5. Fyzikální přeměny látek – zadání

K nastudování: Peter Atkins, Fyzikální chemie, kapitola 4; soubor integraly.jpg

Konstanty:

Molární plynová konstanta $R = 8{,}314472$ J mol^{-1} K^{-1}

Příklady:

1. 2,5 mmol argonu zaujímá při teplotě 25 °C 72 dm^3 a expanduje na 100 dm^3. Vypočítejte změnu Gibbsovy energie pro tento proces.

Řešení:

Platí: $G(p_2) = G(p_1) + \int_{p_1}^{p_2} V dp \Rightarrow G(p_2) - G(p_1) = \Delta G = \int_{p_1}^{p_2} V dp$

$pV = nRT \Rightarrow V = \frac{nRT}{p} \Rightarrow \Delta G = \int_{p_1}^{p_2} \frac{nRT}{p} dp = nRT \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p}$

$\int_a^b \frac{1}{x} dx = [\ln x]_a^b = \ln b - \ln a = \ln \frac{b}{a} \Rightarrow \Delta G = nRT \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} = nRT[\ln p]_{p_1}^{p_2} = nRT \ln \frac{p_2}{p_1}$

Boylův-Mariottův zákon: $p_1V_1 = p_2V_2 \Rightarrow \frac{p_2}{p_1} = \frac{V_1}{V_2}$

$\Delta G = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} = nRT \ln \frac{V_1}{V_2} = 0{,}0025 \cdot 8{,}314 \cdot 298 \ln \frac{72}{100}$ J = **-2,0 J**

2. Vypočítejte $\Delta_r G^0$ pro reakci 2 CO (g) + O_2 (g) → 2 CO_2 (g) při 102 °C, jestliže při 25 °C platí: $\Delta_f G^0$(CO_2, g) = -394,36 kJ mol^{-1}, $\Delta_f G^0$(CO, g) = -137,17 kJ mol^{-1}, $\Delta_f H^0$(CO_2, g) = -393,51 kJ mol^{-1}, $\Delta_f H^0$(CO, g) = -110,53 kJ mol^{-1}. Jak změna teploty ovlivňuje tuto reakci?

Řešení:

Za konstantního tlaku platí tzv. Gibbsova-Helmholtzova rovnice: $\frac{d}{dT}\left(\frac{\Delta_r G^0}{T}\right) = \frac{-\Delta_r H^0}{T^2}$

(Fyzikálně správný vztah má ovšem tvar: $\left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{\Delta_r G^0}{T}\right)_p = \frac{-\Delta_r H^0}{T^2}$)

$\frac{d}{dT}\left(\frac{\Delta_r G^0}{T}\right) = \frac{-\Delta_r H^0}{T^2} \qquad /\cdot dT$

$$d\left(\frac{\Delta_r G^0}{T}\right) = \frac{-\Delta_r H^0}{T^2} dT$$

Obě strany rovnice můžeme zintegrovat. Na obou stranách rovnice půjde o určitý integrál:

$$\int_{\frac{\Delta_r G^0(T_1)}{T_1}}^{\frac{\Delta_r G^0(T_2)}{T_2}} d\left(\frac{\Delta_r G^0}{T}\right) = -\int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H^0}{T^2} dT$$

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

$$\int_{\frac{\Delta_r G^0(T_1)}{T_1}}^{\frac{\Delta_r G^0(T_2)}{T_2}} d\left(\frac{\Delta_r G^0}{T}\right) = \left[\frac{\Delta_r G^0}{T}\right]_{\frac{\Delta_r G^0(T_1)}{T_1}}^{\frac{\Delta_r G^0(T_2)}{T_2}} = \frac{\Delta_r G^0(T_2)}{T_2} - \frac{\Delta_r G^0(T_1)}{T_1}$$

Předpokládáme, že $\Delta_r H^0 =$ konst. $\Rightarrow -\int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H^0}{T^2} dT \approx -\Delta_r H^0 \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$

$\int_a^b \frac{1}{x^2} dx = \int_a^b x^{-2} dx = \left[\frac{x^{-1}}{-1}\right]_a^b = -[x^{-1}]_a^b = -\left[\frac{1}{x}\right]_a^b = -\left(\frac{1}{b} - \frac{1}{a}\right) \Rightarrow -\Delta_r H^0 \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} = \Delta_r H^0 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$

$\Rightarrow \frac{\Delta_r G^0(T_2)}{T_2} - \frac{\Delta_r G^0(T_1)}{T_1} \approx \Delta_r H^0 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$ $\quad /\frac{+\Delta_r G^0(T_1)}{T_1}, \cdot T_2$

$\frac{\Delta_r G^0(T_2)}{T_2} \approx \frac{\Delta_r G^0(T_1)}{T_1} + \Delta_r H^0 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$ $\quad /\cdot T_2$

$\Delta_r G^0(T_2) = \frac{T_2}{T_1} \Delta_r G^0(T_1) + \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) \Delta_r H^0(T_1)$

$\Delta_r G^0(T_1)$ =2$\Delta_f G^0$(CO_2, g) – 2$\Delta_f G^0$(CO, g) = [2(-394,36) – 2(-137,17)] kJ mol^{-1} = -514,38 kJ mol^{-1}

$\Delta_r H^0(T_1)$ =2$\Delta_f H^0$(CO_2, g) – 2$\Delta_f H^0$(CO, g) = [2(-393,51) – 2(-110,53)] kJ mol^{-1} = -565,96 kJ mol^{-1}

$\Delta_r G^0$(102 °C) = [$\frac{375,15}{298,15}$(-514,38) + (1 $\frac{-375,15}{298,15}$)(- 565,96)] kJ mol^{-1} = **-501 kJ mol^{-1}**

U exotermní reakce zvýšení teploty vede k posílení vratné reakce.

3. Vypočítejte, o kolik % se změní tlak par benzenu (M(C_6H_6) = 78,12 g mol^{-1}), jestliže se okolní tlak při 25 °C zvýší o 10 MPa. Za těchto podmínek je hustota benzenu 0,879 g cm^{-3}.

Řešení:

Za konstantní teploty platí: $\frac{d\mu}{dp} = V_\mathrm{m}$ (Fyzikálně správný vztah má ovšem tvar: $\left(\frac{\partial\mu}{\partial p}\right)_T = V_\mathrm{m}$)

$\frac{d\mu}{dp} = V_\mathrm{m} \Rightarrow d\mu = V_\mathrm{m} dp$

plyny: $d\mu(\mathrm{g}) = V_\mathrm{m}(\mathrm{g}) dp = \left(\frac{V}{n}\right)_\mathrm{g} dp = \frac{RT}{p} dp$ $\quad p$ je tlak par.

kapaliny: $d\mu(\mathrm{l}) = V_\mathrm{m}(\mathrm{l}) dP = \left(\frac{M}{\rho}\right)_\mathrm{l} dP$ $\quad P$ je okolní tlak.

Nedochází k přeměně vody na páru (nebo naopak), proto platí: $d\mu(\mathrm{g}) = d\mu(\mathrm{l}) \Rightarrow \frac{RT}{p} dp = V_\mathrm{m}(\mathrm{l}) dP$

Obě strany rovnice můžeme zintegrovat. Na levé straně rovnice půjde o určitý integrál od normálního tlaku $p^* = 101{,}325$ kPa po konečný tlak par p. Na pravé straně půjde o určitý integrál od normálního tlaku p^* po konečný tlak vyšší o ΔP.

$$\int_{p^*}^{p} \frac{RT}{p} dp = \int_{p^*}^{p^*+\Delta P} \left(\frac{M}{\rho}\right)_\mathrm{l} dP$$

$$RT \int_{p^*}^{p} \frac{dp}{p} = \left(\frac{M}{\rho}\right)_\mathrm{l} \int_{p^*}^{p^*+\Delta P} dP$$

$\int_a^b dx = [x]_a^b = b - a \Rightarrow \left(\frac{M}{\rho}\right)_\mathrm{l} \int_{p^*}^{p^*+\Delta P} dP = \left(\frac{M}{\rho}\right)_\mathrm{l} (p^* + \Delta P - p^*) = \left(\frac{M}{\rho}\right)_\mathrm{l} \Delta P$

$\int_a^b \frac{1}{x} dx = [\ln x]_a^b = \ln b - \ln a = \ln\frac{b}{a} \Rightarrow RT \int_{p^*}^{p} \frac{dp}{p} = RT \ln\frac{p}{p^*}$

$RT \ln\frac{p}{p^*} = \left(\frac{M}{\rho}\right)_{\mathrm{l}} \Delta P \qquad / \div RT$

$$\ln\frac{p}{p^*} = \frac{M}{\rho RT}\Delta P$$

$\frac{p}{p^*} = e^{\frac{M}{\rho RT}\Delta P} = e^{\frac{0{,}07812 \cdot 10000000}{879 \cdot 8{,}314472 \cdot 298{,}15}} = 1{,}43 \Rightarrow$ Tlak par **se zvýší o 43 %.**

4. Hustota vody ($M(H_2O)$ = 18,015 g mol^{-1}) je 0,998 g cm^{-3} a hustota ledu 0,915 g cm^{-3}. Entalpie rozpouštění ledu je 6,008 kJ mol^{-1}. Vypočítejte teplotu tání ledu při tlaku

(i) 5 MPa.

Řešení:

Platí Clapeyronova rovnice: $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\mathrm{trs}}S}{\Delta_{\mathrm{trs}}V}$, zde $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\mathrm{rozp}}S}{\Delta_{\mathrm{rozp}}V} \Rightarrow dp = \frac{\Delta_{\mathrm{rozp}}S}{\Delta_{\mathrm{rozp}}V} dT$

Obě strany rovnice můžeme zintegrovat. Na levé straně rovnice půjde o určitý integrál od normálního tlaku $p^* = 101{,}325$ kPa po konečný tlak p. Na pravé straně půjde o určitý integrál od normální teploty tání T^* po konečnou teplotu tání T.

$$\int_{p^*}^{p} dp = \int_{T^*}^{T} \frac{\Delta_{\mathrm{rozp}}S}{\Delta_{\mathrm{rozp}}V} dT$$

Předpokládáme, že $\Delta_{\mathrm{rozp}}S$ nezávisí na teplotě. $\Rightarrow \int_{T^*}^{T} \frac{\Delta_{\mathrm{rozp}}S}{\Delta_{\mathrm{rozp}}V} dT = \frac{\Delta_{\mathrm{rozp}}S}{\Delta_{\mathrm{rozp}}V} \int_{T^*}^{T} dT$

$\int_a^b dx = [x]_a^b = b - a \Rightarrow \Delta p = \frac{\Delta_{\mathrm{rozp}}S}{\Delta_{\mathrm{rozp}}V} \Delta T$

$\Delta_{\mathrm{rozp}}S = \frac{\Delta_{\mathrm{rozp}}H}{T_t}$, $\Delta_{\mathrm{rozp}}V = V_{\mathrm{m}}(\mathrm{l}) - V_{\mathrm{m}}(\mathrm{s}) = \frac{M}{\rho(\mathrm{l})} - \frac{M}{\rho(\mathrm{s})} = M\left(\frac{1}{\rho(\mathrm{l})} - \frac{1}{\rho(\mathrm{s})}\right) \Rightarrow$

$\Delta p = \frac{\Delta_{\mathrm{rozp}}H}{T_t M\left(\frac{1}{\rho(\mathrm{l})} - \frac{1}{\rho(\mathrm{s})}\right)} \Delta T \qquad / \cdot T_t M\left(\frac{1}{\rho(\mathrm{l})} - \frac{1}{\rho(\mathrm{s})}\right), \div \Delta_{\mathrm{rozp}}H$

$\Delta T = \frac{T_t \Delta p M\left(\frac{1}{\rho(\mathrm{l})} - \frac{1}{\rho(\mathrm{s})}\right)}{\Delta_{\mathrm{rozp}}H} = \frac{273{,}15 \cdot (5000000 - 101325) \cdot 0{,}018015 \cdot \left(\frac{1}{998} - \frac{1}{915}\right)}{6008}$ K (°C) = -0,36 K (°C)

T_t(5 MPa) = 0 – 0,36 °C = **-0,36 °C**

(ii) 10 MPa.

Řešení:

Platí: $\Delta T = \frac{T_t \Delta p M\left(\frac{1}{\rho(\mathrm{l})} - \frac{1}{\rho(\mathrm{s})}\right)}{\Delta_{\mathrm{rozp}}H}$ (viz výše)

$\Delta T = \frac{273{,}15 \cdot (10000000 - 101325) \cdot 0{,}018015 \cdot \left(\frac{1}{998} - \frac{1}{915}\right)}{6008}$ K (°C) = -0,74 K (°C)

T_t(10 MPa) = 0 – 0,74 °C = **-0,74 °C**

5. Pro tlak páry určité kapaliny platí v teplotním rozmezí 15 °C až 35 °C lineární závislost

$$\log p = 10{,}875 - \frac{1625}{T}$$

Pro tuto kapalinu vypočítejte její

(i) entalpii vypařování.

Řešení:

Platí Clausius-Clapeyronova rovnice: $\frac{d\ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vyp}}H}{RT^2} \Rightarrow d\ln p = \frac{\Delta_{\text{vyp}}H}{RT^2}dT$

Obě strany rovnice můžeme zintegrovat. Na levé straně rovnice půjde o určitý integrál od přirozeného logaritmu normálního tlaku $p^* = 101{,}325$ kPa po přirozený logaritmus tlaku p. Na pravé straně půjde o určitý integrál od normální teploty varu T^* po konečnou teplotu varu T.

$$\int_{\ln p^*}^{\ln p} d\ln p = \int_{T^*}^{T} \frac{\Delta_{\text{vyp}}H}{RT^2}dT$$

$\int_a^b dx = [x]_a^b = b - a \Rightarrow \int_{\ln p^*}^{\ln p} d\ln p = \ln p - \ln p^* = \ln\frac{p}{p^*}$

Předpokládáme, že $\Delta_{\text{vyp}}H$ nezávisí na teplotě. $\Rightarrow \int_{T^*}^{T}\frac{\Delta_{\text{vyp}}H}{RT^2}dT = \frac{\Delta_{\text{vyp}}H}{R}\int_{T^*}^{T}\frac{dT}{T^2}$

$\int_a^b \frac{1}{x^2}dx = \int_a^b x^{-2}dx = \left[\frac{x^{-1}}{-1}\right]_a^b = -[x^{-1}]_a^b = -\left[\frac{1}{x}\right]_a^b = -\left(\frac{1}{b} - \frac{1}{a}\right) \Rightarrow \frac{\Delta_{\text{vyp}}H}{R}\int_{T^*}^{T}\frac{dT}{T^2} = -\frac{\Delta_{\text{vyp}}H}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*}\right)$

$\Rightarrow \ln\frac{p}{p^*} = -\frac{\Delta_{\text{vyp}}H}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*}\right) = \frac{\Delta_{\text{vyp}}H}{R}\frac{1}{T^*} - \frac{\Delta_{\text{vyp}}H}{R}\frac{1}{T}$

$\ln p - \ln p^* = \frac{\Delta_{\text{vyp}}H}{R}\frac{1}{T^*} - \frac{\Delta_{\text{vyp}}H}{R}\frac{1}{T} \qquad /+\ln p^*$

$$\ln p = \ln p^* + \frac{\Delta_{\text{vyp}}H}{R}\frac{1}{T^*} - \frac{\Delta_{\text{vyp}}H}{R}\frac{1}{T}$$

$\log p = \frac{\ln p}{\ln 10} = \frac{\ln p}{2{,}303} = \frac{\ln p^*}{2{,}303} + \frac{\Delta_{\text{vyp}}H}{2{,}303R}\frac{1}{T^*} - \frac{\Delta_{\text{vyp}}H}{2{,}303R}\frac{1}{T} = 10{,}875 - \frac{1625}{T}$

$\frac{\Delta_{\text{vyp}}H}{2{,}303R} = 1625 \Rightarrow \Delta_{\text{vyp}}H = 1625 \cdot 2{,}303 \cdot R = 1625 \cdot 2{,}303 \cdot 8{,}314472$ J mol^{-1} = **<u>31,11 kJ mol^{-1}</u>**

(ii) teplotu varu při tlaku 101,325 kPa.

Řešení:

$\log p = 10{,}875 - \frac{1625}{T} \qquad /+\frac{1625}{T}, -\log p$

$\frac{1625}{T} = 10{,}875 - \log p \qquad /\cdot T, :(10{,}875 - \log p)$

$T = \frac{1625}{10{,}875 - \log p} = \frac{1625}{10{,}875 - \log 101325}$ K = 276,87 K … **<u>3,72 °C</u>**

6. Při 20,0 °C je tlak par určité látky 58,0 kPa a její entalpie vypařování 32,7 kJ mol^{-1}. Vypočítejte teplotu, při které je tlak par 66,0 kPa.

Řešení:

Platí Clausius-Clapeyronova rovnice: $\frac{d\ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vyp}}H}{RT^2} \Rightarrow \ln\frac{p}{p^*} = -\frac{\Delta_{\text{vyp}}H}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*}\right)$ (viz příklad 5)

$\ln\frac{p}{p^*} = -\frac{\Delta_{\text{vyp}}H}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*}\right) \qquad /\div\left(-\frac{\Delta_{\text{vyp}}H}{R}\right)$

$-\frac{R}{\Delta_{\text{vyp}}H}\ln\frac{p}{p^*} = \frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \qquad /+\frac{1}{T^*}$

$\frac{1}{T} = \frac{1}{T^*} - \frac{R}{\Delta_{\text{vyp}}H}\ln\frac{p}{p^*} = \left(\frac{1}{293{,}2} - \frac{8{,}314472}{32700}\ln\frac{58}{66}\right)$ K^{-1} = $3{,}378\cdot10^{-3}$ K^{-1}

$T = \frac{1}{3{,}378\cdot10^{-3}}$ K = 296 K … **23 °C**

7. Při 0 °C je tlak vodní páry v atmosféře 611,73 Pa. Entalpie rozpouštění ledu je 6,008 kJ mol^{-1} a entalpie vypařování vody je 44,016 kJ mol^{-1}. Bude led sublimovat při -5 °C, klesne-li tlak vodní páry v atmosféře na 300 Pa?

Řešení:

$\Delta_{\text{sub}}H = \Delta_{\text{rozp}}H + \Delta_{\text{vyp}}H$ = (6,008 + 44,016) kJ mol^{-1} = 50,024 kJ mol^{-1}

Platí Clausius-Clapeyronova rovnice: $\frac{d\ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{sub}}H}{RT^2} \Rightarrow \ln\frac{p}{p^*} = -\frac{\Delta_{\text{sub}}H}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*}\right)$ (viz příklad 5) ⇒

$\frac{p}{p^*} = e^{-\frac{\Delta_{\text{sub}}H}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T^*}\right)} \Rightarrow p = p^* e^{-\frac{\Delta_{\text{sub}}H}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T^*}\right)} = 611{,}73 \cdot e^{-\frac{50024}{8{,}314472}\left(\frac{1}{268{,}15}-\frac{1}{273{,}15}\right)}$ Pa = 405 Pa

300 Pa (tlak vodní páry v atmosféře) < 405 Pa (tlak v ledu) ⇒ **Ano, led bude sublimovat.**

8. Teplota varu hexanu je 69 °C. Troutonova konstanta je 85 J K^{-1} mol^{-1}. Vypočítejte

(i) entalpii vypařování hexanu.

Řešení:

Troutonova konstanta $\Delta_{\text{vyp}}S = \frac{\Delta_{\text{vyp}}H}{T_t} \Rightarrow \Delta_{\text{vyp}}H = T_v\Delta_{\text{vyp}}S$ = (69 + 273,15)·85 J mol^{-1} = **29,1 kJ mol^{-1}**

(ii) tlak par hexanu při 25 °C a 60°C.

Řešení:

Platí Clausius-Clapeyronova rovnice: $\frac{d\ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vyp}}H}{RT^2} \Rightarrow p = p^* e^{-\frac{\Delta_{\text{vyp}}H}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T^*}\right)}$ (viz příklady 5 a 7) ⇒

25 °C: $p = p^* e^{-\frac{\Delta_{\text{vyp}}H}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T^*}\right)} = 101325 \cdot e^{-\frac{29100}{8{,}314472}\left(\frac{1}{298{,}15}-\frac{1}{342{,}15}\right)}$ Pa = **22,4 kPa**

60 °C: $p = p^* e^{-\frac{\Delta_{\text{vyp}}H}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T^*}\right)} = 101325 \cdot e^{-\frac{29100}{8{,}314472}\left(\frac{1}{333{,}15}-\frac{1}{342{,}15}\right)}$ Pa = **76,9 kPa**

9. Při teplotě 25 °C necháme otevřenou nádobu se rtutí (M(Hg) = 200,59 g mol^{-1}) v místnosti o rozměrech 5 m x 5 m x 3 m. Entalpie vypařování rtuti je 58,023 kJ mol^{-1}. Jaká hmotnost rtuti bude po čase ve vzduchu, jestliže při teplotě 0 °C je tlak par rtuti v atmosféře 0,027 Pa?

Řešení:

Platí Clausius-Clapeyronova rovnice: $\frac{d\ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\mathrm{vyp}}H}{RT^2} \Rightarrow p = p^* e^{-\frac{\Delta_{\mathrm{vyp}}H}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T^*}\right)}$ (viz příklady 5 a 7) ⇒

$p = p^* e^{-\frac{\Delta_{\mathrm{vyp}}H}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T^*}\right)} = 0{,}027 \cdot e^{-\frac{58023}{8{,}314472}\left(\frac{1}{298{,}15}-\frac{1}{273{,}15}\right)}$ Pa = 0,23 Pa

$pV = nRT = \frac{m}{M}RT \Rightarrow m = \frac{pVM}{RT} = \frac{0{,}23\cdot(5\cdot5\cdot3)\cdot200{,}59}{8{,}314472\cdot298{,}15}$ g = **1,396 g**