Příklad 6/1 – komentované řešení

zadání:

Pro parciální molární objem síranu draselného ve vodném roztoku při 25 °C platí empirický vztah

$$V_{\mathrm{K_2SO_4}}(\mathrm{cm^3\,mol^{-1}}) = 32{,}280 + 18{,}216 \cdot \sqrt{b_{\mathrm{K_2SO_4}}}$$

Molární objem čisté vody (M(H_2O) = 18,015 g mol^{-1}) při 25 °C je 18,079 cm^3 mol^{-1}. Jaká závislost platí pro molární parciální zlomek vody? (V_{voda}(cm^3 mol^{-1}) = 18,079 – 0,1094 · $b_{\mathrm{K_2SO_4}}^{\frac{3}{2}}$)

Řešení:

Máme vodný roztok síranu draselného, tj. dvousložkovou směs síranu draselného a vody. Máme zadaný empirický vztah (tj. není odvozen z platných fyzikálně chemických vztahů, při experimentech ale bylo náhodou zjištěno, že platí), který říká, jak se mění parciální molární objem síranu draselného v této směsi, mění-li se jeho molalita. To, co chceme, je získat podobný vztah pro vodu, tj. chceme získat vztah, který říká, jak se mění parciální molární objem vody v této směsi, mění-li se molalita síranu draselného.

Vyjdeme z Gibbsovy-Duhemovy rovnice. Její oficiální podoba má sice tvar

$$\sum_J n_J \, d\mu_J = 0$$

můžeme v ní však chemické potenciály (μ_J) nahradit parciálními objemy (V_J), tj. pak bude mít tvar

$$\sum_J n_J \, dV_J = 0$$

V tomto případě jde o dvousložkovou směs síranu draselného a vody. Gibbsova-Duhemova rovnice má tedy tvar

$$n_{\mathrm{voda}} \, dV_{\mathrm{voda}} + n_{\mathrm{K_2SO_4}} \, dV_{\mathrm{K_2SO_4}} = 0$$

Chceme získat vztah pro V_{voda}, proto si z této rovnice nyní vyjádříme, čemu se rovná dV_{voda}:

$n_{\mathrm{voda}} \, dV_{\mathrm{voda}} + n_{\mathrm{K_2SO_4}} \, dV_{\mathrm{K_2SO_4}} = 0 \qquad / - n_{\mathrm{K_2SO_4}} \, dV_{\mathrm{K_2SO_4}}$

$n_{\mathrm{voda}} \, dV_{\mathrm{voda}} = - n_{\mathrm{K_2SO_4}} \, dV_{\mathrm{K_2SO_4}} \qquad /: n_{\mathrm{voda}}$

$$dV_{\mathrm{voda}} = -\frac{n_{\mathrm{K_2SO_4}}}{n_{\mathrm{voda}}} \, dV_{\mathrm{K_2SO_4}}$$

Obě strany rovnice nyní zintegrujeme. Na levé straně půjde o určitý integrál od molárního objemu čisté vody (V^*_{voda}) po její neznámý parciální molární objem (V_{voda}). Je-li ve „směsi“ jen voda, parciální molární objem síranu draselného musí být nulový. Z tohoto důvodu půjde na pravé straně o určitý integrál od 0 po neznámý parciální objem síranu draselného ($V_{\mathrm{K_2SO_4}}$):

$$\int_{V^*_{\mathrm{voda}}}^{V_{\mathrm{voda}}} dV_{\mathrm{voda}} = -\int_0^{V_{\mathrm{K_2SO_4}}} \frac{n_{\mathrm{K_2SO_4}}}{n_{\mathrm{voda}}} \, dV_{\mathrm{K_2SO_4}}$$

Platí $\int_a^b dx = [x]_a^b = b - a \Rightarrow$

$$\int\limits_{V^*_{\mathrm{voda}}}^{V_{\mathrm{voda}}} dV_{\mathrm{voda}} = [V_{\mathrm{voda}}]_{V^*_{\mathrm{voda}}}^{V_{\mathrm{voda}}} = V_{\mathrm{voda}} - V^*_{\mathrm{voda}} = -\int\limits_0^{V_{\mathrm{K_2SO_4}}} \frac{n_{\mathrm{K_2SO_4}}}{n_{\mathrm{voda}}} dV_{\mathrm{K_2SO_4}}$$

$$\Rightarrow V_{\mathrm{voda}} = V^*_{\mathrm{voda}} - \int\limits_0^{V_{\mathrm{K_2SO_4}}} \frac{n_{\mathrm{K_2SO_4}}}{n_{\mathrm{voda}}} dV_{\mathrm{K_2SO_4}}$$

Nyní, protože chceme závislost V_{voda} na molalitě síranu draselného, musíme na pravé straně provést substituci $dV_{\mathrm{K_2SO_4}}$ za $db_{\mathrm{K_2SO_4}}$. K tomu využijeme derivaci vztahu pro parciální molární zlomek síranu draselného (ze zadání) podle molality síranu draselného:

$$V_{\mathrm{K_2SO_4}} = 32{,}280 + 18{,}216 \cdot \sqrt{b_{\mathrm{K_2SO_4}}} = 32{,}280 + 18{,}216 \cdot b_{\mathrm{K_2SO_4}}^{\frac{1}{2}} \Rightarrow$$

$$\frac{dV_{\mathrm{K_2SO_4}}}{db_{\mathrm{K_2SO_4}}} = \frac{1}{2} \cdot 18{,}216 \cdot b_{\mathrm{K_2SO_4}}^{-\frac{1}{2}} = 9{,}108 \cdot b_{\mathrm{K_2SO_4}}^{-\frac{1}{2}} \Rightarrow dV_{\mathrm{K_2SO_4}} = 9{,}108 \cdot b_{\mathrm{K_2SO_4}}^{-\frac{1}{2}} db_{\mathrm{K_2SO_4}}$$

Protože jsme substituovali $dV_{\mathrm{K_2SO_4}}$ za $db_{\mathrm{K_2SO_4}}$, musíme také změnit integrační meze. Když je molární parciální objem síranu draselného nulový, znamená to, že je nulová i jeho molalita. Naopak pokud má síran draselný neznámý parciální objem $V_{\mathrm{K_2SO_4}}$, má také neznámou molalitu $b_{\mathrm{K_2SO_4}}$. Po substituci a dosazení tedy bude rovnice s integrálem vypadat takto:

$$V_{\mathrm{voda}} = V^*_{\mathrm{voda}} - \int\limits_0^{b_{\mathrm{K_2SO_4}}} 9{,}108 \cdot \frac{n_{\mathrm{K_2SO_4}}}{n_{\mathrm{voda}}} b_{\mathrm{K_2SO_4}}^{-\frac{1}{2}} db_{\mathrm{K_2SO_4}}$$

Číslo 9,108 je konstanta, můžeme jej tedy vytknout před integrál:

$$V_{\mathrm{voda}} = V^*_{\mathrm{voda}} - 9{,}108 \int\limits_0^{b_{\mathrm{K_2SO_4}}} \frac{n_{\mathrm{K_2SO_4}}}{n_{\mathrm{voda}}} b_{\mathrm{K_2SO_4}}^{-\frac{1}{2}} db_{\mathrm{K_2SO_4}}$$

Nyní upravíme výraz $\frac{n_{\mathrm{K_2SO_4}}}{n_{\mathrm{voda}}}$:

$$n_{\mathrm{voda}} = \frac{m_{\mathrm{voda}}}{M_{\mathrm{voda}}} \Rightarrow \frac{n_{\mathrm{K_2SO_4}}}{n_{\mathrm{voda}}} = \frac{n_{\mathrm{K_2SO_4}}}{\frac{m_{\mathrm{voda}}}{M_{\mathrm{voda}}}} = \frac{n_{\mathrm{K_2SO_4}} M_{\mathrm{voda}}}{m_{\mathrm{voda}}}$$

$$\frac{n_{\mathrm{K_2SO_4}}}{m_{\mathrm{voda}}} = b_{\mathrm{K_2SO_4}} \Rightarrow \frac{n_{\mathrm{K_2SO_4}} M_{\mathrm{voda}}}{m_{\mathrm{voda}}} = b_{\mathrm{K_2SO_4}} M_{\mathrm{voda}} \Rightarrow$$

$$V_{\mathrm{voda}} = V^*_{\mathrm{voda}} - 9{,}108 \int\limits_0^{b_{\mathrm{K_2SO_4}}} M_{\mathrm{voda}} b_{\mathrm{K_2SO_4}} b_{\mathrm{K_2SO_4}}^{-\frac{1}{2}} db_{\mathrm{K_2SO_4}}$$

Molární hmotnost vody je samozřejmě konstanta, kterou můžeme vytknout před integrál:

$$V_{\mathrm{voda}} = V^*_{\mathrm{voda}} - 9{,}108 \cdot M_{\mathrm{voda}} \int\limits_0^{b_{\mathrm{K_2SO_4}}} b_{\mathrm{K_2SO_4}}^{\frac{1}{2}} db_{\mathrm{K_2SO_4}}$$

Nyní provedeme integraci. Platí:

$$\int_a^b x^n dx = \left[\frac{x^{n+1}}{n+1}\right]_a^b = \frac{b^{n+1}}{n+1} - \frac{a^{n+1}}{n+1} = \frac{1}{n+1}(b^{n+1} - a^{n+1}) \Rightarrow$$

$$\int_0^{b_{\mathrm{K_2SO_4}}} b_{\mathrm{K_2SO_4}}^{\frac{1}{2}} db_{\mathrm{K_2SO_4}} = \left[\frac{b_{\mathrm{K_2SO_4}}^{\frac{3}{2}}}{\frac{3}{2}}\right]_0^{b_{\mathrm{K_2SO_4}}} = \frac{2}{3}\left[b_{\mathrm{K_2SO_4}}^{\frac{3}{2}}\right]_0^{b_{\mathrm{K_2SO_4}}} = \frac{2}{3}\left(b_{\mathrm{K_2SO_4}}^{\frac{3}{2}} - 0\right) = \frac{2}{3} b_{\mathrm{K_2SO_4}}^{\frac{3}{2}} \Rightarrow$$

$$V_{\mathrm{voda}} = V_{\mathrm{voda}}^{*} - \frac{2}{3} \cdot 9{,}108 \cdot M_{\mathrm{voda}} b_{\mathrm{K_2SO_4}}^{\frac{3}{2}}$$

$M(H_2O)$ = 18,015 g mol^{-1} = 0,018015 kg mol^{-1}; V_{voda}^{*} = 18,079 cm^3 mol^{-1} $\Rightarrow$

V_{voda} = 18,079 $- \frac{2}{3} \cdot 9{,}108 \cdot 0{,}018015 \cdot b_{\mathrm{K_2SO_4}}^{\frac{3}{2}} \Rightarrow$

V_{voda}(cm^3 mol^{-1}) = 18,079 – 0,1094 · $b_{\mathrm{K_2SO_4}}^{\frac{3}{2}}$