

TERMODYNAMIKA MÍSENÍ, KOLIGATIVNÍ VLASTNOSTI (Řešení)

Úkol č. 6.0 (TD mísení)

Nechť se 2.0 mol H₂ a 4.0 mol N₂ smísí při teplotě 25 °C. Nádoba s dusíkem má dvakrát větší objem než s vodíkem. Vypočtete $\Delta_{\text{mix}}G$. [$\Delta_{\text{mix}}G = -9.5$ kJ]

Řešení: $R = 8.31447 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, kde $x_J = \frac{n_J}{\sum n}$. Máme situaci při konstantním tlaku.

Využijeme vztahu $\Delta_{\text{mix}}G = n_A RT \ln x_A + n_B RT \ln x_B$

Úkol č. 6.1

Nechť se 2.0 mol H₂ při tlaku 0.2 MPa a při teplotě 25 °C a 4.0 mol N₂ při 0.3 MPa a stejné teplotě smísí při konstantním objemu. Vypočtete $\Delta_{\text{mix}}G$. [$\Delta_{\text{mix}}G = -9.6$ kJ, -9.7 kJ]

Řešení: $R = 8.31447 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $p = p_A + p_B$

Využijeme vztahu $\Delta_{\text{mix}}G = n_A RT \ln \frac{p_A}{p} + n_B RT \ln \frac{p_B}{p}$, to není úplně správné řešení.

- Let's now treat the first question with two different pressure in the two compartments. The initial Gibbs energy is

$$G_i = n_1(\mu_1^0 + RT \ln p_1) + n_2(\mu_2^0 + RT \ln p_2)$$

Where $n_1 = 2$ mol, $n_2 = 4$ mol, $p_1 = 2$ atm, $p_2 = 3$ atm.

$$G_i = 2 \text{ mol} \times (\mu_1^0 + RT \ln 2) + 4 \text{ mol} \times (\mu_2^0 + RT \ln 3)$$

When the partition is removed, and each gas occupies the volume $V_1 + V_2$. The partial pressure of hydrogen is

$$p'_1 = \frac{2 \text{ mol} \times RT}{V_1 + V_2}$$

The partial pressure of nitrogen is

$$p'_2 = \frac{4 \text{ mol} \times RT}{V_1 + V_2}$$

On the other hand:

$$V_1 = \frac{2 \text{ mol} \times RT}{2 \text{ atm}} = 1 \frac{\text{mol}}{\text{atm}} \times RT$$

$$V_2 = \frac{4 \text{ mol} \times RT}{3 \text{ atm}} = \frac{4}{3} \frac{\text{mol}}{\text{atm}} \times RT$$

i.e.

$$V_1 + V_2 = \frac{7}{3} \frac{\text{mol}}{\text{atm}} \times RT$$

So

$$p'_1 = \frac{2 \text{ mol} \times RT}{(7/3 \text{ mol/atm})RT} = \frac{6}{7} \text{ atm}$$

$$p'_2 = \frac{4 \text{ mol} \times RT}{(7/3 \text{ mol/atm})RT} = \frac{12}{7} \text{ atm}$$

The final Gibbs energy is

$$G_f = n_1(\mu_1^0 + RT \ln p'_1) + n_2(\mu_2^0 + RT \ln p'_2)$$

$$G_f = 2 \text{ mol} \times (\mu_1^0 + RT \ln \frac{6}{7}) + 4 \text{ mol} \times (\mu_2^0 + RT \ln \frac{12}{7})$$

The Gibbs energy of mixing is the difference between G_f and G_i

$$\Delta_{\text{mix}}G = 2 \text{ mol} \times RT \ln \frac{6/7}{2} + 4 \text{ mol} \times RT \ln \frac{12/7}{3}$$

$$\Delta_{\text{mix}}G = 2 \text{ mol} \times RT \ln \frac{6}{14} + 4 \text{ mol} \times RT \ln \frac{12}{21}$$

$$\Delta_{\text{mix}}G = 2 \text{ mol} \times 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \times 298 \text{ K} \times (\ln \frac{3}{7} + 2 \times \ln \frac{4}{7}) = -9744 \text{ J}$$

$$\approx -9.7 \text{ kJ}$$

Úkol č. 6.2 (Ebulioskopie)

O kolik bude vyšší normální bod varu roztoku 50.55 g manózy $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ($180.156 \text{ g mol}^{-1}$) v 1 kg H_2O oproti normálnímu bodu varu čisté vody? (molární výparná entalpie vody $\Delta H_{v,m} = 40.70 \text{ kJ mol}^{-1}$). [$\Delta T = 0.143 \text{ K}$]

Řešení: $R = 8.31447 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $T^* = 100.0 \text{ }^\circ\text{C} = 373.15 \text{ K}$

Nejprve vypočítáme molalitu dané organické látky dle vztahu $b = \frac{m_{\text{manózy}}}{M_{\text{manózy}} m_{\text{vody}}}$

Následně vypočteme ebulioskopickou konstantu pro vodu $K_E = \frac{M_{\text{vody}} RT^{*2}}{\Delta H_{v,m}}$, molární hmotnost vody je vyjádřena v kg mol^{-1} .

Zvýšení teploty pak vypočteme podle vztahu $\Delta T = K_E b$

Úkol č. 6.3

Teplota varu se po rozpuštění 0.598 g organické látky v 50.0 g benzenu zvýšila o 0.170 K. Určete její molární hmotnost. Hodnota ebulioskopické konstanty benzenu $K_E = 2.53 \text{ K kg mol}^{-1}$. [$M = 178 \text{ g mol}^{-1}$]

Řešení: $R = 8.31447 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Vypočteme molalitu ze znalosti ΔT a K_E dle vztahu $\Delta T = K_E b \longrightarrow b = \frac{\Delta T}{K_E}$

Dále využijeme (podobně jako v 6.2) $b = \frac{m_{\text{org. látky}}}{M_{\text{org. látky}} m_{\text{benzenu}}} \longrightarrow M_{\text{org. látky}} = \frac{m_{\text{org. látky}}}{b m_{\text{benzenu}}}$

Úkol č. 6.4

Vypočítejte hodnotu ebulioskopické konstanty hexanu z molární výparné entalpie ($\Delta H_{v,m} = 28.85 \text{ kJ mol}^{-1}$ při b.v.), relativní molekulové hmotnosti ($M = 86.18$) a teploty bodu varu ($68.73 \text{ }^\circ\text{C}$). [$K_E = 2.903 \text{ K kg mol}^{-1}$]

Řešení: $R = 8.31447 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Ebulioskopickou konstantu pro hexan vypočteme podle $K_E = \frac{M_{\text{hexan}}RT^{*2}}{\Delta H_{v,m}}$

Úkol č. 6.5 (Kryoskopie)

Kryoskopická konstanta cyklohexanu (bod tání $6.59 \text{ }^\circ\text{C}$) je $20.8 \text{ K kg mol}^{-1}$. Vypočítejte z této hodnoty molární entalpii tání cyklohexanu (experimentální hodnota je 2.68 jednotek). [$\Delta H_{t,m} = 2.632 \text{ kJ mol}^{-1}$]

Řešení:

Molární entalpii tání pro cyklohexan vypočteme podle $K_K = \frac{M_{\text{cyklohexan}}RT^{*2}}{\Delta H_{t,m}}$, molární hmotnost cyklohexanu dosadíme v kg.

Úkol č. 6.6

Kryoskopická konstanta kafru $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ ($152.23 \text{ g mol}^{-1}$; m.p. $175 \text{ }^\circ\text{C}$) je 40 K kg mol^{-1} . Homogenní směs připravená smícháním 981.2 mg kafru a 4.8 mg neznámé látky vykazuje bod tání nižší o 1.09 K než je bod tání čistého kafru. Jaká je molární hmotnost neznámé látky? [$M = 0.180 \text{ kg mol}^{-1}$]

Řešení:

Vypočteme molalitu ze znalosti ΔT a K_K dle vztahu $\Delta T = K_K b \longrightarrow b = \frac{\Delta T}{K_K}$

Dále využijeme (podobně jako v 6.2) $b = \frac{m_{\text{org. látky}}}{M_{\text{org. látky}} m_{\text{kafru}}} \longrightarrow M_{\text{org. látky}} = \frac{m_{\text{org. látky}}}{b m_{\text{kafru}}}$

Úkol č. 6.7 (Osmotický tlak)

Jaký osmotický tlak má vodný roztok o koncentraci $0.664 \text{ } \%$ laktózy $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ($342.296 \text{ g mol}^{-1}$) při $37 \text{ }^\circ\text{C}$ za předpokladu ideálního chování? [$\Pi = 50.0 \text{ kPa}$]

Řešení: Pokud není uvedeno jinak, bereme hmotnostní zlomek v 1 kg (1000 g) rozpouštědla, tedy v 1 kg je rozpuštěno 6.64 g laktózy, dále vypočteme látkové množství $n = m/M_{\text{laktózy}}$, pro výpočet koncentrace využijeme 1 dm^3 (pokud není uvedeno jinak), převedeme koncentraci z mol dm^{-3} na mol m^{-3} ($1 \text{ dm}^3 = 0.1^3 \text{ m}^3$)

Využijeme vztahu $\Pi = cRT$; někdy se v něm objevuje van't Hoffův faktor i , který má význam tehdy, pokud ionty disociují (NaCl , KCl ,...).

Úkol č. 6.8

Ve speciálním přístroji byl při teplotě $25 \text{ }^\circ\text{C}$ osmometricky 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 . Určete osmotický tlak a molární hmotnost polystyrenu. [$M = 87150 \text{ g mol}^{-1}$]

Řešení: Jednotky převedeme na metry, $g = 9.81 \text{ m s}^{-2}$

Využijeme vztahu $\Pi = \rho hg$

$$\Pi = cRT \dots c = \frac{\Pi}{RT} \dots \frac{n}{V} = \frac{\Pi}{RT} \dots n = \frac{\Pi V}{RT} \dots \frac{m}{M} = \frac{\Pi V}{RT} \dots M = \frac{mRT}{\Pi V}$$

Domácí úkol č. 6.9

Přidání 100 g látky do 750 g CCl_4 snížilo teplotu tání rozpouštědla o 10.5 K. Vypočtete molární hmotnost této látky, je-li hodnota kryoskopické konstanty 30 K kg mol^{-1} . [$M = 0.380 \text{ kg mol}^{-1}$]

Domácí úkol č. 6.10

Jaký osmotický tlak má vodný roztok, který obsahuje 10 g KCl v 1000 cm^3 vody při teplotě $25 \text{ }^\circ\text{C}$ za předpokladu ideálního chování? [$\Pi = 67.0 \text{ kPa}$]