

Úkol č. 9.1 (Vliv tlaku na chemický potenciál)

Vypočítejte, jaký bude mít vliv zvýšení tlaku o 100 kPa na kapalnou a pevnou fázi oxidu uhličitého ($M_r = 44.0 \text{ g mol}^{-1}$), které jsou ve vzájemné rovnováze, přičemž jejich hustoty jsou 2.35 g cm^{-3} a 2.50 g cm^{-3} .

Řešení:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = V_m \rightarrow \Delta \mu = V_m \Delta p$$

$$V_m = \frac{M_r}{\rho} \Rightarrow \Delta \mu = \frac{M_r \Delta p}{\rho} \dots 1.76 \text{ J mol}^{-1}(\text{s}) \dots 1.87 \text{ J mol}^{-1}(\text{l})$$

→ zvýšení tlaku způsobí tuhnutí.

Úkol č. 9.2 (Vliv tlaku na teplotu varu)

Odhadněte dT/dp pro vodu při její normální teplotě varu. Hodnota standardní výparné entalpie vody $\Delta_{\text{vap}}H^\ominus$ činí 40.7 kJ mol^{-1} . Jak se změní teplota varu vody, zvýší-li se tlak ze standardního na hodnotu o 10 kPa vyšší?

Řešení:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{T \Delta_{\text{vap}}V} \dots (\text{tzv. Troutonova konst.}) \dots \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{T} = 109.07 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \dots \Delta_{\text{vap}}V \approx V_m(\text{g})$$

$$V_m(\text{g}) = 0.0224 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{109.07}{0.0224} = 4869.20 \text{ Pa K}^{-1}$$

$$\frac{dT}{dp} = \frac{1}{4869.20} = 2.0537 \cdot 10^{-4} \text{ K Pa}^{-1} = 0.2053 \text{ K kPa}$$

$$dT = 0.2053 \cdot dp = 0.2053 \cdot 10 = 2.1 \text{ K}$$

Úkol č. 9.3 (Henryho zákon)

Vypočítejte rozpustnost (molalitu) oxidu uhličitého ve vodě při teplotě $25 \text{ }^\circ\text{C}$ při parciálním tlaku CO_2 10.132 kPa a 101.325 kPa . Henryho konstanta $K(\text{CO}_2) = 3.01 \cdot 10^3 \text{ kPa kg mol}^{-1}$.

Řešení: označme molalitu látky J jako b_J

$$p_J = b_J K_J$$

$$b_J = \frac{p_J}{K_J} = 3.37 \text{ mmol kg}^{-1} (p_1) \dots 0.0337 \text{ mol kg}^{-1} (p_2)$$

Úkol č. 9.4

Vypočítejte látkovou koncentraci nasyceného roztoku (rozpuštnost) dusíku ve vodě o hustotě $\rho(\text{H}_2\text{O}) = 0.99709 \text{ kg dm}^{-3}$, která je ve styku se vzduchem při teplotě 25°C . Jaké budou parciální tlaky složek, jestliže známe celkový tlak 91.2 kPa a víme-li, že vzduch obsahuje 75.52% dusíku ($M_r = 28.02 \text{ g mol}^{-1}$), 23.15% kyslíku ($M_r = 32.00 \text{ g mol}^{-1}$), 1.28% argonu ($M_r = 39.95 \text{ g mol}^{-1}$) a 0.046% oxidu uhličitého ($M_r = 44.0 \text{ g mol}^{-1}$). Henryho konstanta je pro dusík ve vodě $K(\text{N}_2) = 1.56 \cdot 10^5 \text{ kPa kg mol}^{-1}$. Nápověda: Molární zlomek nezávisí na celkové hmotnosti vzorku, zvolíme si pro snadnější výpočet 100 g vzorku. Vypočtené látkové množství jednotlivé složky poslouží k výpočtu jejich parciálních tlaků.

Řešení:

$$p_J = b_J K_J$$

$$p_J = x_J p \cdots x_J = \frac{n_J}{\sum_{j=1}^k n_j} \cdots n_J = \frac{m_J}{M_r(J)} \cdots w_J = \frac{m_J}{m_{\text{vzorku}}}$$

Vzorový výpočet pro dusík: $n_J = \frac{m_J}{M_r(J)} = \frac{75.52}{28.02} = 2.6952 \text{ mol}$ (pro celkový počet molů spočítat všechny složky).

$$\sum_{j=1}^k n_j = 3.4516 \text{ mol}$$

$$x_J = \frac{n_J}{\sum_{j=1}^k n_j} = 0.7809 \cdots p_J = x_J p = 71.2181 \text{ kPa}$$

$$b_J = \frac{p_J}{K_J} = 0.4565 \text{ mmol kg}^{-1} \cdots c_J = b_J \rho = 0.4552 \text{ mmol dm}^{-3}$$

Úkol č. 9.5 (Domácí úkol)

Zařízení pro karbonizaci vody dostupné pro domácí účely dodává oxid uhličitý při tlaku 506.625 kPa . Odhadněte látkovou koncentraci oxidu v sodovce. Henryho konstanta $K(\text{CO}_2) = 3.01 \cdot 10^3 \text{ kPa kg mol}^{-1}$.

Úkol č. 9.6 (Raoultův zákon)

Při měření rovnováhy mezi kapalinou a parou roztoku aceton (A)/methanol (M) při teplotě 57.2°C a tlaku 101.325 kPa bylo nalezeno, že pro $y_A = 0.516$ (molární zlomek látky A v páře) a $x_A = 0.400$ (molární zlomek látky A v kapalině). Vypočítejte na základě Raoultova zákona aktivity a aktivitní koeficienty. Tlaky par čistých složek při této teplotě jsou $p_A^* = 105.0 \text{ kPa}$ a $p_M^* = 73.5 \text{ kPa}$.

Řešení:

$$y_A = \frac{p_A}{p_A + p_M} = \frac{p_A}{101325} = 0.516 \Rightarrow p_A = 101325 \cdot 0.516 \text{ Pa} = 52283.7 \text{ Pa}$$

$$p_M = (101325 - 52283.7) \text{ Pa} = 49041.3 \text{ Pa}$$

$$a_A = \frac{p_A}{p_A^*} = \frac{52283.7}{105000} = 0.498794$$

$$a_M = \frac{p_M}{p_M^*} = \frac{49041.3}{73500} = 0.667229$$

$$\gamma_A = \frac{a_A}{x_A} = \frac{0.498794}{0.400} = \underline{1.246985}$$

$$\gamma_M = \frac{a_M}{x_M} = \frac{0.667229}{0.600} = \underline{1.112048}$$

Úkol č. 9.7

Při teplotě 300 K 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 páře je $y_A = 0.350$. Vypočítejte celkový tlak páry a složení kapalně směsi.

Řešení:

$$y_A = \frac{p_A}{p_{total}} = \frac{x_A p_A^*}{p_{total}} = 0.350$$

$$y_A + y_B = 1 \Rightarrow y_B = \frac{p_B}{p_{total}} = \frac{x_B p_B^*}{p_{total}} = 0.650$$

$$p_{total} = \frac{x_A p_A^*}{0.350} = \frac{x_B p_B^*}{0.650} \Rightarrow x_B = x_A \frac{0.650 p_A^*}{0.350 p_B^*}$$

$$x_A + x_B = 1$$

$$x_A + x_A \frac{0.650 p_A^*}{0.350 p_B^*} = 1$$

$$x_A \left(1 + \frac{0.650 p_A^*}{0.350 p_B^*} \right) = 1 \Rightarrow x_A = \frac{1}{1 + \frac{0.650 p_A^*}{0.350 p_B^*}} = \frac{1}{1 + \frac{0.650 \cdot 76.7}{0.350 \cdot 52.0}} = \underline{0.267}$$

Úkol č. 9.8

Dibromethen (DE, $p_{DE}^* = 22.9$ kPa při 358 K) a dibrompropen (DP, $p_{DP}^* = 17.1$ kPa při 358 K) tvoří téměř ideální roztok. Je-li $y_{DE} = 0.60$, jaký je celkový tlak, když je celý systém v kapalném stavu a jaké je složení páry, je-li převážná většina systému v kapalném stavu?

Řešení:

$$y_{DE} = \frac{p_{DE}}{p_{total}} = \frac{x_{DE} p_{DE}^*}{p_{total}} = 0.6$$

$$y_{DE} + y_{DP} = 1 \Rightarrow y_{DP} = \frac{p_{DP}}{p_{total}} = \frac{x_{DP} p_{DP}^*}{p_{total}} = 0.4$$

$$p_{total} = \frac{x_{DE} p_{DE}^*}{0.6} = \frac{x_{DP} p_{DP}^*}{0.4} \Rightarrow x_{DP} = x_{DE} \frac{0.4 p_{DE}^*}{0.6 p_{DP}^*}$$

$$x_{DE} + x_{DP} = 1$$

$$x_{DE} + x_{DE} \frac{0.4 p_{DE}^*}{0.6 p_{DP}^*} = 1$$

$$x_{DE} \left(1 + \frac{0.4 p_{DE}^*}{0.6 p_{DP}^*} \right) = 1 \Rightarrow x_{DE} = \frac{1}{1 + \frac{0.4 p_{DE}^*}{0.6 p_{DP}^*}} = \frac{1}{1 + \frac{0.4 \cdot 22.9}{0.6 \cdot 17.1}} = \underline{0.528}$$

$$x_{DP} = 1 - x_{DE} = 1 - 0.528 = \underline{0.472}$$

$$p_{total} = \frac{x_{DE} p_{DE}^*}{0.6} = \frac{0.528 \cdot 22.9}{0.6} \text{ kPa} = \underline{20.2 \text{ kPa}}$$