

6. Termodynamika mísení, koligativní vlastnosti – řešení

K nastudování: Peter Atkins, Fyzikální chemie, kapitola 5; soubory integrály.jpg + derivace.jpg

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

Příklady:

1. Nádoba je rozdělena na dvě části oddělené přepážkou. Jedna obsahuje 2 mol vodíku, druhá 4 mol dusíku. Teplota v celé nádobě je 25°C . Vypočítejte Gibbsovu energii mísení poté, co je přepážka odstraněna, jestliže

(i) v části nádoby s vodíkem je tlak 0,2 MPa a v části nádoby s dusíkem tlak 0,3 MPa.

Řešení:

počáteční Gibbsova energie: $G_1 = n_{\text{H}_2}\mu_{\text{H}_2} + n_{\text{N}_2}\mu_{\text{N}_2}$

$$\mu = \mu^0 + RT \ln p \Rightarrow G_1 = n_{\text{H}_2}(\mu_{\text{H}_2}^0 + RT \ln p_{\text{H}_2}) + n_{\text{N}_2}(\mu_{\text{N}_2}^0 + RT \ln p_{\text{N}_2})$$

$$\text{Platí } pV = nRT \Rightarrow V_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2}RT}{p_{\text{H}_2}} = \frac{2 \text{ mol}}{0,2 \text{ MPa}} RT = 10 \frac{\text{mol}}{\text{MPa}} RT \text{ a } V_{\text{N}_2} = \frac{n_{\text{N}_2}RT}{p_{\text{N}_2}} = \frac{4 \text{ mol}}{0,3 \text{ MPa}} RT = \frac{40}{3} \frac{\text{mol}}{\text{MPa}} RT$$

$$\text{Po odstranění přepážky mají oba plyny objem } V = V_{\text{H}_2} + V_{\text{N}_2} = 10 \frac{\text{mol}}{\text{MPa}} RT + \frac{40}{3} \frac{\text{mol}}{\text{MPa}} RT = \frac{70}{3} \frac{\text{mol}}{\text{MPa}} RT.$$

Konečné parciální tlaky jsou

$$p'_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2}RT}{V_{\text{H}_2} + V_{\text{N}_2}} = \frac{2 \text{ mol} \cdot RT}{\frac{70 \text{ mol}}{3 \text{ MPa}} RT} = \frac{6}{70} \text{ MPa} = \frac{3}{35} \text{ MPa}$$

$$p'_{\text{N}_2} = \frac{n_{\text{N}_2}RT}{V_{\text{H}_2} + V_{\text{N}_2}} = \frac{4 \text{ mol} \cdot RT}{\frac{70 \text{ mol}}{3 \text{ MPa}} RT} = \frac{12}{70} \text{ MPa} = \frac{6}{35} \text{ MPa}$$

konečná Gibbsova energie: $G_2 = n_{\text{H}_2}(\mu_{\text{H}_2}^0 + RT \ln p'_{\text{H}_2}) + n_{\text{N}_2}(\mu_{\text{N}_2}^0 + RT \ln p'_{\text{N}_2})$

$$\Delta_{\text{mix}}G = G_2 - G_1 = n_{\text{H}_2}RT \ln \frac{p'_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2}} + n_{\text{N}_2}RT \ln \frac{p'_{\text{N}_2}}{p_{\text{N}_2}} = RT \left(n_{\text{H}_2} \ln \frac{p'_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2}} + n_{\text{N}_2} \ln \frac{p'_{\text{N}_2}}{p_{\text{N}_2}} \right)$$

$$\Delta_{\text{mix}}G = 8,314472 \cdot 298,15 \cdot \left(2 \ln \frac{3}{35 \cdot 0,2} + 4 \ln \frac{6}{35 \cdot 0,3} \right) \text{ J} = \underline{\underline{-9744 \text{ J}}}$$

(ii) v celé nádobě je stejný tlak.

Řešení:

$$\text{Platí } p_{\text{H}_2} = p_{\text{N}_2} = p \Rightarrow V_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2}RT}{p} = 2 \text{ mol} \frac{RT}{p} \text{ a } V_{\text{N}_2} = \frac{n_{\text{N}_2}RT}{p} = 4 \text{ mol} \frac{RT}{p}$$

$$\text{Po odstranění přepážky mají oba plyny objem } V = V_{\text{H}_2} + V_{\text{N}_2} = 2 \text{ mol} \frac{RT}{p} + 4 \text{ mol} \frac{RT}{p} = 6 \text{ mol} \frac{RT}{p}.$$

Konečné parciální tlaky jsou

$$p'_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2}RT}{V_{\text{H}_2} + V_{\text{N}_2}} = \frac{2 \text{ mol} \cdot RT}{6 \text{ mol} \cdot \frac{RT}{p}} = \frac{p}{3} \quad \text{a} \quad p'_{\text{N}_2} = \frac{n_{\text{N}_2}RT}{V_{\text{H}_2} + V_{\text{N}_2}} = \frac{4 \text{ mol} \cdot RT}{6 \text{ mol} \cdot \frac{RT}{p}} = \frac{2p}{3}$$

$$\Delta_{\text{mix}}G = RT \left(n_{\text{H}_2} \ln \frac{p'_{\text{H}_2}}{p} + n_{\text{N}_2} \ln \frac{p'_{\text{N}_2}}{p} \right) = RT \left(n_{\text{H}_2} \ln \frac{p}{3p} + n_{\text{N}_2} \ln \frac{2p}{3p} \right) = RT \left(n_{\text{H}_2} \ln \frac{1}{3} + n_{\text{N}_2} \ln \frac{2}{3} \right)$$

$$\Delta_{\text{mix}}G = 8,314472 \cdot 298,15 \cdot \left(2 \ln \frac{1}{3} + 4 \ln \frac{2}{3} \right) \text{ J} = \underline{\underline{-9467 \text{ J}}}$$

2. Při 25 °C vzduch obsahuje 75,52 hmotn. % dusíku ($M(\text{N}_2) = 28,02 \text{ g mol}^{-1}$), 23,15 hmotn. % kyslíku ($M(\text{O}_2) = 32,00 \text{ g mol}^{-1}$), 1,28 hmotn. % argonu ($M(\text{Ar}) = 39,95 \text{ g mol}^{-1}$) a 0,046 hmotn. % oxidu uhličitého ($M(\text{CO}_2) = 44,0 \text{ g mol}^{-1}$). Vzduch je v kontaktu s vodou. Hustota vody je $997,09 \text{ kg m}^{-3}$, Henryho konstanta pro dusík ve vodě $156 \text{ MPa kg mol}^{-1}$ a Henryho konstanta pro kyslík ve vodě $79,2 \text{ MPa kg mol}^{-1}$. Vypočítejte molární koncentraci

(i) dusíku ve vodě při celkovém tlaku je 91,2 kPa.

Řešení:

$$\text{Platí: } w_J = \frac{m_J}{m_{\text{TOT}}} \Rightarrow m_J = w_J \cdot m_{\text{TOT}}$$

Uvedené hmotnostní zlomky plynů ve vzduchu (w_i) budou stejné pro libovolnou hmotnost vzduchu.

\Rightarrow Zvolíme celkovou hmotnost vzduchu $m_{\text{TOT}} = 100 \text{ g}$. \Rightarrow

$$m(\text{N}_2) = 75,52 \text{ g}; m(\text{O}_2) = 23,15 \text{ g}; m(\text{Ar}) = 1,28 \text{ g}; m(\text{CO}_2) = 0,046 \text{ g}$$

$$n_J = \frac{m_J}{M_J} \Rightarrow n(\text{N}_2) = 2,6952 \text{ mol}; n(\text{O}_2) = 0,7234 \text{ mol}; n(\text{Ar}) = 0,0320 \text{ mol}; n(\text{CO}_2) = 0,0010 \text{ mol}$$

$$m_{\text{TOT}} = \sum n_J = (2,6952 + 0,7234 + 0,0320 + 0,0010) \text{ mol} = 3,4516 \text{ mol}$$

$$x_J = \frac{n_J}{n_{\text{TOT}}} \Rightarrow x(\text{N}_2) = \frac{2,6952}{3,4516} = 0,7809; x(\text{O}_2) = \frac{0,7234}{3,4516} = 0,2096$$

$$p_J = x_J p \Rightarrow p(\text{N}_2) = 0,7809 \cdot 91,2 \text{ kPa} = 71,2181 \text{ kPa}; p(\text{O}_2) = 0,2096 \cdot 91,2 \text{ kPa} = 19,1155 \text{ kPa}$$

$$p_J = b_J K_J \Rightarrow b_J = \frac{p_J}{K_J} \Rightarrow b(\text{N}_2) = \frac{71218,1}{156000000} \text{ mol kg}^{-1} = 0,4565 \text{ mmol kg}^{-1}$$

$$c(\text{N}_2) = b(\text{N}_2) \cdot \rho = 0,0004565 \cdot 997,09 \text{ mol m}^{-3} = \underline{\underline{0,4552 \text{ mol m}^{-3}}}$$

(ii) kyslíku ve vodě při celkovém tlaku je 91,2 kPa.

Řešení:

$$b(\text{O}_2) = \frac{19115,5}{79200000} \text{ mol kg}^{-1} = 0,2414 \text{ mmol kg}^{-1}$$

$$c(\text{O}_2) = b(\text{O}_2) \cdot \rho = 0,0002414 \cdot 997,09 \text{ mol m}^{-3} = \underline{\underline{0,2407 \text{ mmol dm}^{-3}}}$$

(iii) dusíku ve vodě při celkovém tlaku je 101,325 kPa.

Řešení:

$$p(\text{N}_2) = 0,7809 \cdot 101,325 \text{ kPa} = 79,0335 \text{ kPa}; p(\text{O}_2) = 0,2096 \cdot 101,325 \text{ kPa} = 21,2377 \text{ kPa}$$

$$p_J = b_J K_J \Rightarrow b_J = \frac{p_J}{K_J} \Rightarrow b(\text{N}_2) = \frac{79033,5}{156000000} \text{ mol kg}^{-1} = 0,5066 \text{ mmol kg}^{-1}$$

$$c(\text{N}_2) = b(\text{N}_2) \cdot \rho = 0,0005066 \cdot 997,09 \text{ mol m}^{-3} = \underline{\underline{0,5052 \text{ mol m}^{-3}}}$$

(iv) kyslíku ve vodě při celkovém tlaku je 101,325 kPa.

Řešení:

$$p_J = b_J K_J \Rightarrow b_J = \frac{p_J}{K_J} \Rightarrow b(\text{N}_2) = \frac{21237,7}{79200000} \text{ mol kg}^{-1} = 0,2682 \text{ mmol kg}^{-1}$$

$$c(\text{N}_2) = b(\text{N}_2) \cdot \rho = 0,0002682 \cdot 997,09 \text{ mol m}^{-3} = \underline{\underline{0,2674 \text{ mol m}^{-3}}}$$

3. Přidáme-li 4,8 mg určité sloučeniny k 981,2 mg kafru, sníží se jeho teplota tání o 1,09 °C. Kryoskopická konstanta kafru je 40 K kg mol⁻¹. Vypočítejte molární hmotnost přidané sloučeniny.

Řešení:

$$\text{Platí } \Delta T = K_K b \Rightarrow b = \frac{\Delta T}{K_K} = \frac{n_{\text{org.látka}}}{m_{\text{kafr}}} = \frac{m_{\text{org.látka}}}{M_{\text{org.látka}} m_{\text{kafr}}} \Rightarrow$$

$$M_{\text{org.látka}} = \frac{m_{\text{org.látka}} K_K}{m_{\text{kafr}} \Delta T} = \frac{4,8 \cdot 40}{981,2 \cdot 1,09} \text{ kg mol}^{-1} = \underline{\underline{180 \text{ g mol}^{-1}}}$$

4. Kryoskopická konstanta cyklohexanu ($M(\text{C}_6\text{H}_{12}) = 84,16 \text{ g mol}^{-1}$) je 20,8 K kg mol⁻¹ a jeho teplota tání 6,59 °C. Vypočítejte jeho molární entalpii tání.

Řešení:

$$\text{Platí: } K_K = \frac{M_{\text{cyklohexan}} RT^{*2}}{\Delta_{\text{fus}} H} \Rightarrow$$

$$\Delta_{\text{fus}} H = \frac{M_{\text{cyklohexan}} RT^{*2}}{K_K} = \frac{0,08416 \cdot 8,314472 \cdot (6,59 + 273,15)^2}{20,8} \text{ J mol}^{-1} = \underline{\underline{2,632 \text{ kJ mol}^{-1}}}$$

5. Ve speciálním přístroji byl při 25 °C měřen osmotický tlak roztoku polystyrenu v toluenu. Proti čistému toluenu vystoupila hladina roztoku o koncentraci 6,613 g dm⁻³ a hustotě 1,004 g cm⁻³ výše o 1,91 cm. Tíhové zrychlení je 9,81 m s⁻². Vypočítejte molární hmotnost polystyrenu.

Řešení:

$$\text{Platí: } \pi = cRT = \frac{n}{V} RT = \frac{m}{MV} RT = \rho h g \Rightarrow M = \frac{\frac{m}{V} RT}{\rho h g} = \frac{6,613 \cdot 8,314472 \cdot 298,15}{1004 \cdot 0,0191 \cdot 9,81} \text{ kg mol}^{-1} = \underline{\underline{87,15 \text{ kg mol}^{-1}}}$$

6. Při měření rovnováhy mezi kapalnou a plynnou fází roztoku aceton-methanol při teplotě 57,2 °C a tlaku 101,325 kPa byl molární zlomek acetonu 0,400 v kapalně fázi a 0,516 v plynné fázi. Tlak par čistého acetonu je 105,0 kPa a tlak par čistého methanolu 73,5 kPa. Vypočítejte aktivitu a aktivitní koeficient obou složek.

Řešení:

$$y_A = \frac{p_A}{p_A + p_M} = \frac{p_A}{101325} = 0,516 \Rightarrow p_A = 101325 \cdot 0,516 \text{ Pa} = 52283,7 \text{ Pa}$$

$$p_M = (101325 - 52283,7) \text{ Pa} = 49041,3 \text{ Pa}$$

$$a_A = \frac{p_A}{p_A^*} = \frac{52283,7}{105000} = \underline{\underline{0,498794}}$$

$$a_M = \frac{p_M}{p_M^*} = \frac{49041,3}{73500} = \underline{\underline{0,667229}}$$

$$\gamma_A = \frac{a_A}{x_A} = \frac{0,498794}{0,400} = \underline{\underline{1,246985}}$$

$$\gamma_M = \frac{a_M}{x_M} = \frac{0,667229}{0,600} = \underline{\underline{1,112048}}$$

7. Při teplotě 27 °C je tlak par čisté kapaliny A 76,7 kPa, a čisté kapaliny B 52,0 kPa. Tyto dvě sloučeniny tvoří ideální kapalnou i plynnou směs. Molární zlomek složky A v plynné fázi je 0,350. Vypočítejte celkový tlak par a složení kapalnou fáze. ($p = 58,6$ kPa; $x(A) = 0,2674$; $x(B) = 0,7326$)

Řešení:

$$y_A = \frac{p_A}{p_{\text{TOT}}} = \frac{x_A p_A^*}{p_{\text{TOT}}} = 0,350$$

$$y_A + y_B = 1 \Rightarrow y_B = \frac{p_B}{p_{\text{TOT}}} = \frac{x_B p_B^*}{p_{\text{TOT}}} = 0,650$$

$$p_{\text{TOT}} = \frac{x_A p_A^*}{0,350} = \frac{x_B p_B^*}{0,650} \Rightarrow x_B = x_A \frac{0,650 p_A^*}{0,350 p_B^*}$$

$$x_A + x_B = 1$$

$$x_A + x_A \frac{0,650 p_A^*}{0,350 p_B^*} = 1$$

$$x_A \left(1 + \frac{0,650 p_A^*}{0,350 p_B^*} \right) = 1 \Rightarrow x_A = \frac{1}{1 + \frac{0,650 p_A^*}{0,350 p_B^*}} = \frac{1}{1 + \frac{0,650 \cdot 76,7}{0,350 \cdot 52,0}} = \underline{\underline{0,2674}}$$

$$x_B = 1 - x_A = 1 - 0,2674 = \underline{\underline{0,7326}}$$

$$p_{\text{TOT}} = \frac{x_A p_A^*}{0,350} = \frac{0,2674 \cdot 76,7}{0,350} \text{ kPa} = \underline{\underline{58,6 \text{ kPa}}}$$