

$$\Delta v = y + z - (a + b) \quad [-] \quad (6.8)$$

Veličina Δv představuje rozdíl stechiometrických koeficientů plynných produktů a plynných reaktantů.

Rovnovážná konstanta K_c

Definice standardního stavu pro plynné složky – standardní stav představuje čistá složka ve stavu ideálního plynu, která je při teplotě soustavy a při jednotkové molární koncentraci.

Rovnovážná konstanta K_c je definována pomocí relativních rovnovážných molárních koncentrací.

$$K_c = \frac{(c_r)_Y^y \cdot (c_r)_Z^z}{(c_r)_A^a \cdot (c_r)_B^b} \quad [-] \quad (6.9)$$

$$(c_r)_A = \frac{c_A}{c^o} \quad [-] \quad (6.10)$$

$(c_r)_A$ relativní rovnovážná koncentrace látky A [-]

c_Arovnovážná molární koncentrace látky A [mol dm⁻³]

$c^o = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ standardní molární koncentrace

Rovnovážná konstanta K_c závisí na teplotě a nezávisí na tlaku.

Vzájemnou souvislost mezi rovnovážnými konstantami K_p a K_c udává vztah (6.11).

$$K_c = K_p \cdot \left(\frac{p^o}{1000 \cdot c^o \cdot R \cdot T} \right)^{\Delta v} \quad [-] \quad (6.11)$$

2. Heterogenní reakce s účastí plynných látek – tuto reakci popisuje obecná rovnice (6.12).



Předpokládáme, že tuhé nebo kapalné látky jsou čisté látky, proto chemickou rovnováhu neovlivňují a nevystupují ve vztahu pro rovnovážnou konstantu. Dále předpokládáme, že plynné složky se chovají ideálně. Rovnováhu popisujeme rovnovážnou konstantou K_p , K_x a K_c .

$$K_p = \frac{(p_r)_Z^z}{(p_r)_B^b} \quad [-] \quad K_x = \frac{(x_Z)^z}{(x_B)^b} \quad [-] \quad K_c = \frac{(c_r)_Z^z}{(c_r)_B^b} \quad [-] \quad (6.13 \text{ a, b, c})$$

$$K_p = K_x \cdot (p_r)^{\Delta v} \quad [-] \quad (6.14)$$

$$K_c = K_p \cdot \left(\frac{p^o}{c^o \cdot R \cdot T} \right)^{\Delta v} \quad [-] \quad (6.15)$$

$$\Delta v = z - b \quad [-] \quad (6.16)$$

- b) **rovnovážný stupeň přeměny** – je to bezrozměrná intenzivní veličina, která udává do jaké míry látka navzájem zreagovaly při dosažení chemické rovnováhy – značí se α_i . Jeho název se často modifikuje podle povahy odpovídající reakce (např. stupeň disociace je stupeň přeměny látky, která disociuje termicky nebo elektrolyticky, nebo stupeň hydrolýzy, stupeň asociace, aj.).

$$\alpha_i = \frac{n_{i,\text{zreag.}}}{n_i^0} = \frac{n_i^0 - n_{i,\text{rovn.}}}{n_i^0} \quad [-] \quad (6.17)$$

n_i^0 počáteční látkové množství složky i [mol]

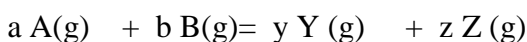
$n_{i,\text{rovn.}}$rovnovážné látkové množství složky i [mol]

$n_{i,\text{zreag.}}$látkové množství složky i, které se do dosažení chemické rovnováhy, přeměnilo na produkty [mol].

Pro jeho číselnou hodnotu platí $0 \leq \alpha \leq 1$. Vynásobíme-li jeho hodnotu 100, dostaneme odpovídající procento. Je definovaný jen pro výchozí složky (reaktanty) – tj. složky, jejichž látkové množství se v průběhu chemické reakce zmenšuje. Ačkoliv lze stupeň přeměny definovat vzhledem k libovolné z přítomných výchozích látek, obvykle se vztahuje k výchozí látce, které je ve výchozí směsi relativně – vzhledem ke stechiometrii reakce – nejméně (složka není v nadbytku). Tato látka se nazývá klíčovou složkou, obvykle je to látka ekonomicky nejcennější. Jsou-li ve vstupní směsi pouze výchozí látky a jejich látková množství jsou v poměru jejich stechiometrických koeficientů, pak hovoříme o stechiometrické vstupní směsi. V tomto případě má každá výchozí látka vlastnost klíčové složky a je jedno, kterou z nich jako klíčovou zvolíme. Stupeň přeměny se používá k výpočtu rovnovážné konstanty a rovnovážného složení.

- c) **reakční izoterma** – termodynamický vztah, který udává závislost reakční Gibbsovy energie na výchozím složení reagující soustavy.

1. Homogenní reakce v plynné fázi – tuto reakci popisuje obecná rovnice (6.3).



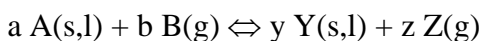
Předpokládáme-li, že látky vystupující v reakci se chovají jako ideální plyny, je **reakční izoterma pro soustavu mimo rovnováhu** vyjádřena rovnicí (6.18).

$$\Delta_r G_T = \Delta_r G_T^0 + RT \ln \left[\frac{(p_r)_Y^y \cdot (p_r)_Z^z}{(p_r)_A^a \cdot (p_r)_B^b} \right]_{\text{nerovn. (poč.) tlaky}} \quad [\text{J mol}^{-1}] \quad (6.18)$$

Platí-li $\Delta_r G_T = 0 \Rightarrow$ chemická reakce je v rovnováze \Rightarrow úpravou rovnice (6.18) dostáváme rovnici **reakční izotermy pro soustavu v rovnováze (6.19)**.

$$\Delta_r G_T^0 = -RT \ln \left[\frac{(p_r)_Y^y \cdot (p_r)_Z^z}{(p_r)_A^a \cdot (p_r)_B^b} \right] = -RT \ln K_{p,T} \quad [\text{J mol}^{-1}] \quad (6.19)$$

2. Heterogenní reakce s účastí plynných látek – tuto reakci popisuje obecná rovnice (6.12).



Předpokládáme-li, že látky vystupující v reakci se chovají jako ideální plyny a tuhé nebo kapalně látky jsou čisté látky, je **reakční izoterma pro soustavu mimo rovnováhu** vyjádřena rovnicí (6.20).

$$\Delta_r G_T = \Delta_r G_T^\circ + RT \ln \left[\frac{(p_r)_Z}{(p_r)_B} \right]_{\text{nerovn. (poč.)}} \quad [\text{J mol}^{-1}] \quad (6.20)$$

Platí-li $\Delta_r G_T = 0 \Rightarrow$ chemická reakce je v rovnováze \Rightarrow úpravou rovnice (6.20) dostáváme rovnici **reakční izotermy pro soustavu v rovnováze (rovnice 6.21)**.

$$\Delta_r G_T^\circ = -RT \ln \left[\frac{(p_r)_Z}{(p_r)_B} \right]_{\text{rovn.}} = -RT \ln K_{p,T} \quad [\text{J mol}^{-1}] \quad (6.21)$$

- d) reakční izobara** – termodynamický vztah, který udává závislost rovnovážné konstanty na teplotě pro izobarické reakce. Teplota patří mezi hlavní činitele, kteří ovlivňují polohu chemické rovnováhy. Vliv teploty na polohu chemické rovnováhy a na změnu rovnovážné konstanty závisí na charakteru reakční entalpie chemické reakce. Rovnovážná konstanta exotermických reakcí s rostoucí teplotou klesá, rovnovážná konstanta endotermických reakcí s rostoucí teplotou roste. Diferenciální tvar reakční izobary udává rovnice (6.22).

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta_r H_T^\circ}{RT^2} \quad p = \text{konst.} \quad (6.22)$$

$\Delta_r H_T^\circ$ závislost standardní reakční entalpie na teplotě

Pro vyjádření teplotní závislosti rovnovážné konstanty na teplotě je třeba definiční vztah pro reakční izobaru (6.22) integrovat. Rovnici můžeme integrovat dvojím způsobem: za předpokladu nezávislosti reakční entalpie na teplotě $\Delta_r H_T^\circ = \text{konst.}$, nebo zohledňujeme její teplotní závislost $\Delta_r H_T^\circ = f(T)$.

1. Integrace v širším teplotním intervalu – zohledňuje se závislost reakční entalpie na teplotě - integrace je možná neurčitým integrálem (rovnice 6.23) nebo **určitým integrálem v mezích $T_1 - T_2$** (rovnice 6.24).

$$\ln K_{p,T} = \int \frac{\Delta_r H_T^\circ}{RT^2} dT + I_K \quad (6.23)$$

Pomocí vztahu (6.23) získáme závislost rovnovážné konstanty na teplotě ve tvaru $\ln K_{p,T} = f(T)$.

$$\ln K_{p,T_2} = \ln K_{p,T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H_T^\circ}{RT^2} dT \quad (6.24)$$

Spodní mez T_1 se obvykle volí 298,15 K. Pokud horní mez T_2 volíme obecně T , získáme závislost rovnovážné konstanty na teplotě ve tvaru $\ln K_{p,T} = f(T)$. Pokud horní mez T_2 představuje určitou číselnou hodnotu, získáme tímto postupem určitou hodnotu rovnovážné konstanty při určité teplotě.

$\Delta_r H_T^\circ$ závislost standardní reakční entalpie na teplotě

I_Kintegrační konstanta neurčitého integrálu, stanoví se pomocí známé hodnoty rovnovážné konstanty, obvykle pomocí rovnovážné konstanty při teplotě 298,15 K.

2. Integrace v úzkém teplotním intervalu – reakční entalpie má v daném teplotním intervalu konstantní (střední) hodnotu – integrace je možná neurčitým integrálem (rovnice 6.25) nebo **určitým integrálem v mezích $T_1 - T_2$** (rovnice 6.26).

$$\ln K_{p,T} = -\frac{\Delta_r H_{T,\text{stř.}}^{\circ}}{RT} + I_K \quad (6.25)$$

I_Kintegrační konstanta neurčitého integrálu, určí se pomocí známé hodnoty rovnovážné konstanty

$$\ln \frac{K_{p,T_2}}{K_{p,T_1}} = -\frac{\Delta_r H_{T,\text{stř.}}^{\circ}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (6.26)$$

Další možností vyjádření závislosti rovnovážné konstanty na teplotě ve tvaru $\ln K_{p,T} = f(T)$ je pomocí rovnice reakční izotermy (viz část c) této kapitoly a kapitoly V. Standardní reakční Gibbsova energie a její závislost na teplotě). Konkrétní uplatnění tohoto postupu je zahrnuto v řešeném příkladu 6.

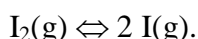
$$\Delta_r G_T^{\circ} = -RT \ln K_{p,T} \Rightarrow \ln K_{p,T} = -\frac{\Delta_r G_T^{\circ}}{RT} \Rightarrow \ln K_{p,T} = -\frac{\Delta_r H_T^{\circ}}{RT} + \frac{\Delta_r S_T^{\circ}}{R} \quad (6.27)$$

$\Delta_r H_T^{\circ}$ závislost standardní reakční entalpie na teplotě

$\Delta_r S_T^{\circ}$ závislost standardní reakční entropie na teplotě

ŘEŠENÉ PŘÍKLADY

1. Disociace molekulárního jódu probíhá podle rovnice:



Rovnovážná konstanta K_p při teplotě 1273 K je pro uvedenou reakci rovna $K_p = 0,165$.

Vypočítejte koncentraci složek v rovnovážné plynné směsi při teplotě 1273 K a tlaku 202650 Pa. Koncentraci vyjádřete v mol.%.

Řešení:

Rovnovážná reakce pro sledovanou homogenní reakci v plynné fázi je dána vztahem (6.4). Po dosazení dostáváme:

$$K_p = \frac{(p_r)_I^2}{(p_r)_{I_2}}.$$

Souvislost mezi známou hodnotou rovnovážné konstanty K_p a rovnovážným složením za daných podmínek vyjádříme podle rovnice (6.7).

$$K_p = K_x \cdot (p_r)^{\Delta v} = \frac{(x_I)^2}{x_{I_2}} \cdot (p_r)^1$$

Veličinu Δv vypočteme podle (6.8).

$$\Delta v = 2 - 1 = 1$$

Pro molární zlomky složek v binární soustavě platí: $x_1 + x_{I_2} = 1$.

Po dosazení dostáváme:

$$0,165 = \frac{(x_1)^2}{(1-x_1)} \cdot \left(\frac{202650}{101325} \right)^1$$

Po úpravě získáváme kvadratickou rovnici, kterou vyřešíme.

$2 \cdot x_1^2 + 0,165 \cdot x_1 - 0,165 = 0 \Rightarrow$ řešením kvadratické rovnice získáváme dva kořeny ($x_1 = 0,249$, $x_1 = -0,378$) \Rightarrow **fyzikálně chemicky správný kořen má hodnotu $x_1 = 0,249 \Rightarrow x_{I_2} = 1 - x_1 = 1 - 0,249 = 0,751 \Rightarrow$ rovnovážná plynná směs obsahuje při teplotě 1273 K 24,9 mol.% atomárního jódu I(g) a 75,1 mol.% molekulárního jódu I₂(g).**

2. Dehydrogenace ethanolu na octan ethylnatý, probíhající podle rovnice



byla studována v průtočném reaktoru za použití dusíku jako nosného plynu. V reaktoru byl udržován atmosférický tlak a teplota 400K. V rovnovážné směsi byly jištěny tyto hodnoty koncentrací (v mol.dm⁻³):

ethanol (složka 1) = $4,24 \cdot 10^{-3}$ mol.dm⁻³, vodík (složka 2) = $7,94 \cdot 10^{-3}$ mol.dm⁻³, ethylacetát (složka 3) = $3,97 \cdot 10^{-3}$ mol.dm⁻³.

Vypočítejte hodnotu rovnovážné konstanty K_p , K_x , K_c za předpokladu ideálního chování složek.

Řešení:

Rovnovážná konstanta K_c pro homogenní reakci uvedenou v zadání příkladu je daná vztahem (6.9). Po dosazení dostáváme:

$$K_c = \frac{(c_r)_2 \cdot (c_r)_3}{(c_r)_1^2}$$

$$(c_r)_1 = \frac{c_1}{c^0} = \frac{c_{\text{ethanol}}}{c^0}$$

$$K_c = \frac{(7,94 \cdot 10^{-3})^2 \cdot 3,97 \cdot 10^{-3}}{(4,24 \cdot 10^{-3})^2}$$

$$K_c = 1,392 \cdot 10^{-2}$$

Souvislost mezi rovnovážnou konstantou K_p a K_x udává rovnice (6.7), souvislost mezi rovnovážnou konstantou K_p a K_c udává rovnice (6.11).

$$K_p = K_x \cdot (p_r)^{\Delta v}, \quad K_c = K_p \cdot \left(\frac{p^0}{1000 \cdot c^0 \cdot R \cdot T} \right)^{\Delta v} \Rightarrow K_p = K_c \cdot \left(\frac{p^0}{10^3 \cdot c^0 \cdot R \cdot T} \right)^{-\Delta v}$$

Veličinu Δv vypočteme podle (6.8).

$$\Delta v = 3 - 2 = 1$$

Po dosazení do uvedených vztahů získáváme číselné hodnoty rovnovážných konstant K_p , K_x .

$$K_p = 1,392 \cdot 10^{-2} \cdot \left(\frac{101325}{10^3 \cdot 1 \cdot 8,314 \cdot 400} \right)^{-1}$$

$$\underline{K_p = 4,569 \cdot 10^{-1}}$$

$$K_x = 4,569 \cdot 10^{-1} \cdot \left(\frac{101325}{101325}\right)^{-1}$$

$$\underline{K_x = 4,569 \cdot 10^{-1}}$$

⇒ hodnoty rovnovážných konstant K_p , K_x , K_c vypočtené pro stejnou teplotu 400 K dosahují různých číselných hodnot ⇒ číselná hodnota rovnovážné konstanty závisí na volbě standardního stavu

3. Pro reakci $A(s) + 2 B(g) \Leftrightarrow C(g)$ je při teplotě 950 K a tlaku 202650 Pa rovnovážný obsah látky B roven 35 obj.%. Plynné látky se chovají jako ideální plyny. Vypočtěte :
- rovnovážnou konstantu K_x , K_p , K_c při teplotě 950K
 - rovnovážný stupeň přeměny při teplotě 950K a tlaku 50662,5 Pa a při teplotě 950 K a tlaku 101325 Pa. Výchozí látky vstupují do reakce ve stechiometrickém poměru.

Řešení:

- ad a)** Hodnotu rovnovážné konstanty K_x pro heterogenní reakci uvedenou v zadání příkladu vypočteme dosazením do vztahu (6.13 b)).

$$35 \text{ obj. \% látky B} = 35 \text{ mol. \% látky B} \Rightarrow x_B = 0,35$$

Pro molární zlomky složek v plynné fázi platí:

$$x_B + x_C = 1 \Rightarrow x_C = 1 - x_B = 1 - 0,35 \Rightarrow \underline{x_C = 0,65}$$

$$K_x = \frac{x_C}{(x_B)^2} = \frac{0,65}{0,35^2}$$

$$\underline{K_x = 5,306}$$

Rovnovážnou konstantu K_p vypočteme podle rovnice (6.14).

$$K_p = K_x \cdot (p_r)^{\Delta v}$$

Veličina Δv je dána vztahem (6.16).

$$\underline{\Delta v = 1 - 2 = -1}$$

$$K_p = 5,306 \cdot \left(\frac{202650}{101325}\right)^{-1}$$

$$\underline{K_p = 2,653}$$

Rovnovážnou konstantu K_c vypočteme podle rovnice (6.15).

$$K_c = K_p \cdot \left(\frac{p^\circ}{c^\circ \cdot R \cdot T}\right)^{\Delta v}$$

$$K_c = 2,653 \cdot \left(\frac{101325}{1 \cdot 8,314 \cdot 950}\right)^{-1}$$

$$\underline{K_c = 0,207}$$

- ad b)** Rovnovážný stupeň přeměny látky je dána rovnicí (6.17), jeho uplatnění v rámci výpočtu popisuje následující tabulka 1.

Tab. 1 Složení rovnovážné plynné směsi vyjádřené pomocí stupně přeměny.

Plynné látky vystupující v reakci	$n_{i,\text{poč.}}$ [mol]	$n_{i,\text{rovn.}}$ [mol]	Rovnovážné molární zlomky
B(g)	2	$2 \cdot (1-\alpha)$	$\frac{2 \cdot (1-\alpha)}{\sum_n}$
C(g)	0	α	$\frac{\alpha}{\sum_n}$
		$\sum_n = 2 \cdot (1-\alpha) + \alpha = 2 - \alpha$ [mol]	
$n_{i,\text{poč.}}$počáteční látkové množství složky i $n_{i,\text{rovn.}}$látkové množství složky i v rovnováze \sum_ncelkové látkové množství složek v rovnovážné plynné směsi			

Hodnotu rovnovážného stupně přeměny α . Při teplotě 950 K tlaku 50662,5 Pa vypočteme pomocí hodnoty rovnovážné konstanty K_p – tato rovnovážná konstanta nezávisí na tlaku. Výpočet provedeme dosazením do rovnice (6.14).

$$K_p = K_x \cdot (p_r)^{\Delta v}$$

$$K_p = \frac{x_C}{(x_B)^2} \cdot (p_r)^{\Delta v}$$

$$K_p = 2,653 = \frac{\alpha}{\frac{2 \cdot (1-\alpha)}{2-\alpha}} \cdot \left(\frac{50662,5}{101325}\right)^{-1}$$

$$2,653 = \frac{\alpha \cdot (2-\alpha)}{4 \cdot (1-\alpha)^2} \cdot 0,5^{-1}$$

Úprava na kvadratickou rovnici $12,612\alpha^2 - 25,224\alpha + 10,612 = 0 \Rightarrow$ řešení kvadratické rovnice poskytuje fyzikálně-chemicky správný kořen: $\alpha_{506625 \text{ Pa}} = 0,6018 \Rightarrow$ **stupeň přeměny výchozích látek dosahuje při teplotě 950K a při tlaku 50662,5 Pa hodnoty 60,18%.**

Hodnotu rovnovážného stupně přeměny α . Při teplotě 950 K tlaku 101325 Pa vypočteme pomocí hodnoty rovnovážné konstanty K_p – řešení je obdobné jako pro $\alpha_{506625 \text{ Pa}}$.

$$K_p = 2,653 = \frac{\alpha}{\frac{2 \cdot (1-\alpha)}{2-\alpha}} \cdot \left(\frac{101325}{101325}\right)^{-1}$$

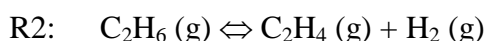
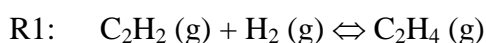
$$2,653 = \frac{\alpha \cdot (2-\alpha)}{4 \cdot (1-\alpha)^2}$$

Úprava na kvadratickou rovnici $11,612\alpha^2 - 23,224\alpha + 10,612 = 0 \Rightarrow$ řešení kvadratické rovnice poskytuje fyzikálně-chemicky správný kořen: $\alpha_{101325 \text{ Pa}} = 0,7065 \Rightarrow$ **stupeň**

přeměny výchozích látek dosahuje při teplotě 950K a při tlaku 101325 Pa hodnoty 70,65%.

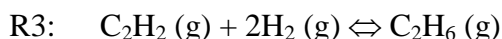
$\alpha_{506625 \text{ Pa}} < \alpha_{101325} \Rightarrow$ s rostoucím tlakem roste stupeň přeměny výchozích látek, protože reakce uvedená v zadání příkladu, je reakce, při které dochází k poklesu objemu soustavy \Rightarrow tento závěr je v souladu s principem pohyblivé rovnováhy - princip Le Chatelierův-Braunův – zvýšení tlaku v soustavě podporuje takovou reakci plynných složek, při které se zmenšuje objem. Snížení tlaku podporuje průběh reakce, při které se objem zvětšuje.

4. Rovnovážné konstanty reakcí

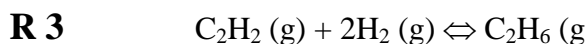
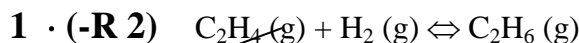
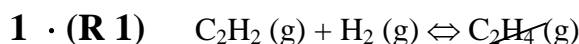


mají při teplotě 600K hodnoty $K_{p,1} = 1,186 \cdot 10^9$, $K_{p,2} = 3,565 \cdot 10^{-6}$.

Vypočítejte změnu standardní reakční Gibbsovy energie a rovnovážnou konstantu K_p pro reakci č. 3 při téže teplotě.



Reakce (1) a (2) můžeme mezi sebou kombinovat obdobným způsobem, jako při výpočtu reakční entalpie – viz kapitola **III. Reakční teplo**. Provedeme proto takovou lineární kombinaci známých reakcí, abychom získali reakci požadovanou a stejnou lineární kombinaci provedeme s reakčními Gibbsovými energiemi. .



$$\Delta G_3^\circ = \Delta G_1^\circ - \Delta G_2^\circ$$

Podle reakční izotermie pro soustavu v rovnováze (viz 6.19) dále platí:

$$-R \cdot T \cdot \ln K_{p,3} = -R \cdot T \cdot \ln K_{p,1} + R \cdot T \cdot \ln K_{p,2}$$

$$R \cdot T \cdot \ln K_{p,3} = R \cdot T \cdot \ln K_{p,1} - R \cdot T \cdot \ln K_{p,2}$$

$$K_{p,3} = \frac{K_{p,1}}{K_{p,2}} = \frac{1,186 \cdot 10^9}{3,565 \cdot 10^{-6}}$$

$$K_{p,3} = 3,3268 \cdot 10^{14}$$

Změnu standardní reakční Gibbsovy energie při teplotě 600 K vypočítáme ze vztahu pro reakční izotermu (6.19):

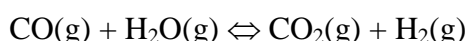
$$\Delta G_3^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K_{p,3} = -8,314 \cdot 600 \cdot \ln(3,3268 \cdot 10^{14})$$

$$\Delta G_3^\circ = -8,314 \cdot 600 \cdot \ln(3,3268 \cdot 10^{14})$$

$$\Delta G_3^\circ = -166803 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

⇒ lineární kombinací známých dílčích reakcí jsme vytvořili požadovanou reakci. Tato kombinace umožnila pro tuto reakci určit hodnotu rovnovážné konstanty ⇒ tento způsob výpočtu má význam pro složitější děje, jejichž rovnováhy nelze experimentálně sledovat, ale které lze vyjádřit kombinací dílčích reakcí, které jsou experimentálně sledování snáze přístupné.

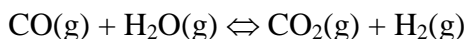
5. Do reaktoru vyhřátého na teplotu 600 K se vhání plynná směs o složení
- 40 mol.% CO₂(g), 40 mol.% H₂(g), 10 mol.% CO(g) a 10 mol.% H₂O(g)
 - 45 mol.% CO₂(g), 45 mol.% H₂(g), 5 mol.% CO(g) a 5 mol.% H₂O(g)
 - 42,1 mol.% CO₂(g), 42,1 mol.% H₂(g), 7,9 mol.% CO(g) a 7,9 mol.% H₂O(g)
- Určete, zda se za daných podmínek bude plynná směs obohacovat oxidem uhelnatým nebo uhlíčitým. Jsou dány tyto termodynamické vlastnosti látek:



Látka	$(\Delta G_{600}^{\circ})_{\text{sl.}}$ [kJ.mol ⁻¹]
CO(g)	-164,482
CO ₂ (g)	-395,181
H ₂ O(g)	-214,002

Řešení:

ad a) vzájemnou souvislost mezi uvedenými složkami popisuje rovnice



Vypočteme standardní reakční Gibbsovou energii pro reakci, která může probíhat v plynné směsi při teplotě 600 K podle rovnice (5.6) – viz kapitolu V. **Standardní reakční Gibbsova energie.**

$$\Delta G_{600}^{\circ} = (\Delta G_{600}^{\circ})_{\text{sl.}}^{\text{H}_2} + (\Delta G_{600}^{\circ})_{\text{sl.}}^{\text{CO}_2} - (\Delta G_{600}^{\circ})_{\text{sl.}}^{\text{H}_2\text{O}} - (\Delta G_{600}^{\circ})_{\text{sl.}}^{\text{CO}}$$

$$\Delta G_{600}^{\circ} = -395,181 - (-214,002) - (-164,482) = -16,697 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Pro určení charakteru děje, který probíhá v plynné soustavě, použijeme reakční izotermu pro soustavu mimo rovnováhu (vztah 6.18).

$$\Delta_r G_T = \Delta_r G_T^{\circ} + R \cdot T \ln \left[\frac{(p_r)_{\text{CO}_2} \cdot (p_r)_{\text{H}_2}}{(p_r)_{\text{CO}} \cdot (p_r)_{\text{H}_2\text{O}}} \right]_{\text{poč. relativní tlaky}}$$

$$\Delta_r G_T = \Delta_r G_T^{\circ} + R \cdot T \ln \left[\frac{x_{\text{CO}_2} \cdot p_r \cdot x_{\text{H}_2} \cdot p_r}{x_{\text{CO}} \cdot p_r \cdot x_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_r} \right]$$

$$\Delta_r G_{600} = -16697 + 8,314 \cdot 600 \cdot \ln \left[\frac{0,4 \cdot 0,4}{0,1 \cdot 0,1} \right]$$

$\Delta_r G_{600} = -2866,2 \text{ J mol}^{-1} \Rightarrow \Delta_r G_{600} < 0 \Rightarrow$ **v plynné směsi o daném počátečním složení probíhá reakce zleva doprava** ⇒ **CO(g) + H₂O(g) → CO₂(g) + H₂(g)**
 ⇒ **plynná směs se bude obohacovat oxidem uhlíčitým a vodíkem**

ad b) Pro určení charakteru děje, který probíhá v plynné soustavě, použijeme reakční izotermu pro soustavu mimo rovnováhu (vztah 6.18) a vlastní řešení je analogické jako v předcházející části **ad a)**.

$$\Delta_r G_{600} = -16697 + 8,314 \cdot 600 \cdot \ln \left[\frac{0,45 \cdot 0,45}{0,05 \cdot 0,05} \right]$$

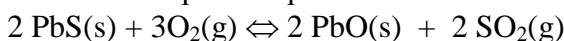
$\Delta_r G_{600} = 5224,3 \text{ J mol}^{-1} \Rightarrow \Delta_r G_{600} > 0 \Rightarrow$ **v plynné směsi o daném počátečním složení probíhá reakce zprava doleva** $\Rightarrow \text{CO(g)} + \text{H}_2\text{O(g)} \leftarrow \text{CO}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{(g)}$
 \Rightarrow **plynná směs se bude obohacovat oxidem uhelnatým a vodní parou**

ad c) Pro určení charakteru děje, který probíhá v plynné soustavě, použijeme reakční izotermu pro soustavu mimo rovnováhu (vztah 6.18) a vlastní řešení je analogické jako v předcházející části **ad a)**, **ad b)**.

$$\Delta_r G_{600} = -16697 + 8,314 \cdot 600 \cdot \ln \left[\frac{0,421 \cdot 0,421}{0,079 \cdot 0,079} \right]$$

$\Delta_r G_{600} = -3,97 \text{ J mol}^{-1} \cong 0 \Rightarrow$ **plynná směs o daném složení má právě rovnovážné složení** \Rightarrow **chemická reakce je v rovnováze.**

6. Oxidace PbS probíhá podle rovnice



Vypočítejte závislost rovnovážné konstanty této reakce na teplotě ve tvaru $\ln K_p = f(T)$

a) podle rovnice reakční izobary

b) podle rovnice reakční izotermu

	$(\Delta H_{298,15}^\circ)_{sl}$ [kJ mol ⁻¹]	$S_{298,15}^\circ$ [J K ⁻¹ mol ⁻¹]
SO ₂ (g)	-297,03	248,29
PbO(s)	-219,44	65,31
PbS(s)	-100,49	91,28
O ₂ (g)	0	205,18

$$\Delta C_{p,m} = -13,0 + 18,86 \cdot 10^{-3} T - 6,89 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 \text{ [J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}] \quad \text{pro } T \in \langle 298,15 - 1163 \text{K} \rangle$$

Řešení:

ad a) Vypočítejte $\Delta_r H_{298,15}^\circ$ podle (3.1) a $\Delta_r S_{298,15}^\circ$ podle (4.10).

$$\Delta_r H_{298,15}^\circ = 2 \cdot (-219,44) + 2 \cdot (-297,03) - 2 \cdot (-100,49) = -831,96 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -831960 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_{298,15}^\circ = 2 \cdot 65,31 + 2 \cdot 248,29 - 2 \cdot 91,28 - 3 \cdot 205,18 = -170,9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_{298,15}^\circ = -831960 - 298,15 \cdot (-170,9) = -781006,2 \text{ J mol}^{-1}$$

Dále vypočítejte závislost reakční entalpie na teplotě podle (3.9) a dosadíme do vztahu pro reakční izobaru (6.23, 6.24).

$$\Delta_r H_T^0 = \int (-13 + 18,86 \cdot 10^{-3} \cdot T - 6,89 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}) dT + I_H$$

$$\Delta_r H_T^0 = -13T + 9,43 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 6,89 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} + I_H$$

$$-831960 = -13 \cdot 298,15 + 9,43 \cdot 10^{-3} \cdot 298,15^2 + 6,89 \cdot 10^5 \cdot 298,15^{-1} + I_H$$

$$I_H = -831233,2$$

$$\Delta_r H_T^0 = -13T + 9,43 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 6,89 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} - 831233,2 [\text{J mol}^{-1}]$$

1. Rovnice reakční izobary získaná integrací neurčitým integrálem podle (6.23).

$$\ln K_{p,T} = \int \frac{\Delta_r H_T^0}{RT^2} dT + I_K$$

$$\ln K_{p,T} = \int \frac{-13 \cdot T + 9,43 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 6,89 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} - 831233,2}{RT^2} dT + I_K$$

$$\ln K_{p,T} = \frac{1}{8,314} [-13 \ln T + 9,43 \cdot 10^{-3} \cdot T - 3,445 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} + 831233,2 \cdot T^{-1}] + I_K$$

$$\ln K_{p,T} = -1,564 \ln T + 1,134 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,414 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} + 99979,94 \cdot T^{-1} + I_K$$

Hodnotu integrační konstanty I_K určíme pomocí známé hodnoty rovnovážné konstanty $K_{p,298,15}$, respektivně $\ln K_{p,298,15}$. Potřebnou hodnotu $\ln K_{p,298,15}$ získáme ze standardní reakční Gibbsovy energie při teplotě 298,15 K podle vztahu reakční izotermy pro soustavu v rovnováze (6.21). Veličinu $\Delta_r G_{298,15}^0$ určíme podle vztahu (5.5) - viz kapitolu

V. Standardní reakční Gibbsova energie a její závislost na teplotě.

$$\Delta_r G_{298,15}^0 = \Delta_r H_{298,15}^0 - 298,15 \cdot \Delta_r S_{298,15}^0$$

$$\Delta_r G_{298,15}^0 = -831960 - 298,15 \cdot (-170,9)$$

$$\Delta_r G_{298,15}^0 = -781006,2 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_{298,15}^0 = -R \cdot 298,15 \cdot \ln K_{p,298,15}$$

$$-781006 = -8,314 \cdot 298,15 \cdot \ln K_{p,298,15}$$

$$\ln K_{p,298,15} = 315,0718$$

Hodnotu $\ln K_{p,298,15} = 315,0718$ dosadíme do získané závislosti $\ln K_{p,T} = f(T)$.

$$\ln K_{p,T} = -1,564 \ln T + 1,134 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,414 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} + 99979,94 \cdot T^{-1} + I_K$$

$$315,0718 = -1,564 \cdot \ln 298,15 + 1,134 \cdot 10^{-3} \cdot 298,15 - 0,414 \cdot 10^5 \cdot 298,15^{-2} + 99979,94 \cdot 298,15^{-1} + I_K$$

$$I_K = -11,224$$

$$\ln K_{p,T} = -1,564 \cdot \ln T + 1,134 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,414 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} + 99979,94 \cdot T^{-1} - 11,224$$

2. Rovnice reakční izobary získaná integrací určitým integrálem podle (6.24).

$$\ln K_{p,T} = \ln K_{p,298,15} + \int_{298,15}^T \frac{\Delta_r H_T^0}{R \cdot T^2} dT$$

Provedeme dosazení do uvedeného vztahu – hodnoty $\ln K_{p,298,15} = 315,0718$ a $\Delta_r H_T^\circ = f(T)$ jsou k dispozici v rámci předchozího postupu **1**.

$$\ln K_{p,T} = 315,0718 + \int_{298,15}^T \frac{-13 \cdot T + 9,43 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 6,89 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} - 831233,2}{R \cdot T^2} dT$$

$$\ln K_{p,T} = 315,0718 + \frac{1}{8,314} \left[-13 \cdot \ln T + 9,43 \cdot 10^{-3} \cdot T - 3,445 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} + 831233,2 \cdot T^{-1} \right]_{298,15}^T$$

$$\ln K_{p,T} = -1,564 \cdot \ln T + 1,134 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,414 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} + 99979,94 \cdot T^{-1} - 11,224$$

\Rightarrow **závislost rovnovážné konstanty na teplotě ve tvaru $\ln K_{p,T} = f(T)$ získaná integrací neurčitým integrálem a integrací určitým integrálem v mezích je stejná, výpočetní postupy jsou ekvivalentní.**

Tato teplotní závislost platí pro všechny teploty, pro které platí $\Delta_r C_{p,m}^\circ$ (viz zadání příkladu) \Rightarrow získaná závislost $\ln K_{p,T} = f(T)$ platí pro teploty $T \in \langle 298,15 - 1163K \rangle$.

Dosazením teploty $T = 800K$ do získaného vztahu $\ln K_{p,T} = f(T)$ můžeme určit hodnotu rovnovážné konstanty sledované reakce při teplotě 800 K.

$$\ln K_{p,800} = 99979,94 \cdot 800^{-1} - 1,564 \ln 800 + 1,134 \cdot 10^{-3} \cdot 800 - 0,414 \cdot 100000 \cdot 800^{-2} - 11,224$$

$K_{p,800} = 1,686 \cdot 10^{45} \Rightarrow$ **mimořádně vysoká hodnota rovnovážné konstanty K_p při teplotě 800 K svědčí o prakticky úplném průběhu reakce oxidace sulfidu olovnatého.**

Rovnovážnou konstantu K_p při teplotě 800 K lze vypočítat také pomocí rovnice (6.24) integrací v mezích 298,15 – 800 K.

$$\ln K_{p,800} = \ln K_{p,298,15} + \int_{298,15}^{800} \frac{\Delta_r H_T^\circ}{R \cdot T^2} dT$$

ad b) závislost rovnovážné konstanty na teplotě ve tvaru $\ln K_{p,T} = f(T)$ podle reakční izotermy získáme dosazením do vztahu $\Delta_r G_T^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K_{p,T}$ - viz rovnici (6.27).

$$\ln K_{p,T} = -\frac{\Delta_r G_T^\circ}{R \cdot T}$$

Funkční závislost $\Delta_r G_T^\circ = f(T)$ vyjádříme pomocí definiční rovnice (5.7) pro změnu reakční Gibbsovy energie $\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H_T^\circ - T \cdot \Delta_r S_T^\circ$.

Pro teplotní závislost standardní reakční entalpie $\Delta_r H_T^\circ = f(T)$ platí – viz řešení **ad a)** tohoto příkladu.

$$\Delta_r H_T^\circ = -13T + 9,43 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 6,89 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} - 831233,2 \text{ [J mol}^{-1}\text{]}$$

Teplotní závislost standardní reakční entropie vyjádříme podle (4.11).

$$\Delta_r S_T^\circ = \Delta_r S_{298,15}^\circ + \int_{298,15}^T \frac{\Delta_r C_{p,m}^\circ}{T} dT$$

$$\Delta_r S_T^\circ = -170,9 + \int_{298,15}^T \frac{-13 + 18,86 \cdot 10^{-3} \cdot T - 6,89 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}}{T} dT$$

$$\Delta S_T^\circ = -170,9 + \left[-13 \cdot \ln T + 18,86 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,5 \cdot 6,89 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \right]_{298,15}^T$$

$$\Delta S_T^\circ = -13 \cdot \ln T + 18,86 \cdot 10^{-3} \cdot T + 3,445 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} - 106,33 \text{ [J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\text{]}$$

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T \cdot \Delta S_T^\circ = -13 \cdot T + 9,43 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 6,89 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} - 831233,2 - T \cdot (-13 \cdot \ln T + 18,86 \cdot 10^{-3} \cdot T + 3,445 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} - 106,33)$$

$$\Delta G_T^\circ = 13 \cdot T \cdot \ln T - 9,43 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 3,445 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} + 93,33 \cdot T - 831233,2 \text{ [J mol}^{-1}\text{]}$$

Získanou teplotní závislost pro standardní reakční Gibbsovou energii $\Delta_r G_T^\circ = f(T)$ dosadíme do (6.27).

$$\ln K_{p,T} = -\frac{\Delta_r G_T^\circ}{RT}$$

$$\ln K_{p,T} = -\frac{(13 \cdot T \cdot \ln T - 9,43 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 3,445 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} + 93,33 \cdot T - 831233,2)}{R \cdot T}$$

$$\ln K_{p,T} = -1,564 \cdot \ln T + 1,134 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,414 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} - 11,226 \cdot T + 99979,94 \cdot T^{-1} \Rightarrow$$

uvedeným postupem jsme získali stejnou závislost rovnovážné konstanty na teplotě ve tvaru $\ln K_{p,T} = f(T)$ jako využitím integrovaných tvarů rovnice reakční izobary – viz řešení **ad a)** tohoto příkladu.

7. Rovnovážná konstanta pro chemickou reakci je při teplotě $T = 1000 \text{ K}$ rovna $K_{p,1000} = 1,862$. Určete hodnotu rovnovážné konstanty při teplotě $T = 1200 \text{ K}$, je-li dána hodnota střední reakční entalpie $\Delta H_{T,\text{sř.}}^\circ = 169663 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, která v uvedeném teplotním intervalu nezávisí na teplotě.

Řešení:

Hodnotu rovnovážné konstanty K_p při teplotě 1200 K získáme dosazením do rovnice (6.26).

$$\ln \frac{K_{p,T_2}}{K_{p,T_1}} = -\frac{\Delta H_{T,\text{sř.}}^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln \frac{K_{p,1200}}{1,862} = -\frac{169663}{8,314} \left(\frac{1}{1200} - \frac{1}{1000} \right)$$

$$\ln K_{p,1200} = \ln 1,862 - \frac{169663}{8,314} \left(\frac{1}{1200} - \frac{1}{1000} \right)$$

$K_{p,1200} = 55,857 \Rightarrow$ uvedeným postupem získáme hodnotu K_p za předpokladu, že v teplotním rozmezí 1000 – 1200 K standardní reakční entalpie nevykazuje závislost na teplotě.

8. Rovnovážná konstanta K_p pro určitou reakci v závislosti na teplotě je dána vztahem:

$$\log K_p = -\frac{1675,7}{T} + 2,33 \cdot \log T - 2,06 \cdot 10^{-4} \cdot T + 8,4 \cdot 10^{-8} \cdot T^2 - 2,3929.$$

Vyjádřete standardní reakční entalpii této reakce jako funkci teploty a určete její hodnotu při teplotě 400 K.

Řešení:

Hledanou závislost určíme pomocí diferenciálního vztahu reakční izobary (viz rovnici 6.22).

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta_r H_T^\circ}{RT^2}$$

Funkční závislost $\log K_p = f(T)$ uvedenou v zadání příkladu převedeme na $\ln K_p = f(T)$. Při převodu využijeme souvislost mezi přirozeným a dekadickým logaritmem: $\ln K_p = \ln 10 \cdot \log K_p$

Pro závislost $\ln K_p = f(T)$ platí:

$$\ln K_p = \ln 10 \cdot \log K_p$$

$$\ln K_p = \ln 10 \cdot \left(-\frac{1675,7}{T} + 2,33 \cdot \log T - 2,06 \cdot 10^{-4} \cdot T + 8,4 \cdot 10^{-8} \cdot T^2 - 2,3929 \right)$$

$$\ln K_p = -\frac{3858,4}{T} + 2,33 \cdot \ln T - 4,743 \cdot 10^{-4} \cdot T + 19,342 \cdot 10^{-8} \cdot T^2 - 5,5099$$

Provedeme derivaci získané závislosti $\ln K_p = f(T)$.

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{3858,4}{T^2} + \frac{2,33}{T} - 4,74 \cdot 10^{-4} + 2 \cdot 19,3 \cdot 10^{-8} \cdot T$$

$$\Delta_r H_T^\circ = RT^2 \cdot \frac{d \ln K_p}{dT}$$

$$\Delta_r H_T^\circ = 8,314 \cdot T^2 \cdot \left(\frac{3858,4}{T^2} + \frac{2,33}{T} - 4,74 \cdot 10^{-4} + 2 \cdot 19,3 \cdot 10^{-8} \cdot T \right)$$

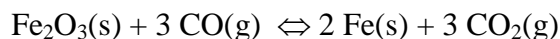
$\Delta_r H_T^\circ = 32078,7 + 19,37 \cdot T - 39,41 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 + 320,92 \cdot 10^{-8} \cdot T^3$ [J mol⁻¹] \Rightarrow ze známé závislosti rovnovážné konstanty na teplotě jsme získali závislost reakční entalpie na teplotě. Dosazením teploty 400 K do uvedené závislosti obdržíme standardní reakční entalpii při teplotě 400 K.

$$\Delta_r H_{400}^\circ = 32078,7 + 19,37 \cdot 400 - 39,41 \cdot 10^{-4} \cdot 400^2 + 320,92 \cdot 10^{-8} \cdot 400^3$$

$$\Delta_r H_{400}^\circ = 39401,5 \text{ J mol}^{-1}$$

PŘÍKLADY K ŘEŠENÍ

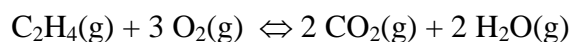
1. Pro nepřímou redukci oxidu železitého podle rovnice



probíhající při teplotě $T = 1000 \text{ K}$, byl analyzátozem za atmosférického tlaku naměřen objem $V_{\text{CO}} = 20 \text{ cm}^3$ a $V_{\text{CO}_2} = 80 \text{ cm}^3$ z celkového objemu plynné směsi 100 cm^3 . Vypočítejte rovnovážnou konstantu K_p při teplotě 1000 K . Předpokládejte ideální chování obou plynů.

$$[K_p = 64]$$

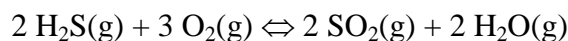
2. Při teplotě $T = 800 \text{ K}$ probíhá reakce



a rovnovážná směs obsahuje $5 \text{ mol } \% \text{ CO}_2$ při celkovém tlaku $p = 202650 \text{ Pa}$. Vypočítejte rovnovážnou konstantu K_p při teplotě 800 K . Rovnovážná plynná směs se chová jako ideální plynná směs.

$$[K_p = 9,03 \cdot 10^{-5}]$$

3. Pro reakci



probíhající při teplotě $T = 500 \text{ K}$ je rovnovážná konstanta $K_c = 1,35 \cdot 10^{-2}$ a rovnovážné molární koncentrace složek jsou: $c_{r(\text{H}_2\text{S})} = 0,5$; $c_{r(\text{SO}_2)} = 0,8$ a $c_{r(\text{H}_2\text{O})} = 1,2$. Vypočítejte rovnovážnou molární koncentraci kyslíku $c_{r(\text{O}_2)}$ a rovnovážnou konstantu K_p .

$$[c_{r(\text{O}_2)} = 6,5 \quad K_p = 3,29 \cdot 10^{-4}]$$

4. Dehydrogenace ethanolu na octan ethylnatý probíhá podle rovnice.



Tato reakce byla studována v průtočném reaktoru za použití dusíku jako nosného plynu. V reaktoru byl udržován atmosférický tlak a teplota 400 K . V rovnovážné směsi byly zjištěny tyto hodnoty rovnovážných molárních koncentrací:

$$\text{ethanol: } 4,24 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$$

$$\text{vodík: } 7,94 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$$

$$\text{ethylacetát: } 3,97 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$$

Vypočítejte hodnotu rovnovážné konstanty K_c , K_x , K_p při dané teplotě, tlaku p^0 , za předpokladu ideálního chování plynných složek.

$$[K_p = K_x = 0,4569 \quad K_c = 0,01392]$$

5. Do uzavřené nádoby o objemu $5,0 \text{ dm}^3$ bylo umístěno $10,0 \text{ g}$ tuhého chloridu amonného a nádoba byla poté vyhřáta na teplotu 900 K . Chlorid amonný se rozkládá podle rovnice



Vypočítejte úbytek hmotnosti chloridu amonného po ustavení rovnováhy. Rovnovážná konstanta rozkladu má pro teplotu 900 K hodnotu $9,0 \cdot 10^{-3}$. $M(\text{NH}_4\text{Cl}) = 53,49 \text{ g mol}^{-1}$.
 $[\Delta m = -0,344\text{g}]$

6. Na základě Gibbsových slučovacíh energií látek při 298,15 K vypočítejte rovnovážnou konstantu K_p pro reakci



Látka	$(\Delta G_{298,15}^{\circ})_{\text{sl.}} [\text{kJ mol}^{-1}]$
$\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$	-162,51
$\text{HCHO}(\text{g})$	-109,91

$$[K_p = 6,02 \cdot 10^{-10}]$$

7. Vypočítejte rovnovážnou konstantu reakce $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) \Leftrightarrow \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$ při teplotě 298,15, je-li dáno:

Látka	$(\Delta H_{298,15}^{\circ})_{\text{sl.}} [\text{kJ mol}^{-1}]$	$\Delta S_{298,15}^{\circ} [\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$
$\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$	-314,55	94,86
$\text{NH}_3(\text{g})$	-45,69	192,60
$\text{HCl}(\text{g})$	-92,30	186,8

$$[K_{p(298,15)} = 8,5 \cdot 10^{-17}]$$

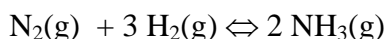
8. Při teplotě $T = 1000 \text{ K}$ je pro reakci



rovnovážná konstanta $K_p = 0,548$. Vypočítejte složení rovnovážné plynné směsi a parciální tlaky plynných složek, je-li celkový tlak $p = 202650 \text{ Pa}$.

$$[55 \text{ mol.} \% \text{ H}_2(\text{g}), 45 \text{ mol.} \% \text{ H}_2\text{S}(\text{g}), p(\text{H}_2) = 111,45 \text{ kPa}, p(\text{H}_2\text{S}) = 91,2 \text{ kPa}]$$

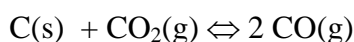
9. Syntéza amoniaku podle reakce



a byla sledována při teplotě 400°C . Bylo zjištěno, že rovnovážná plynná směs obsahuje 5 mol % NH_3 při celkovém tlaku $p = 1013,25 \text{ kPa}$. Vypočítejte hodnoty rovnovážných konstant K_p a K_c při dané teplotě.

$$[K_p = 2,893 \cdot 10^{-4}, K_c = 0,881]$$

10. Boudouardova reakce



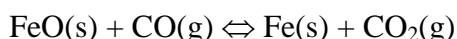
probíhá při teplotě $T = 1123 \text{ K}$. Rovnovážná plynná směs obsahuje 80 mol% CO při $T = 1123 \text{ K}$ a celkovém tlaku $p = 101325 \text{ Pa}$. Vypočítejte složení rovnovážné plynné směsi při dané teplotě, zvýší-li se celkový tlak 10 x.

$$[42,8 \text{ mol.} \% \text{ CO}, 57,2 \text{ mol.} \% \text{ CO}_2]$$

11. Pro reakci $2 A(g) = B(g) + C(s)$ byla určena hodnota standardní reakční Gibbsovy energie při teplotě 700 K $\Delta G_{700}^{\circ} = 4500 \text{ J mol}^{-1}$. Vypočtete rovnovážnou konstantu K_p , K_x , K_c při teplotě 700 K a tlaku 80000 Pa. Dále vypočtete složení rovnovážné plyné směsi při teplotě 700 K a tlaku 202650 Pa. Složení vyjádřete molárními a hmotnostními zlomky. $M_A = 35 \text{ g mol}^{-1}$ $M_B = 72,5 \text{ g mol}^{-1}$

$$[K_p = 0,4615, K_x = 0,3644, K_c = 26,507, x_A = 0,632, x_B = 0,368, w_A = 0,453, w_B = 0,547]$$

12. Vypočtete složení plyné směsi x_{CO} a x_{CO_2} , která je v rovnováze s oxidem železnatým při teplotě $T = 800 \text{ K}$ a celkovém tlaku $p = 101\,235 \text{ Pa}$.



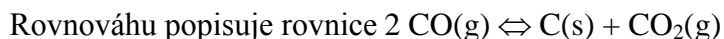
$$\text{Je dáno : } \Delta G_T^{\circ} = 5500 - 8 T \text{ [J mol}^{-1}\text{]}$$

$$[x_{CO} = 0,4662, x_{CO_2} = 0,5338, \text{ rovnovážná směs obsahuje } 46,62 \text{ mol.\% CO a } 53,38 \text{ mol.\% CO}_2]$$

13. Stanovte teplotu, při které může být v rovnováze za atmosférických podmínek ($p=101325\text{Pa}$) $C(s)$ s rovnovážnou plynou směsí CO , CO_2 , která obsahuje:

a) 70 % obj. CO + 30 % obj. CO_2

b) 10 % obj. CO + 90 % obj. CO_2



$$\text{a pro reakci platí } \Delta G_T^{\circ} = -172600 + 176,2 T \text{ [J mol}^{-1}\text{]}$$

$$[\text{a) } 1002,8 \text{ K } \text{ b) } 808 \text{ K}]$$

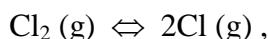
14. Vypočtete rovnovážnou konstantu K_p pro reakci



při teplotě 400 K, jestliže při uvedené teplotě a celkovém tlaku $p = 101325 \text{ Pa}$ byl stanoven rovnovážný stupeň disociace 2%.

$$[K_p = 4,123 \cdot 10^{-6}]$$

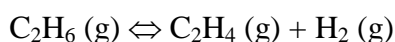
15. Vypočtete stupeň disociace (rovnovážný stupeň přeměny) pro chemickou reakci:



probíhající při teplotě 1000 K a tlaku 101325 Pa za předpokladu ideálního chování plyných látek, je-li rovnovážná konstanta $K_{p(1000)} = 2,45 \cdot 10^{-7}$.

$$[\alpha = 2,475 \cdot 10^{-4} \text{ (} 2,475 \cdot 10^{-2} \text{ \%)}]$$

16. Vypočítejte rovnovážnou konstantu $K_{p(1000)}$ pro reakci



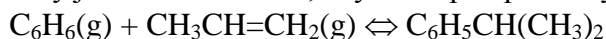
při teplotě 1000 K a $p = 101325 \text{ Pa}$, je-li stupeň přeměny za uvedených teplotních a tlakových podmínek roven $\alpha = 0,485$.

$$[K_{p(1000)} = 3,07 \cdot 10^{-1}]$$

17. Rovnovážná konstanta K_p disociace fosgenu na oxid uhelnatý a chlor má při teplotě 800 K hodnotu 0,912. Po ustavení rovnováhy byl tlak v reaktoru 551 kPa. Vypočítejte rovnovážný stupeň přeměny fosgenu, jestliže na počátku reakce soustava obsahovala pouze plynný fosgen a lze předpokládat ideální chování plynů.

[$\alpha = 0,38$]

18. Při reakci benzenu s propenem na isopropylbenzen při teplotě 700 K, atmosférickém tlaku a stechiometrickém složení vstupní směsi stupeň přeměny dosáhne hodnoty 0,23. Jaký je třeba zvolit tlak, aby se stupeň přeměny přidání teplotě ztrojnásobil?



[$p = 1,388 \text{ MPa}$]

19. Vypočítejte složení rovnovážné směsi při izomeraci hexanu za teploty 400K a atmosférického tlaku. Předpokládejte, že se všechny složky chovají jako ideální plyny a že na počátku obsahuje reakční směs pouze plynný hexan. Slučovací Gibbsovy energie jednotlivých izomerů hexanu při 400K mají tyto hodnoty:

hexan.....58,41 kJ/mol

2-methylpentan.....54,43 kJ/mol

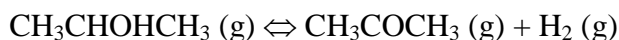
3-methylpentan.....57,45 kJ/mol

2,2-dimethylbutan.....52,13 kJ/mol

2,3-dimethylbutan.....56,90 kJ/mol

[23,93 mol.% hexanu, 9,65 mol.% 2-methylpentanu, 47,79 mol.% 3-methylpentanu, 11,39 mol.% 2,2-dimethylbutanu, 7,24 mol.% 2,3-dimethylbutanu]

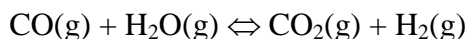
20. Aceton se vyrábí dehydrogenací 2-propanolu podle rovnice:



Při teplotě 500K má reakční entalpie hodnotu $56,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ a reakční entropie $120,66 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. Vypočítejte složení rovnovážné směsi (v mol%), jestliže se plyny chovají ideálně a reakce probíhá za tlaku 101,325 kPa.

[45,47 mol.% acetonu, 45,47 mol.% vodíku, 9,06 mol.% propanolu]

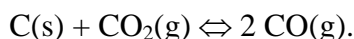
21. Rovnovážná konstanta pro reakci



má při teplotě $T = 1000 \text{ K}$ hodnotu $K_p = 1,39$. Za předpokladu ideálního chování vypočítejte rovnovážný stupeň přeměny, je-li celkový tlak plyné směsi $p = 101325 \text{ Pa}$.

[$\alpha = 0,541$]

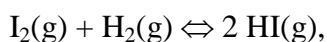
22. Při teplotě 800K probíhá Boudouardova reakce



Rovnovážná plynná směs obsahuje 40 mol. % CO při celkovém tlaku 101,325 kPa. Vypočítejte o kolik % se změní rovnovážný stupeň přeměny při teplotě 800 K, zvýší-li se celkový tlak na 202,650 kPa.

$$[\alpha (101\,325\text{ Pa}) = 0,25 \quad \alpha (202\,650\text{ Pa}) = 0,18 \quad \Delta\alpha = 0,07 = 7\%]$$

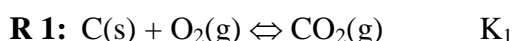
23. Vypočtete obsah $\text{I}_2(\text{g})$ v rovnovážné plyné směsi v mol.% pro reakci



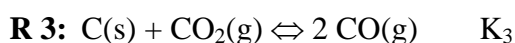
která probíhá při teplotě $T = 850\text{ K}$ a celkovém tlaku 101325 Pa , je-li hodnota rovnovážné konstanty K_p při dané teplotě rovna 324.

[5 mol.%]

24. Pomocí termodynamických rovnovážných konstant K_1 a K_2 uvedených reakcí

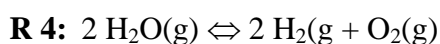


vyjádřete rovnovážnou termodynamickou konstantu K_3 pro reakci 3 při stejné teplotě

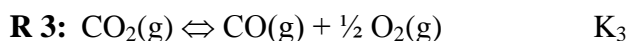
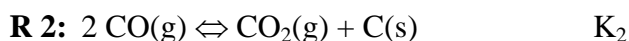


$$[K_3 = K_1 \cdot (K_2)^2]$$

25. Určete rovnovážnou termodynamickou konstantu K_4 při teplotě T pro reakci

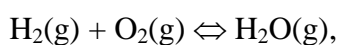


pomocí rovnovážných termodynamických konstant K_1 , K_2 , K_3 reakcí při stejné teplotě



$$[K_4 = K_1 \cdot K_2 \cdot (K_3)^2]$$

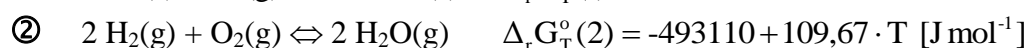
26. Vypočtete změnu Gibbsovy energie při teplotě $298,15\text{ K}$ $\Delta_r G_{298,15}$ pro reakci



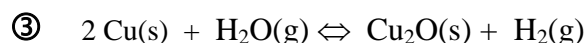
jsou-li počáteční parciální tlaky látek při teplotě $298,15\text{ K}$ rovny $p_{\text{H}_2} = p_{\text{O}_2} = 101325\text{ Pa}$ a tlak vodní páry při téže teplotě $p_{\text{H}_2\text{O}} = 3166\text{ Pa}$. Probíhá-li reakce za standardních podmínek je $K_{p(298,15)} = 3,759 \cdot 10^{41}$.

$$[\Delta_r G_{298,15} = -24765,25\text{ J mol}^{-1}]$$

27. Určete, zda je možné měděné plechy žíhat při teplotě 1273 K a celkovém tlaku 101325 Pa v atmosféře, která obsahuje 80 obj.% vodní páry a 20obj.% vodíku, aniž by došlo k oxidaci plechů. Plyná atmosféra vykazuje ideální chování. Jsou dány tyto termodynamické vlastnosti:



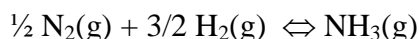
Pro oxidaci měděných plechů můžeme uvažovat reakci:



$$[K_{p(1273)} = 1,054 \cdot 10^{-4}, \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}}\right)_{\text{okolníatmosféra}} = 0,25, \quad K_{p(1273)} < \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}}\right)_{\text{okolníatmosféra}} \Rightarrow \Delta G_T > 0 \Rightarrow$$

měděné plechy se za daných podmínek nebudou oxidovat]

28. Vypočítejte rovnovážný parciální tlak $\text{NH}_3\text{(g)}$ při teplotě $T = 400 \text{ K}$ v rovnovážné plynné směsi reakce

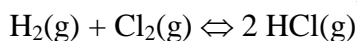


jsou-li počáteční parciální tlaky $p_{\text{H}_2\text{(g)}} = p_{\text{N}_2\text{(g)}} = 101,325 \text{ kPa}$ a pro danou reakci platí:

$$\Delta_r G_T^\circ = -49500 + 98,95 T \text{ [J} \cdot \text{mol}^{-1}\text{]}$$

$$[p_{\text{NH}_3} = 2000,7 \text{ kPa}]$$

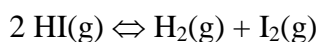
29. Standardní změna Gibbsovy energie při teplotě 25°C pro reakci



je rovna $\Delta G_{298,15}^\circ = -302,24 \text{ kJ mol}^{-1}$. Vypočítejte změnu Gibbsovy energie pro tutéž reakci, při které reaguje vodík pod tlakem $202,65 \text{ kPa}$, chlór pod tlakem $101,325 \text{ kPa}$ a chlorovodík pod tlakem $10,1325 \text{ kPa}$ a určete, zda se za daných podmínek bude plynná směs obohacovat chlorovodíkem.

$$[\Delta_r G_{298,15}^\circ = -315366,9 \text{ J mol}^{-1}]$$

30. Rovnovážná konstanta reakce



je dána vztahem:

$$\ln K_{p(T)} = 6197,7 T^{-1} + 0,998 \ln T - 9,04. \quad \text{Vypočítejte pro teplotu } 400\text{K:}$$

a) tepelné zabarvení reakce při teplotě 400 K $\Delta_r H_{400}^\circ$

b) hodnotu reakční Gibbsovy energie $\Delta_r G_{400}^\circ$

$$[\text{a) } \Delta_r H_{400}^\circ = -48208,7 \text{ J mol}^{-1} \quad \text{b) } \Delta_r G_{400}^\circ = -41349,6 \text{ J mol}^{-1}]$$

31. Rovnovážná konstanta K_p sledované chemické reakce závisí na teplotě vztahem:

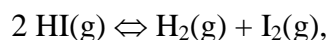
$$\log K_p = \frac{6366}{T} - 2,96 \cdot \log T + 7,67 \cdot 10^{-4} T - 1,764 \cdot 10^{-7} T^2 - 0,43$$

Vyjádřete reakční entalpii této reakce jako funkci teploty a dále určete reakční entalpii při teplotě 500K .

$$[\Delta H_T^\circ = -121869,1 - 24,61 \cdot T + 146,83 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 - 67,34 \cdot 10^{-7} \cdot T^3 \text{ [J mol}^{-1}\text{]}]$$

$$[\Delta H_{500}^\circ = -131345,1 \text{ J mol}^{-1}]$$

32. Najděte závislost rovnovážné konstanty na teplotě ve tvaru $\ln K_{p(T)} = f(T)$ podle reakční izobary a vypočítejte rovnovážnou konstantu K_p při teplotě 400 K pro reakci:



je-li dáno:

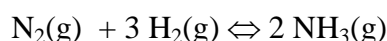
$$\Delta_r H_{298,15}^\circ = -49383 \text{ J mol}^{-1} \quad \Delta_r S_{298,15}^\circ = -21,8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta C_{p,m}^\circ = 8,3 - 7,8 \cdot 10^{-3} \cdot T + 2,0 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \text{ [J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\text{]}$$

$$[\ln K_{p(T)} = 6197,703 \cdot T^{-1} + 0,998 \cdot \ln T - 4,691 \cdot 10^{-4} \cdot T + 4,009 \cdot 10^{-8} \cdot T - 9,04]$$

$$[K_{p(400)} = 2,097 \cdot 10^5]$$

33. Při teplotě $t = 100^\circ\text{C}$ a celkovém tlaku 202650 Pa bylo analyzováno složení rovnovážné plynné směsi reakce



a bylo nalezeno:

$$x_{(\text{N}_2)} = 0,2 \quad x_{(\text{H}_2)} = 0,6 \quad x_{(\text{NH}_3)} = 0,2.$$

Dále bylo zjištěno, že při teplotě $t = 400^\circ\text{C}$ a tlaku 202650 Pa má rovnovážná plynná směs složení: $x_{(\text{N}_2)} = 0,1$; $x_{(\text{H}_2)} = 0,3$ a $x_{(\text{NH}_3)} = 0,6$.

Vypočítejte hodnotu reakční entalpie pro sledované teplotní rozmezí $\Delta H_{T,\text{stf.}}^\circ$ za předpokladu, že v daném teplotním intervalu je reakční entalpie konstantní. Dále vypočítejte $K_{p(500)}$.

$$[\Delta_r H_{\text{stf.}}^\circ = 34595,8 \text{ J mol}^{-1} \quad K_{p(500)} = 3,918]$$

34. Vypočítejte rovnovážnou konstantu chemické reakce při teplotě 700K, je-li rovnovážná konstanta reakce při teplotě 298K $K_{p(298)} = 832$ a hodnota reakční entalpie v uvažovaném teplotním rozmezí je konstantní a rovna $\Delta H_{T,\text{stf.}}^\circ = -39835,1 \text{ J mol}^{-1}$.

$$[K_{p(700)} = 0,081]$$

35. Při teplotě 1000°C je pro reakci $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ hodnota rovnovážné konstanty $K_{p(1273,15)} = 1,39$. Jak se změní její hodnota při snížení teploty o 100°C . Předpokládejte, že reakční entalpie reakce není v rozmezí teplot 298,15-1273,15K závislá na teplotě.

K dispozici máte následující standardní slučovací entalpie:

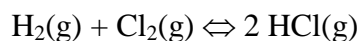
$$(\Delta H_{298}^\circ)_{\text{sl.}}(\text{CO})_{(\text{g})} = -110,53 \text{ kJ/mol}$$

$$(\Delta H_{298}^\circ)_{\text{sl.}}(\text{H}_2\text{O})_{(\text{g})} = -241,82 \text{ kJ/mol}$$

$$(\Delta H_{298}^\circ)_{\text{sl.}}(\text{CO}_2)_{(\text{g})} = -393,51 \text{ kJ/mol}$$

$$[K_p = 1,94]$$

36. Pro syntézu chlorovodíku podle reakce



byly stanoveny hodnoty rovnovážných konstant: $\ln K_{p(500)} = 46,75$ a $\ln K_{p(600)} = 39,41$.

Vypočtěte:

a) $\Delta H_{T,\text{stř.}}^{\circ}$ za předpokladu, že se v daném teplotním intervalu nemění a $\Delta C_{p,m}^{\circ} \approx 0$.

b) Vypočtené reakční teplo použijte pro výpočet $\ln K_{p(800)}$.

$$[\Delta H_{T,\text{stř.}}^{\circ} = -183074 \text{ J mol}^{-1} \quad \ln K_{p(800)} = 30,235]$$

37. Pro chemickou reakci byla v teplotním intervalu $140^{\circ}\text{C} - 260^{\circ}\text{C}$ stanovena lineární závislost mezi $\log K_{p(T)}$ a $1/T$ a tuto závislost popisuje rovnice ve tvaru:

$$\log K_{p(T)} = -20,81 + \frac{10560}{T}$$

Určete hodnotu střední reakční entalpie a střední reakční entropie, která jsou v sledovaném teplotním intervalu konstantní.

$$[\Delta H_{T,\text{stř.}}^{\circ} = -202157,4 \text{ J mol}^{-1} \quad \Delta S_{T,\text{stř.}}^{\circ} = -398,14 \text{ J mol}^{-1}]$$

VII. FÁZOVÉ ROVNOVÁHY

Fázové rovnováhy se ustavují v heterogenní soustavě, která obsahuje minimálně dvě fáze. Nejjednodušší příklad fázových rovnováh představuje soustava, tvořená jednou složkou a dvěma fázemi. Fázovou rovnováhu v této nejjednodušší soustavě popisuje Clapeyronova a Clausius-Clapeyronova rovnice.

a) Clapeyronova rovnice

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{m.f.p.}}{T \cdot \Delta V_m} \quad (7.1)$$

Tato rovnice je zcela obecná a lze ji použít pro všechny fázové rovnováhy v dané soustavě (fázové rovnováhy s-l, l-g, s-g, s_α-s_β).

Diferenciální tvar Clapeyronovy rovnice (7.1) můžeme integrovat určitým integrálem v mezích T₁–T₂ nebo neurčitým integrálem. Při této matematické úpravě obvykle předpokládáme:

$$\Delta H_{m.f.p.} = \text{konst.}, \quad \Delta V_m = \text{konst.}$$

Integrované tvary Clapeyronovy jsou dány rovnicemi (7.2) a (7.3).

$$p_2 - p_1 = \frac{\Delta H_{m.f.p.}}{\Delta V_m} \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} \quad [\text{Pa}] \quad (7.2)$$

$$p = \frac{\Delta H_{m.f.p.}}{\Delta V_m} \cdot \ln T + I \quad [\text{Pa}] \quad (7.3)$$

$\Delta H_{m.f.p.}$ molární entalpie fázové přeměny [J mol⁻¹]

ΔV_m změna molárního objemu při fázové přeměně – změna objemu jednoho molu čisté látky při uvažované fázové přeměně [m³ mol⁻¹]

Změna molárního objemu při fázové přeměně souvisí s hustotami látek v jednotlivých fázích – viz rovnice (7.4).

$$\Delta V_m = V_m^{(2)} - V_m^{(1)} = M \cdot \left(\frac{1}{\rho^{(2)}} - \frac{1}{\rho^{(1)}} \right) \quad (7.4)$$

$V_m^{(1)}, V_m^{(2)}$ molární objem látky ve fázi 1, ve fázi 2

b) Clausius – Clapeyronova rovnice

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{m.f.p.}}{R \cdot T^2} \quad (7.5)$$

Diferenciální tvar Clausius-Clapeyronovy rovnice (7.5) můžeme integrovat určitým integrálem v mezích T₁–T₂ nebo neurčitým integrálem. Za předpokladu nezávislosti $\Delta H_{m.f.p.}$ na teplotě a tlaku získáme integrované tvary Clausius-Clapeyronovy rovnice, které jsou dány rovnicemi (7.6) a (7.7).

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta H_{m.f.p.}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad [\text{Pa}] \quad (7.6)$$

$$\ln p = -\frac{\Delta H_{m.f.p.}}{R \cdot T} + I \quad [\text{Pa}] \quad (7.7)$$

Není-li teplotní závislost $\Delta H_{m.f.p.}$ zanedbatelná, musíme tuto skutečnost zohlednit při integraci a dostáváme složitější integrované tvary rovnic s více konstantami.

$$\ln p = \int \frac{\Delta H_{m.f.p.}}{R \cdot T^2} dT + I \quad (7.8)$$

Clausius-Clapeyronova rovnice nemá obecnou platnost, platí pouze fázové rovnováhy, kde jedna z fází je plynná (fázové rovnováhy s-g, l-g).

ŘEŠENÉ PŘÍKLADY

1. Normální teplota tání olova je rovna 600,40 K. Molární objem tuhého olova je 18,73 cm³ mol⁻¹ a roztaveného olova 19,41 cm³ mol⁻¹ při normální teplotě tání. Vypočtěte změnu teploty tání, vzroste-li tlak 10 krát. $\Delta H_{\text{spec.,tání}} = 24,726 \text{ J g}^{-1}$ $M_{\text{Pb}} = 207,19 \text{ g mol}^{-1}$

Řešení:

Jedná se o fázovou rovnováhu s-l, proto pro řešení zadaného úkolu použijeme Clapeyronovou rovnici (7.2), do které dosadíme hodnoty známých veličin.

$$p_2 - p_1 = \frac{\Delta H_{m.f.p.}}{\Delta V_m} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$p_1 = 101325 \text{ Pa} \quad T_1 = 600,40 \text{ K} \quad p_2 = 10 \cdot 101325 = 1013250 \text{ Pa} \quad T_2 = ?$$

Molární entalpii tání vypočteme pomocí zadané specifické entalpie tání.

$$\Delta H_{m,tání} = \Delta H_{\text{spec.,tání}} \cdot M = 24,726 \cdot 207,19 = 5123 \text{ J mol}^{-1}$$

Změnu molárního objemu při tání olova vypočteme podle (7.4).

$$\Delta V_m = V_m^{(l)} - V_m^{(s)} = 19,41 - 18,73 = 0,68 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} = 6,8 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$1013250 - 101325 = \frac{5123}{6,8 \cdot 10^{-7}} \cdot \ln \left(\frac{T_2}{600,4} \right)$$

$$\ln T_2 = \frac{6,8 \cdot 10^{-7}}{5123} \cdot (1013250 - 101325) + \ln 600,4$$

$T_2 = 600,47 \text{ K} \Rightarrow$ **při několikanásobné změně tlaku teplota tání olova vzroste pouze o 0,07 K. Pro většinu látek teplota tání s rostoucím tlakem roste.**

2. Hustota tuhého bismutu při teplotě tání bismutu je rovna 9,673 g cm⁻³ a hustota kapalného bismutu při téže teplotě je rovna 10,00 g cm⁻³. Molární entalpie tání bismutu

je rovna 10890 J mol^{-1} , normální teplota tání bismutu je rovna $544,300 \text{ K}$. Vypočtete teplotu tání bismutu při pětinasobném tlaku. $M_{\text{Bi}} = 208,98 \text{ g mol}^{-1}$

Řešení:

Jedná se o fázovou rovnováhu s-l, proto pro řešení zadaného úkolu použijeme Clapeyronovou rovnici (7.2), do které dosadíme hodnoty známých veličin.

$$p_2 - p_1 = \frac{\Delta H_{\text{m.i.f.p.}}}{\Delta V_{\text{m}}} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$p_1 = 101325 \text{ Pa} \quad T_1 = 544,300 \text{ K} \quad p_2 = 5 \cdot 101325 = 506625 \text{ Pa} \quad T_2 = ?$$

Vypočteme změnu molárního objemu při tání bismutu podle (7.4).

$$\Delta V_{\text{m}} = V_{\text{m}}^{(l)} - V_{\text{m}}^{(s)} = M \cdot \left(\frac{1}{\rho^{(l)}} - \frac{1}{\rho^{(s)}} \right) = 208,98 \cdot \left(\frac{1}{10} - \frac{1}{9,673} \right) = -0,7065 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta V_{\text{m}} = -7,065 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$506625 - 101325 = \frac{10890}{-7,065 \cdot 10^{-7}} \cdot \ln \left(\frac{T_2}{544,3} \right)$$

$$\ln T_2 = - \frac{7,065 \cdot 10^{-7}}{10890} (506625 - 101325) + \ln 544,3$$

$T_2 = 544,286 \text{ K} \Rightarrow$ **při několikanásobném zvýšení tlaku teplota tání bismutu poklesne pouze o 0,014 K. Pouze pro některé látky teplota tání s rostoucím tlakem klesá.**

3. Tlak nasycených par nad kapalnou látkou má při teplotách 0°C a 13°C hodnoty 17200 Pa a 29860 Pa . Vypočtete:

a) molární výparnou entalpii $\Delta H_{\text{m.výp.}}$ této látky

b) závislost tlaku nasycených par na teplotě ve tvaru $\ln p = \frac{A}{T} + C$

c) normální teplotu varu této látky

Řešení:

ad a) Jedná se o fázovou rovnováhu l-g, teoreticky lze uplatnit jak Clapeyronovou tak Clausius-Clapeyronovou rovnici. Vzhledem k zadání příkladu lze uplatnit pouze Clausius-Clapeyronovou rovnici (7.6) (nejsou uvedeny nijaké charakteristiky ohledně molárního objemu kapalně a plynné fáze), do které dosadíme hodnoty známých veličin.

$$p_2 - p_1 = \frac{\Delta H_{\text{m.výp.}}}{\Delta V_{\text{m}}} \cdot \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$T_1 = 273,15 \text{ K} \quad p_1 = 17200 \text{ Pa} \quad T_2 = 286,15 \text{ K} \quad p_2 = 29860 \text{ Pa}$$

$$\ln \frac{29860}{17200} = - \frac{\Delta H_{\text{m.výp.}}}{8,314} \cdot \left(\frac{1}{286,15} - \frac{1}{273,15} \right)$$

$$\Delta H_{m,výp} = -\frac{8,314}{286,15^{-1} - 273,15^{-1}} \cdot \ln \frac{29860}{17200}$$

$$\underline{\Delta H_{m,výp} = 27573,6 \text{ J mol}^{-1}}$$

ad b) Řešení provedeme dosazením známých hodnot teploty a tlaku par do hledané závislosti.

$$T_1 = 273,15 \text{ K} \quad p_1 = 17200 \text{ Pa} \quad T_2 = 286,15 \text{ K} \quad p_2 = 29860 \text{ Pa}$$

$$\ln p_1 = \frac{A}{T_1} + C \quad \ln p_2 = \frac{A}{T_2} + C$$

$$\ln 29860 = \frac{A}{286,15} + C \quad \ln 17200 = \frac{A}{273,15} + C$$

Řešením těchto rovnic získáme hodnoty konstant A a C.

$$A = -3316,5 \Rightarrow C = 21,89 \Rightarrow \ln p = -\frac{3316,5}{T} + 21,89 \Rightarrow \text{získali jsme závislost tlaku nasycených par látky A na teplotě, která platí v teplotním rozmezí 273,15-286,15 K.}$$

Tento úkol lze vyřešit také pomocí Clausius-Clapeyronovy rovnice (7.7)

$$\ln p = -\frac{\Delta H_{m,výp}}{R \cdot T} + I$$

$$\ln p = \frac{A}{T} + C$$

Porovnáním pravé strany obou vztahů dostáváme $-\frac{\Delta H_{m,výp}}{R} = A$.

Molární výparná entalpie je rovna $\Delta H_{m,výp} = 27573,6 \text{ J mol}^{-1}$ - viz řešení **ad a)** tohoto příkladu.

$$-\frac{27573,6}{8,314} = A \Rightarrow \underline{A = -3316,5}$$

$$\ln 29860 = -\frac{3316,5}{286,15} + C \Rightarrow C = 21,89 \Rightarrow \ln p = -\frac{3316,5}{T} + 21,89 \Rightarrow \text{získali jsme stejnou závislost tlaku nasycených par látky A na teplotě, která platí v teplotním rozmezí 273,15 – 286,15 K.}$$

ad c) Normální teplota varu je teplota varu při normálním tlaku. Její hodnotu získáme jednak

aplikací závislosti $\ln p = \frac{A}{T_{NTV}} + C$ (viz řešení **ad b)**), jednak dosazením do Clausius-

Clapeyronovy rovnice (7.6).

Dosazení normálního tlaku do závislosti tlaku nasycených par látky A na teplotě:

$$\ln p = \frac{A}{T} + C = -\frac{3316,5}{T} + 21,89.$$

$$\ln 101325 = -\frac{3316,5}{T_{\text{NTV}}} + 21,89 \Rightarrow T_{\text{NTV}} = 320 \text{ K}$$

Dosazení do Clausius-Clapeyronovy rovnice:

$$\ln \frac{101325}{29860} = -\frac{27573,6}{8,314} \cdot \left(\frac{1}{T_{\text{NTV}}} - \frac{1}{286,15} \right)$$

$$\frac{1}{T_{\text{NTV}}} = \frac{8,314}{27573,6} \cdot \ln \frac{29860}{101325} + \frac{1}{286,15}$$

$T_{\text{NTV}} = 320 \text{ K} \Rightarrow$ **oba postupy poskytují stejnou hodnotu normální teploty varu látky A.**

4. Tlak nasycených par látky AB v závislosti na teplotě je dán těmito vztahy:

$$\text{pro tuhou látku AB(s)} \quad \log p = 11 - \frac{3200}{T}$$

$$\text{pro kapalnou látku AB(l)} \quad \log p = 8 - \frac{1900}{T}$$

Vypočtěte:

- molární sublimační entalpii $\Delta H_{\text{m,sub}}$ pro látku AB
- molární výparnou entalpii $\Delta H_{\text{m,výp}}$ pro látku AB
- molární entalpii tání $\Delta H_{\text{m,tání}}$ pro látku AB
- teplotu a tlak trojného bodu pro látku AB

Řešení:

ad a) Podle Clausius-Clapeyronovy rovnice (7.7) pro fázovou rovnováhu s-g platí:

$$\ln p = \frac{-\Delta H_{\text{m,subl.}}}{RT} + I$$

Provedeme jednoduchou matematickou úpravu Clausius-Clapeyronovy rovnice – převod **ln p** na **log p**. Vzniklou formu Clausius-Clapeyronovy porovnáme se závislostí tlaku par na teplotě pro tuhou látku AB uvedenou v zadání příkladu.

$$\log p = \frac{-\Delta H_{\text{m,subl.}}}{RT \cdot \ln 10} + \frac{I}{\ln 10} \quad \log p = -\frac{3200}{T} + 11$$

$$\Rightarrow \frac{-\Delta H_{\text{m,subl.}}}{R \cdot \ln 10} = -3200 \Rightarrow \underline{\underline{\Delta H_{\text{m,sub}} = 3200 \cdot 8,314 \cdot \ln 10 = 61260 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}}}$$

ad b) Podle Clausius-Clapeyronovy rovnice (7.7) pro fázovou rovnováhu l-g platí:

$$\ln p = \frac{-\Delta H_{\text{m,výp.}}}{RT} + I$$

Provedeme jednoduchou matematickou úpravu Clausius-Clapeyronovy rovnice – převod **ln p** na **log p**. Vzniklou formu Clausius-Clapeyronovy porovnáme se závislostí tlaku par na teplotě pro kapalnou látku AB uvedenou v zadání příkladu.

$$\log p = \frac{-\Delta H_{m, \text{vyp.}}}{RT \cdot \ln 10} + \frac{I}{\ln 10} \quad \log p = -\frac{1900}{T} + 8$$

$$\Rightarrow \frac{-\Delta H_{m, \text{vyp.}}}{R \cdot \ln 10} = -1900 \Rightarrow \underline{\underline{\Delta H_{m, \text{vyp.}} = 1900 \cdot 8,314 \cdot \ln 10 = 36373 \text{ J mol}^{-1}}}$$

ad c) pro vzájemný vztah molárních entalpií fázových přeměn platí:

$$\Delta H_{m, \text{sub.}} = \Delta H_{m, \text{tání}} + \Delta H_{m, \text{vyp.}}$$

Tento vztah platí přesně jen tehdy, existují-li všechny tři fáze za stejných podmínek (p,T), což je splněno pouze v trojném bodě.

$$\underline{\underline{\Delta H_{m, \text{tání}} = 61260 - 36373 = 24887 \text{ J mol}^{-1}}}$$

ad d) v trojném bodě koexistují všechny tři fáze, a proto tlaky par nad tuhou a kapalnou látkou se sobě rovnají. V zadání příkladu je uvedena závislost tlaku par na teplotě jak tuhou, tak pro kapalnou látku. Tyto empirické závislosti využijeme při řešení.

$T_{\text{tr.}}$ – teplota trojného bodu

$$\underline{\underline{\log p \text{ pro AB(s)} = \log p \text{ pro AB(l)}}}$$

$$11 - \frac{3200}{T_{\text{tr.}}} = 8 - \frac{1900}{T_{\text{tr.}}}$$

$$T_{\text{tr.}} = 433,3\text{K}$$

$p_{\text{tr.}}$ – tlak v trojném bodě

$$\log p_{\text{tr.}} = 11 - \frac{3200}{T_{\text{tr.}}} = 8 - \frac{1900}{T_{\text{tr.}}} = 11 - \frac{3200}{433,3}$$

$$\underline{\underline{p_{\text{tr.}} = 4119 \text{ Pa}}}$$

5. Tlak nasycených par nad kapalným rozpouštědlem v závislosti na teplotě je dán vztahem

$$\log p = -\frac{4850}{T} - 15 \cdot \log T + 51$$

Vypočtete:

a) závislost molární výparné entalpie na teplotě

b) molární výparnou entalpii při teplotě 60°C

Řešení:

ad a) Jedná se o fázovou rovnováhu l-g. Závislost uvedená v zadání příkladu vznikla integrací Clausius-Clapeyronovy rovnice podle (7.8). Znamou funkční závislost $\log p = f(T)$ převedeme na tvar $\ln p = f(T)$, zderivujeme podle teploty a porovnáme s diferenciálním tvarem Clausius-Clapeyronovy rovnice (7.5).

$$\ln p = \ln 10 \cdot \left(-\frac{4850}{T} - 15 \cdot \log T + 51\right) = -\frac{11167,5}{T} - 15 \cdot \ln T + 117,4$$

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{11167,5}{T^2} - \frac{15}{T} = \frac{\Delta H_{m, \text{vyp.}}}{R \cdot T^2}$$

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{m,f.p.}}{R \cdot T^2} \Rightarrow \Delta H_{m,f.p.} = R \cdot T^2 \cdot \frac{d \ln p}{dT}$$

$$\Delta H_{m,výp} = R \cdot T^2 \cdot \left(\frac{11167,5}{T^2} - \frac{15}{T} \right)$$

$\Delta H_{m,výp} = 92846,6 - 124,71 \cdot T$ [J mol⁻¹] \Rightarrow **závislost tlaku nasycených par kapalné látky na teplotě ve tvaru $\log p = f(T)$ poskytuje informaci ohledně závislosti molární výparné entalpie látky na teplotě.**

ad b) molární výparnou entalpii při teplotě 60°C získáme dosazením do získané závislosti

$$\Delta H_{m,výp} = f(T) - \text{viz řešení ad a).}$$

$$\Delta H_{m,výp} = 92846,6 - 124,71 \cdot 333,15 = 51299,5 \text{ J mol}^{-1}$$

PŘÍKLADY K ŘEŠENÍ

1. Při tlaku 101 kPa je teplota tání cínu 505 K, specifické teplo tání cínu $\Delta H_{\text{spec.,tání}}^{\text{Sn}} = 59,36 \cdot 10^3 \text{ J kg}^{-1}$. Vypočítejte teplotu tání cínu při zvýšení tlaku na 101,3 MPa, je-li hustota tuhého cínu $\rho_{\text{Sn(s)}} = 7180 \text{ kg m}^{-3}$ a hustota $\rho_{\text{Sn(l)}} = 6990 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Při výpočtu předpokládejte, že $\Delta H_{\text{spec.tání}}^{\text{Sn}} = \text{konst.}$
 $M_{\text{Sn}} = 118,7 \text{ g mol}^{-1}$
 [508,27 K]
2. Fázovou přeměnu krystalické modifikace jistého prvku doprovází $\Delta H_{m, \text{kryst.mod.}}^{\circ} = 337,4 \text{ J mol}^{-1}$ a objemová změna $\Delta V = 1,26 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Normální teplota fázové přeměny je 95,6°C. Vypočítejte tlak v [kPa], kterému odpovídá teplota krystalografické přeměny 100°C.
 Při výpočtu předpokládejte, že $\Delta H_{m, \text{kryst.mod.}}^{\circ} = \text{konst.}$ a $\Delta V = \text{konst.}$. $M_{\text{prvek}} = 32,65 \text{ g mol}^{-1}$
 [9829,553 kPa]
3. Normální teplota tání difenylaminu je 54°C. Při dvojnásobném tlaku se zvýší teplota tání o 0,027°C. Tento pochod je doprovázen změnou objemu $\Delta V = 95,8 \text{ cm}^3 \text{ kg}^{-1}$. Vypočítejte molární entalpii tání této látky.
 Molární hmotnost difenylaminu je 169 g mol^{-1} .
 Při výpočtu předpokládejte, že $\Delta H_{m, \text{tání}}^{\circ} = \text{konst.}$ a $\Delta V = \text{konst.}$.
 [19877,6 J mol⁻¹]
4. Normální teplota tání naftalenu je 80,4 °C. Změna objemu při tání je $18,68 \text{ ml mol}^{-1}$, $\Delta H_{m, \text{tání}}^{\circ} = 19198 \text{ J mol}^{-1}$. Vypočítejte teplotu tání naftalenu při zvýšení tlaku o 500bar.
 Při výpočtu předpokládejte, že $\Delta H_{m, \text{tání}}^{\circ} = \text{konst.}$ a $\Delta V = \text{konst.}$.
 [T₂ = 371,18 K]

5. Normální teplota modifikační přeměny dusičnanu amonného je rovna $125,5^{\circ}\text{C}$. Při tlaku 101325 kPa je teplota této modifikační přeměny rovna 135°C . Modifikace stálá při vyšší teplotě má objem o $0,0126\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ větší než modifikace stálá při nižší teplotě. Vypočtěte molární entalpii modifikační přeměny. $M_{\text{NH}_4\text{NO}_3} = 80,04\text{ g mol}^{-1}$

$$\Delta H_{\text{m, mod. př.}}^{\text{NH}_4\text{NO}_3} = 4334,6\text{ J mol}^{-1}$$

6. Závislost teploty tání ($^{\circ}\text{C}$) cínu na tlaku (atm) je dána vztahem $t = 231,8 + 0,0033(p - 1)$. Najděte hustotu cínu při normální teplotě tání. Specifická entalpie tání cínu je $58,785\text{ J g}^{-1}$, hustota kapalného cínu při normální teplotě tání je $6,988\text{ g cm}^{-3}$.

Při výpočtu předpokládejte, že $\Delta H_{\text{m, tání}}^{\circ} = \text{konst.}$ a $\Delta V = \text{konst.}$

[hustota tuhého cínu při teplotě tání $\rho_s = 7,178\text{ g cm}^{-3}$]

7. Normální teplota tuhnutí benzenu je rovna $5,5^{\circ}\text{C}$, hustota benzenu se při tom zvětší z $0,879$ na $0,891\text{ g cm}^{-3}$. Je-li molární entalpie tání benzenu $10,59\text{ kJ mol}^{-1}$, vypočtěte teplotu tuhnutí při tlaku 1000 atm . Při výpočtu předpokládejte, že $\Delta H_{\text{m, tání}}^{\circ} = \text{konst.}$ a

$$\Delta V_{\text{m}} = \text{konst.} \quad M_{\text{benzen}} = 78,11\text{ g mol}^{-1}$$

[$T = 281,86\text{ K}$]

8. Při normální teplotě tání křemíku je molární objem roztaveného křemíku $11,12\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}$ a tuhého křemíku $12,29\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}$. Při zvýšení tlaku o 10^8 Pa klesla teplota tání o $4,24\text{ K}$. Při výpočtu předpokládejte, že $\Delta H_{\text{m, tání}}^{\circ} = \text{konst.}$ a $\Delta V_{\text{m}} = \text{konst.}$

Normální teplota tání křemíku je rovna 1700 K . Vypočtěte molární entropii tání křemíku.

$$[\Delta S_{\text{m, tání}}^{\circ} = 27,56\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}]$$

9. Vypočtěte molární výparnou entalpii ethanolu při teplotě 20°C . Tlak nasycených par ethanolu při teplotě $19,5^{\circ}\text{C}$ je $42,64\text{ torr}$, tlak nasycených par ethanolu při teplotě $20,5^{\circ}\text{C}$ je $44,96\text{ torr}$. Při teplotě 20°C je molární objem kapalného ethanolu $V_{(l)} = 0,058\text{ l mol}^{-1}$ a molární objem nasycených par ethanolu $V_{(g)} = 414,46\text{ l mol}^{-1}$. Při výpočtu předpokládejte, že $\Delta H_{\text{m, výp.}}^{\circ} = \text{konst.}$ a $\Delta V = \text{konst.}$

$$[\Delta H_{\text{m, výp.}}^{\circ} = 37574\text{ J mol}^{-1}]$$

10. Při teplotě 0°C je tlak nasycené páry ethyletheru 24664 Pa . Vypočtěte tlak nasycených par této látky při teplotě 33°C , je-li specifické výparné teplo v tomto teplotním rozmezí $387,02\text{ J g}^{-1}$. Dále vypočtěte závislost tlaku nasycených par této látky na teplotě ve tvaru

$\ln p = \frac{A}{T} + C$ (pro tlak p v Pa) a normální teplotu varu. Molární hmotnost ethyletheru je 74 g mol^{-1} .

$$[96034 \text{ Pa}, \quad \ln p = -\frac{3444,7}{T} + 22,72, \quad T_{\text{NTV}} = 307,73 \text{ K}]$$

11. Molární výparná entalpie vody je za atmosférických podmínek $\Delta H_{\text{m,výp.}}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) = 40404,9 \text{ J mol}^{-1}$. Vypočítejte změnu teploty varu vody, snížili-li se vnější tlak o 20 %. Při výpočtu předpokládejte, že $\Delta H_{\text{m,výp.}}^{\circ} = \text{konst.}$.
[teplota se snížila o 6,3 K]
12. Normální teplota varu n-butanolu je 118°C a molární výparné teplo při této teplotě je $\Delta H_{\text{m,výpamá}}^{\circ} = 44392,24 \text{ J mol}^{-1}$. Vypočítejte o kolik % musíme snížit vnější tlak, aby n-butanol vřel při 99°C . Při výpočtu předpokládejte, že $\Delta H_{\text{m,výp.}}^{\circ} = \text{konst.}$.
[o 49,8 %]
13. Určete, při kterém tlaku nastane u vody fázová rovnováha mezi kapalinou a párou (tj. tlak syté páry), je-li teplota 93°C . Molární výparná entalpie vody $\Delta H_{\text{m,výpamá}}^{\circ} = 40,66 \text{ kJ mol}^{-1}$. Při výpočtu předpokládejte, že $\Delta H_{\text{m,výp.}}^{\circ} = \text{konst.}$.
[p = 78 867,8 Pa]
14. Tlak nasycené páry dichlormethanu při $24,1^{\circ}\text{C}$ je 53,3 kPa. Molární výparná entalpie je $28,7 \text{ kJ mol}^{-1}$. Při které teplotě bude tlak nasycené páry 66,7 kPa?
Při výpočtu předpokládejte, že $\Delta H_{\text{m,výp.}}^{\circ} = \text{konst.}$.
[t = 29,95 °C]
15. Vypočítejte teplotu varu benzenu při tlaku 534 torr a závislost tlaku nasycených par této látky na teplotě ve tvaru $\ln p = \frac{A}{T} + C$ (pro tlak p v Pa). Molární výparná entalpie benzenu je rovna $\Delta H_{\text{m,výpamá}}^{\circ} = 7365,7 \text{ cal mol}^{-1}$, normální teplota varu benzenu $T_{\text{NTV}} = 353,35 \text{ K}$. Při výpočtu předpokládejte, že $\Delta H_{\text{m,výp.}}^{\circ} = \text{konst.}$.
[$T_{\text{var}} = 341,85 \text{ K}$, $\ln p = -\frac{3707}{T} + 22,02$]
16. Autokláv o objemu 1 dm^3 obsahující 0,1 mol n-hexanu byl zahřát na teplotu 150°C . Určete tlak uvnitř autoklávu. N-hexan má molární výparnou entalpii 28850 J mol^{-1} a normální teplotu varu $68,74^{\circ}\text{C}$. Při výpočtu předpokládejte, že $\Delta H_{\text{m,výp.}}^{\circ} = \text{konst.}$.
[Tlak v autoklávu je 351807 Pa]
17. Pro sterilizaci lékařských nástrojů se používají autoklávy, v nichž se požadovaných teplot dosahuje zvýšením tlaku. Jaký je tlak (v torrech) uvnitř autoklávu, víme-li, že v něm voda vře při 160°C ? Výparné teplo vody je 2256 kJ/kg .
[p = 4668 torr]

18. Tlak par určité látky je dán jako funkce teploty rovnicí:

$$\ln p [\text{Pa}] = -\frac{8041}{T} + 7,32 \cdot \ln T - 0,075 \cdot T + 51,3,$$

Určete výparnou entalpii této látky při normální teplotě varu, která je rovna 169,3 K.

$$[\Delta H_{m,\text{výparná}}^{\circ} = 59283,7 \text{ J mol}^{-1}]$$

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

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

Odvoďte, jak závisí molární výparná entalpie na teplotě, a tuto veličinu vypočítejte pro teplotu 50°C.

$$[\Delta H_{m,\text{výparná}} = 92833 - 122,22T \text{ [J mol}^{-1}] \quad \Delta H_{m,\text{výparná}}^{\circ} = 53337,6 \text{ J mol}^{-1} \text{ (při teplotě 50°C)}]$$

20. Závislost tlaku par na teplotě pro oxid siřičitý je dána vztahem:

a) pro tuhý SO₂ $\ln p = -\frac{35828,25}{T} + 190,09$ (pro tlak p v Pa)

b) pro kapalný SO₂ $\ln p = -\frac{27298,19}{T} + 146,57$ (pro tlak p v Pa)

Vypočítejte molární výparnou entalpii, molární sublimační entalpii a molární entalpii tání.

Dále vypočítejte teplotu a tlak v trojném bodě. Při výpočtu předpokládejte, že $\Delta H_{m,\text{f.p.}}^{\circ} = \text{konst.}$

$$[\Delta H_{m,\text{výp.}}^{\text{SO}_2} = 226957 \text{ J mol}^{-1}, \quad \Delta H_{m,\text{sub.}}^{\text{SO}_2} = 297876 \text{ J mol}^{-1}, \quad \Delta H_{m,\text{tání}}^{\text{SO}_2} = 70919 \text{ J mol}^{-1} \\ T_{\text{tr.}} = 196 \text{ K} \quad p_{\text{tr.}} = 1469,7 \text{ Pa}]$$

21. Tenze par kyanovodíku v závislosti na teplotě je dána vztahem:

a) pro rovnováhu s ↔ g $\log p = -\frac{1864,8}{T} + 11,464$ (pro tlak p v Pa.)

b) pro rovnováhu l ↔ g $\log p = -\frac{1453,06}{T} + 9,869$ (pro tlak p v Pa.)

Vypočítejte teplotu a tlak par kyanovodíku v trojném bodě. Při výpočtu předpokládejte, že $\Delta H_{m,\text{f.p.}}^{\circ} = \text{konst.}$

$$[T_{\text{tr.}} = 258,12 \text{ K} \quad p_{\text{tr.}} = 17356 \text{ Pa}]$$

22. Tenze par arsenu v závislosti na teplotě je dána vztahem:

c) pro rovnováhu $s \leftrightarrow g$ $\log p = -\frac{6947}{T} + 12,925$ (pro tlak p v Pa.)

d) pro rovnováhu $l \leftrightarrow g$ $\log p = -\frac{2460}{T} + 8,815$ (pro tlak p v Pa.)

Vypočítejte molární entalpii tání arsenu a dále teplotu a tlak par arsenu v trojném bodě.

Při výpočtu předpokládejte, že $\Delta H_{m.f.p.}^{\circ} = \text{konst.}$.

[$\Delta H_{m.tání}^{\text{As}} = 85897,7 \text{ J mol}^{-1}$ $T_{tr} = 1091,9 \text{ K}$ $p_{tr} = 3647,23 \text{ kPa}$]

VIII. POUŽITÁ A DOPORUČENÁ LITERATURA

- [1] Adamcová,Z., *Příklady a úlohy z fyzikální chemie*. Praha: SNTL-Nakladatelství technické literatury, 1989. 666 s.
- [2] Atkins,P.W., *Fyzikálna chémia*. Bratislava: STU, 1999.
- [3] Atkins,P.W., *Physical Chemistry*. Fourth Edition, Oxford: Oxford University Press, 1993. 995 s.
- [4] Bareš,J., *Příklady a úlohy z fyzikální chemie*. Praha: SNTL-Nakladatelství technické literatury, 1971. 499 s.
- [5] Černý,Č., Chuchvalec,P., *Fyzikální chemie II*. Praha: VŠCHT, 1994. 335s.
- [6] Fischer,O., *Fyzikální chemie*. Praha: Státní pedagogické nakladatelství, 1984. 333 s.
- [7] Kalousek,J., Dobrovský,L., *Základy fyzikální chemie*. Ostrava: ES VŠB, 2001. 158 s.
- [8] Kellö,V., Tkáč,A., *Fyzikálna chémia*. Bratislava:Alfa, 1977. 802 s.
- [9] Kopečný.M., Dobrovský,L., *Sbírka řešených příkladů z fyzikální chemie*. Ostrava: VŠB, 1991. 81 s.
- [10] Linzer,E., Dorušková,M., Kalousek,J., *Základy fyzikální chemie v příkladech*. Ostrava: VŠB, 1994. 192 s.
- [11] Lisý,M.J., Valko,L., *Příklady a úlohy z fyzikální chemie*. Bratislava: ALFA, 1979. 813s.
- [12] Malijevský,A., Novák,P., Labík,S., Malijvská,I., *Breviář z fyzikální chemie*. Praha: VŠCHT, 2001. 506 s., elektronická verze: <http://www.vscht.cz/fch/cz/pomucky/brevuvod.html>.
- [13] Mollin.J., *Fyzikální chemie I. Chemická termodynamika*. Olomouc: UP, 1989. 165 s.
- [14] Mollin.J., *Fyzikální chemie II*. Olomouc: UP, 1991. 196 s.
- [15] Moore,W.J., *Fyzikální chemie*. Praha: SNTL, 1979. 974 s.
- [16] Novák,J., Bartovská,L., *Úlohy z fyzikální chemie: bakalářský kurz*. Praha: VŠCHT, 2007. 44 s.
- [17] Novák Josef a kol., *Fyzikální chemie: bakalářský kurz*. VŠCHT Praha, 1. vydání, 2005, 216 s., elektronická verze: http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-80-7080-559-5/pages-img/
- [18] Novák,J., *Fyzikální chemie I*. Praha: VŠCHT, 1999. 229 s.
- [19] Novák.J., *Fyzikální chemie II*. Praha: VŠCHT, 2001. 319s.

IX. PŘÍLOHA

1. Seznam používaných symbolů

C_p°	izobarická tepelná kapacita systému při konstantním standardním tlaku p° [J K ⁻¹]
C_v	izochorická tepelná kapacita systému [J K ⁻¹]
$C_{p,m}^\circ$	izobarická molární tepelná kapacita látky při standardním tlaku p° [J K ⁻¹ mol ⁻¹] (její závislost na teplotě je tabelovaná empirickým vztahem $C_{p,m}^\circ = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + d \cdot T^{-2}$)
$C_{v,m}$	izochorická molární tepelná kapacita [J K ⁻¹ mol ⁻¹]
c_p°	specifická izobarická tepelná kapacita [J K ⁻¹ kg ⁻¹]
c_v	specifická izochorická tepelná kapacita [J K ⁻¹ kg ⁻¹]
$\Delta C_{p,m}^\circ$	změna izobarické molární tepelné kapacity při chemické reakci [J K ⁻¹ mol ⁻¹]
$\Delta H = n \cdot Q_p$	teplo spotřebované (uvolněné) při izobarické ohřevu (ochlazení) [J]
$\Delta U = n \cdot Q_v$	teplo spotřebované (uvolněné) při izochorickém ohřevu (ochlazení) [J]
$H_{m,T}^\circ$	standardní molární entalpie látky při teplotě T [J mol ⁻¹]
$\Delta H_{m,f.p.}^A$	standardní molární entalpie látky při fázové přeměně látky A (fázová přeměna - tání, tuhnutí, var kondenzace, modifikační přeměna $\alpha \rightarrow \beta$, aj.) [J mol ⁻¹]
$(\Delta H_{298,15}^\circ)_{sl.}$	standardní slučovací entalpie látky při 298,15 K [J mol ⁻¹]
$(\Delta H_{298,15}^\circ)_{sp.}$	standardní spalná entalpie látky při 298,15 K [J mol ⁻¹]
$\Delta_r H_{298,15}^\circ$	standardní reakční entalpie při teplotě 298,15 K [J mol ⁻¹]
$\Delta_r H_T^\circ = f(T)$	závislost standardní reakční entalpie na teplotě [J mol ⁻¹]
$S_T^\circ(A)$	standardní molární entropie látky A při teplotě T [J K ⁻¹ mol ⁻¹]
$\Delta S = n \cdot \Delta S_m$	změna entropie při izobarickém ohřevu (ochlazení) [J K ⁻¹]
$\Delta S_{m,f.p.}^A$	standardní molární entropie fázové přeměny látky A [J K ⁻¹ mol ⁻¹]
$\Delta_r S_{298,15}^\circ$	standardní reakční entropie při teplotě 298,15 K [J K ⁻¹ mol ⁻¹]
$\Delta_r S_T^\circ = f(T)$	závislost standardní reakční entropie na teplotě [J K ⁻¹ mol ⁻¹]
$\Delta_r G_{298,15}^\circ$	standardní reakční Gibbsova energie při teplotě 298,15 K [J mol ⁻¹]
$\Delta_r G_T^\circ = f(T)$	závislost standardní reakční Gibbsovy energie na teplotě [J mol ⁻¹]
K_p, K_x, K_c	různé formy rovnovážných konstant vzhledem k různé volbě standardních stavů [-]
$(p_r)_A$	relativní rovnovážný tlak složky A [-]
p_A	rovnovážný parciální tlak složky A [Pa]
p°	standardní tlak = 101325 Pa
$\Delta \nu$	rozdíl stechiometrických koeficientů produktů a výchozích látek [-]
x_A	rovnovážný molární zlomek složky A [-]
$(c_r)_A$	relativní rovnovážná molární koncentrace složky A [-]
c_A	rovnovážná molární koncentrace složky A [mol dm ⁻³]
c°	standardní molární koncentrace = 1 mol dm ⁻³

$K_{p,T} = f(T)$	rovnovážná konstanta K_p při teplotě T , závislost rovnovážné konstanty K_p na teplotě
$\Delta H_{T,sf.}^{\circ}$	reakční entalpie, která je konstantní v určitém teplotním rozmezí [J mol ⁻¹]
$\Delta S_{T,sf.}^{\circ}$	reakční entropie, která je konstantní v určitém teplotním rozmezí [J K ⁻¹ mol ⁻¹]
M_A	molární hmotnost látky A [kg mol ⁻¹]
α	rovnovážný stupeň přeměny [-]
T_{NTV}	normální teplota varu [K]
$T_{tr.}$	teplota látky v trojném bodě [K]
p_{tr}	tlak par látky v trojném bodě [Pa]

$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$$

$$1 \text{ Wh} = 3,6 \cdot 10^3 \text{ J}$$

$$760 \text{ torr} = 101325 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ bar} = 100\,000 \text{ Pa}$$