

## C4040 Fyzikální chemie II Seminární cv. 12

Řešení k vybraným příkladům.

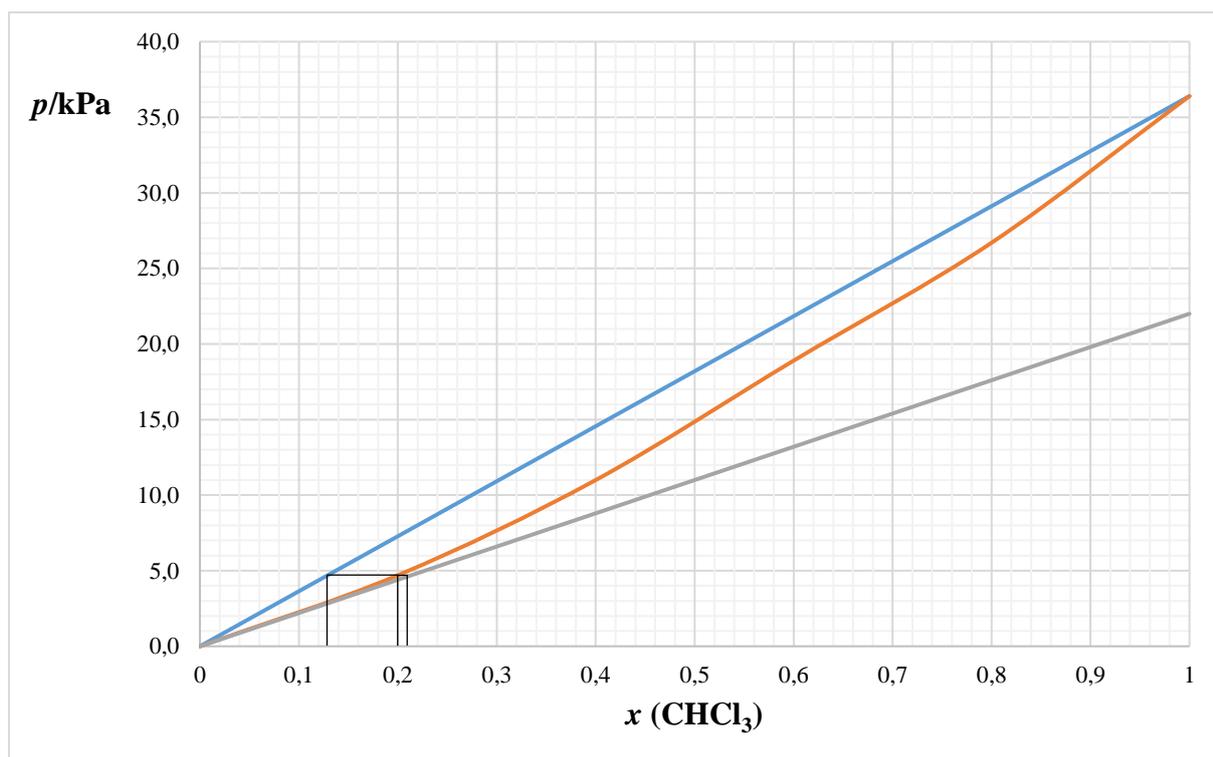
### Příklad 1:

$$x_A = 0.36; x_B = 1 - 0.36 = 0.64$$

$$\text{Raoult: } p_A = x_A p_A^* = 23.16 \text{ torr}; p_B = x_B p_B^* = 56.32 \text{ torr}; p = p_A + p_B = 80.18 \text{ torr}$$

$$\text{Dalton: } p_A = y_A p \dots y_A = 0.296; y_B = 0.704$$

### Příklad 2 + 3:



Př. 2) Situace, kdy se chloroform  $\text{CHCl}_3$  chová jako rozpouštědlo (solvent) využíváme Raoultova zákona (resp. jeho odchylek).

Parciální tlaky, které bychom naměřili, kdyby se náš systém choval naprosto ideálně (Raoultovsky), by byly následující:  $p_B = x_B p_B^*$  (B...chloroform);  $p_B^*$  je tenze nasycené páry pro čistou látku (kdyby tam byla sama), tj. 36.40 kPa. (v grafu se jedná o modrou přímku)

x (chloroform)	p (chloroform)/kPa
0.2	7.28
0.4	14.56
0.6	21.84
0.8	29.12
1.0	36.40

Naměřené hodnoty se ovšem od ideálních liší (v grafu se jedná o oranžovou křivku). Aktivita rozpouštědla představuje efektivní koncentraci rozpouštědla, tedy takovou koncentraci, kterou by chloroform měl, kdyby se systém choval podle Raoultova zákona. Platí:  $a_B = p_B / p_B^*$ . Aktivitní koeficienty pak vypočítáme podle  $a_B = \gamma_B x_B$ .

$x$ (chloroform)	$a$ (chloroform)	$\gamma$ (chloroform)
0.2	0.129	0.645
0.4	0.302	0.755
0.6	0.519	0.865
0.8	0.734	0.918

Př. 3) Situace, kdy se chloroform  $\text{CHCl}_3$  chová jako rozpuštěná látka využíváme Henryho zákona (resp. jeho odchylek).

Parciální tlaky, které bychom naměřili, kdyby se náš systém choval naprosto ideálně (podle Henryho zákona), by byly následující:  $p_B = K x_B$  (B...chloroform);  $K$  je Henryho konstanta s hodnotou 22.0 kPa, která je směrnici přímky šedé.

$x$ (chloroform)	$p$ (chloroform)/kPa
0.2	4.4
0.4	8.8
0.6	13.2
0.8	17.6
1.0	22.0

Naměřené hodnoty se ovšem od ideálních liší (v grafu se jedná o oranžovou křivku). Aktivita rozpuštěné látky představuje efektivní koncentraci, tedy takovou koncentraci, kterou by chloroform měl, kdyby se systém choval podle Henryho zákona. Platí:  $a_B = p_B / K$ . Aktivitní koeficienty pak vypočítáme podle  $a_B = \gamma_B x_B$ .

$x$ (chloroform)	$a$ (chloroform)	$\gamma$ (chloroform)
0.2	0.214	1.07
0.4	0.500	1.25
0.6	0.859	1.43
0.8	1.214	1.52

Henryho zákon tedy dobře platí pro malé koncentrace dané látky B (chloroformu). Pokud jej bude přebytek, Henryho zákon platit přestává a je třeba danou látku popsat Raoultovým zákonem.

#### Příklad 5:

Navazuje na 2 a 3.

Interakce jsou větší mezi molekulami chloroformu a acetonu, než mezi molekulami chloroformu navzájem. Jedná se o zápornou odchylku od Raoultova zákona. Azeotrop bude vřít při teplotě vyšší, bude se jednat o azeotrop s maximem.

#### Příklad 7:

molární zlomek ethanolu je roven 0.4 a teplota varu čistého ethanolu je 78.3°C.

$$\mu(l) = \mu^*(l) + RT \ln x_i$$

$$\mu(l) - \mu^*(l) = RT \ln x_i = -2677.50 \text{ J}$$

### Příklad 13:

Za vztahu níže vypočteme limitní iontovou vodivost  $\lambda_0^-$ : ( $76.3 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ )

$$u_- = \frac{\lambda_0^-}{F}$$

Dále platí vztah níže, ze kterého jsme schopni vypočítat rychlost chloridového aniontu. Dobu (čas) vypočteme z klasické fyziky  $s = vt$ . ( $v_- = 1.58 \cdot 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$ ;  $t = 2.5 \cdot 10^2 \text{ s}$ )

$$u_- = \frac{v_-}{E}$$

### Příklad 14:

Jaká je limitní molární vodivost KCl a ZnCl<sub>2</sub> při teplotě 25 °C, jestliže známe iontové pohyblivosti  $u$  pro K<sup>+</sup> rovno  $7.62 \cdot 10^{-8}$ , pro Zn<sup>2+</sup>  $5.47 \cdot 10^{-8}$  a pro Cl<sup>-</sup> rovno  $7.91 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$ ? [pro KCl  $A_m^0 = 14.98 \text{ mS m}^2 \text{ mol}^{-1}$ , pro ZnCl<sub>2</sub>  $A_m^0 = 25.82 \text{ mS m}^2 \text{ mol}^{-1}$ ]

Řešení: Faradayova konstanta  $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ , jednotku coulomb C lze vyjádřit jako [J V].

Vztah mezi limitní molární vodivostí a pohyblivostí lze vyjádřit  $A_m^0 = (z_+ u_+ v_+ + z_- u_- v_-) F$ , kde  $v_+ = v_- = 1$  pro KCl a  $v_+ = 1$ ,  $v_- = 2$  pro ZnCl<sub>2</sub>

### Příklad 15:

Limitní iontová vodivost iontu K<sup>+</sup> ve vodě při teplotě 25 °C je 73.5 a iontu SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 160.0 S cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>. Jaká je limitní molární vodivost K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> při téže teplotě? [ $A_m^0 = 307.0 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ]

Řešení:  $\text{K}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2 \text{K}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ , tedy  $v_+$  (pro K<sup>+</sup>) = 2 a  $v_-$  (pro SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) = 1

Využijeme tzv. zákona nezávislého putování iontů  $A_m^0 = v_+ \lambda_+ + v_- \lambda_-$ , kde  $\lambda$  značí limitní iontové vodivosti pro daný ion.

### Příklad 16-20:

Iontová síla se vypočte podle vztahu (v tomto případě bude mít iontová síla rozměr látkové koncentrace, případně molality) a molární koncentraci můžeme nahradit molalitou:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^k c_i z_i^2$$

Aby byla iontová síla bezrozměrná, je vhodné látkovou koncentraci (nebo molalitu) podělit standardní látkovou koncentrací (nebo molalitou), která je rovna 1 mol dm<sup>-3</sup> (1 mol kg<sup>-1</sup>)

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^k \frac{c_i}{c^\circ} z_i^2$$

Z Debye-Hückelova zákona lze vypočítat střední aktivitní koeficient:

$$\log \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| \sqrt{I}$$

kde  $A$  je pro vodné roztoky při teplotě 25 °C rovno 0.509.

*Řešení:*

Př. 16:  $I = 3$

Př. 17:  $I = 0.90$

Př. 18: pro  $\text{KNO}_3$ :  $m = 45.0$  g; pro  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ :  $m = 38.8$  g

Př. 19:  $I = 0.003$ ;  $\gamma_{\pm} = 0.880$

Př. 20:  $I = 0.125$ ;  $\gamma_{\pm}(\text{NaCl}) = 0.880$ ;  $\gamma_{\pm}(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = 0.437$