

**Univerza v Mariboru
FAKULTETA ZA KEMIJO IN KEMIJSKO TEHNOLOGIJO**

Aljana PETEK

**ZBIRKA REŠENIH NALOG IZ
FIZIKALNE KEMIJE I**

Zbrano gradivo

Maribor, 2009

Copyright 2009

Aljana Petek, Zbirka rešenih nalog iz fizikalne kemije I, zbrano gradivo

Avtor: doc. dr. Aljana Petek
Vrsta publikacije: zbrano gradivo
Založnik: FKKT Univerze Maribor
Naklada: On-line

Dostopno na naslovu: <http://atom.uni-mb.si/Stud/egradiva.php>

Gradiva iz publikacije, brez dovoljenja avtorja, ni dovoljeno kopirati, reproducirati, objavljati ali prevajati v druge jezike.

ISBN 978-961-248-190-2



CIP - Kataložni zapis o publikaciji
Univerzitetna knjižnica Maribor

544(075.8)(076)

PETEK, Aljana

Zbirka rešenih nalog iz fizikalne kemije I
[Elektronski vir] : zbrano gradivo / Aljana Petek.
- Maribor : Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, 2009

ISBN 978-961-248-190-2
COBISS.SI-ID 63899649

Uvod

Zbirko sestavljajo rešeni primeri nalog iz vsebin Fizikalne kemije I in je namenjena študentom kot dopolnilno gradivo za utrjevanje ter preverjanje znanja in razumevanja.

Naloge so povzete iz naslednjih literaturnih virov:

- Peter Atkins, Julio de Paula, Physical Chemistry, Oxford University Press, Oxford, Seventh edition, 2002
- Peter Atkins, Physical Chemistry, Oxford University Press, Oxford, Sixth edition 1998, Fifth edition 1994
- Robert J. Silbey, Robert A. Alberty, Mounqi G. Bawendi, Physical Chemistry, John Wiley & Sons, Inc., 2005

Maribor, marec 2009

Aljana Petek

Vsebina

1. Lastnosti plinov	4
2. Prvi zakon termodinamike	10
3. Prvi zakon: uporaba	17
4. Drugi zakon termodinamike	19
5. Drugi zakon termodinamike – uporaba	22
6. Ravnotežje faz: čista snov	27
7. Enostavne mešanice	32
8. Fazni diagrami	46
9. Kemijsko ravnotežje	50

1. Lastnosti plinov

1.1) V posodi s prostornino 10 L imamo 1 mol N_2 in 3 mole H_2 pri 298 K. Kakšen je celotni tlak, če se obe komponenti obnašata kot idealni plin? Izračunajte še celotni tlak, ko k obstoječi mešanici dodamo še 1 mol N_2 in 2 mola O_2 pri 298 K.

Rešitev:

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{4 \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ Nm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{10 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3} = 991,03 \text{ kPa}$$

$$p = 991,03 \text{ kPa}$$

$$(b) \quad p = \frac{nRT}{V} = \frac{7 \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ Nm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{10 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3} = 1734,30 \text{ kPa}$$

$$p = 1734,30 \text{ kPa}$$

1.2) Približna sestava suhega zraka na morski je gladini v masnih odstotkih: $N_2 = 75,5 \%$, $O_2 = 23,2 \%$ in $Ar = 1,3 \%$. Kakšni so parcialni tlaki posamezne komponente, če je celotni tlak 101,3 kPa?

Rešitev:

$$p_1 = x_1 p \quad x_{N_2} = \frac{2,696 \text{ mol}}{(2,696 + 0,725 + 0,0325) \text{ mol}} = 0,78$$

$$p_{N_2} = 0,78 \cdot 101,3 \text{ kPa} = 79,01 \text{ kPa}$$

$$p_{N_2} = 79,01 \text{ kPa}$$

$$x_{O_2} = \frac{0,725 \text{ mol}}{(2,696 + 0,725 + 0,0325) \text{ mol}} = 0,21$$

$$p_{O_2} = 21,3 \text{ kPa}$$

$$p_{Ar} = p - (p_{N_2} + p_{O_2}) = (101,3 - 100,31) \text{ kPa} = 0,99 \text{ kPa}$$

$$p_{Ar} = 0,99 \text{ kPa}$$

Ali: $p_1 V = n_1 RT$ $p_1 = \frac{m_1 RT}{M_1 V}$ $p = \frac{m_z RT}{M_z \cdot V}$

$$p_{N_2} = \frac{m_{N_2}}{M_{N_2}} \cdot \frac{p \cdot M_z}{m_z} \quad m_z = 100 \text{ g}, \quad m_{N_2} = 75,5 \text{ g}$$

povprečna molska masa zraka: $M_z = x_{N_2} M_{N_2} + x_{O_2} M_{O_2} + x_{Ar} M_{Ar}$

$$M_z = \frac{2,696 \text{ mol}}{(2,696 + 0,725 + 0,0325) \text{ mol}} 28 \text{ g mol}^{-1} + \frac{0,725 \text{ mol}}{3,453 \text{ mol}} 32 \text{ g mol}^{-1} + \frac{0,0325 \text{ mol}}{3,453 \text{ mol}} 39,95 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M_z = (21,86 + 6,72 + 0,38) \text{ g mol}^{-1} = 28,96 \text{ g mol}^{-1}$$

$$p_{N_2} = \frac{75,5 \text{ g}}{28 \text{ g mol}^{-1}} \cdot \frac{101,3 \cdot 10^3 \text{ Pa} \cdot 28,96 \text{ g mol}^{-1}}{100 \text{ g}} = 79,1 \text{ kPa}$$

$$p_{N_2} = 79,1 \text{ kPa}$$

$$p_{O_2} = 21,27 \text{ kPa}$$

$$p_{Ar} = 0,93 \text{ kPa}$$

1.3) Izračunajte molsko prostornino metana pri 0 °C in 5,066 MPa po:

(a) enačbi stanja za idealni plin, (b) van der Waalsovi enačbi; $a = 2,303 \text{ bar L}^2 \text{ mol}^{-2}$ in $b = 4,31 \cdot 10^{-2} \text{ L mol}^{-1}$.

Rešitev:

(a) $pV_m = RT$

$$V_m = \frac{RT}{p} = \frac{8,314 \text{ N m mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 273,15 \text{ K}}{5,066 \cdot 10^6 \text{ N m}^{-2}} = 4,48 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$V_m = 4,48 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

(b) $\left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) \cdot (V_m - b) = RT$

Enačbo preuredimo:
$$V_m = \frac{RT}{\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)} + b$$

$$V_{m,1} = \frac{8,314 \text{ N m mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 273,15 \text{ K}}{\left(5,066 \cdot 10^6 \text{ N m}^{-2} + \frac{2,303 \cdot 10^5 \text{ N m}^{-2} 10^{-6} \text{ m}^6 \text{ mol}^{-2}}{(4,48 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1})^2}\right)} + 4,31 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$V_{m,1} = \frac{2270,97 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}}{6,2134 \cdot 10^6} + 4,31 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} = 4,086 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$V_{m,2} = \frac{8,314 \text{ N m mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 273,15 \text{ K}}{\left(5,066 \cdot 10^6 \text{ N m}^{-2} + \frac{2,303 \cdot 10^5 \text{ N m}^{-2} 10^{-6} \text{ m}^6 \text{ mol}^{-2}}{(4,086 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1})^2}\right)} + 4,31 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$V_{m,2} = \frac{2270,97 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}}{6,445 \cdot 10^6} + 4,31 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} = 3,955 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$V_{m,3} = \frac{8,314 \text{ N m mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 273,15 \text{ K}}{\left(5,066 \cdot 10^6 \text{ N m}^{-2} + \frac{2,303 \cdot 10^5 \text{ N m}^{-2} 10^{-6} \text{ m}^6 \text{ mol}^{-2}}{(3,955 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1})^2}\right)} + 4,31 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$V_{m,3} = \frac{2270,97 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}}{6,538 \cdot 10^6} + 4,31 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} = 3,904 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$V_{m,4} = \frac{2270,97 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}}{6,577 \cdot 10^6} + 4,31 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} = 3,884 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$V_{m,5} = \frac{2270,97 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}}{6,593 \cdot 10^6} + 4,31 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} = 3,875 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$V_{m,6} = \frac{2270,97 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}}{6,599 \cdot 10^6} + 4,31 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} = 3,872 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$V_{m,7} = \frac{2270,97 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}}{6,602 \cdot 10^6} + 4,31 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} = 3,871 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$V_m = 3,871 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

1.4) V posodi se nahaja CO₂ pri 137 °C. Molska prostornina je 0,07 L mol⁻¹. Izračunajte tlak z uporabo: (a) enačbe stanja za idealen plin, (b) van der Waalsove enačbe;

$$a = 3,66 \cdot 10^{-1} \text{ Pa m}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ in } b = 42,7 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Rešitev:

$$(a) \quad pV_m = RT \quad p = \frac{RT}{V_m} = \frac{8,314 \text{ N m mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 410,15 \text{ K}}{0,07 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}} = 48714,1 \text{ kPa}$$

$$p = 48714,1 \text{ kPa}$$

$$(b) \quad \left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) \cdot (V_m - b) = RT$$

$$p = \frac{RT}{(V_m - b)} - \frac{a}{V_m^2}$$

$$p = \frac{8,314 \text{ N m mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 410,15 \text{ K}}{(0,07 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} - 42,7 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1})} - \frac{3,66 \cdot 10^{-1} \text{ N m}^{-2} \text{ m}^6 \text{ mol}^{-2}}{(0,07 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1})^2}$$

$$p = \frac{3409,99 \text{ N m}}{(2,73 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3)} - \frac{3,66 \cdot 10^{-1} \text{ N m}^{-2} \text{ m}^6 \text{ mol}^{-2}}{(0,07 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1})^2}$$

$$p = \frac{3409,99 \text{ N m}}{(2,73 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3)} - \frac{3,66 \cdot 10^{-1} \text{ N m}^{-2} \text{ m}^6 \text{ mol}^{-2}}{(0,07 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1})^2}$$

$$p = 124908,06 \text{ kPa} - 74693,88 \text{ kPa}$$

$$p = 50214,18 \text{ kPa}$$

1.5) Kakšen je tlak na višini 2500 m, če vzamemo, da je povprečna molska masa zraka 29 g mol⁻¹ in temperatura 15 °C.

Rešitev:

$$p = p_0 \cdot e^{-\frac{M g h}{RT}} = 101,3 \text{ kPa} \cdot e^{-\frac{0,029 \text{ kg mol}^{-1} \cdot 10 \text{ m s}^{-2} \cdot 2500 \text{ m}}{8,314 \text{ N m mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 288,15 \text{ K}}} = 74,848 \text{ kPa}$$

$$p = 74,85 \text{ kPa}$$

1.6) Izračunajte molsko maso kisika pri 273,15 K iz naslednjih podatkov:

p / Pa	75975	50650	25325
gostota (ρ) / (g L^{-1})	1,07144	0,714110	0,356975

(b) Določite še drugi virialni koeficient $B'(T)$ in $B(T)$!

Rešitev:

$$pV = nRT(1 + B'(T)p + \dots)$$

$$pV = \frac{m}{M}RT(1 + B'(T)p + \dots)$$

$$p = \frac{m}{V} \frac{RT}{M} (1 + B'(T)p + \dots)$$

$$p = \rho \frac{RT}{M} (1 + B'(T)p + \dots)$$

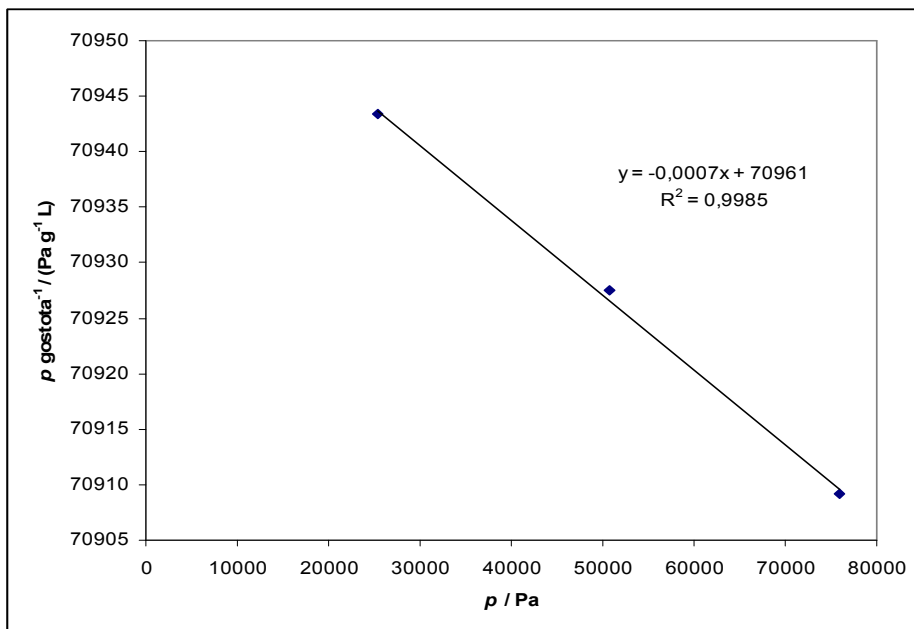
$$\frac{p}{\rho} = \frac{RT}{M} (1 + B'(T)p + \dots)$$

$$\frac{p}{\rho} = \frac{RT}{M} + \frac{RT}{M} B'(T)p + \dots$$

Narišemo graf $\frac{p}{\rho}$ v odvisnosti od tlaka in odčitamo odsek na ordinati pri tlaku 0.

Odsek je enak $\frac{RT}{M}$.

p / Pa	75975	50650	25325
$\frac{p}{\rho} / (\text{Pa g}^{-1} \text{L})$	70909,244	70927,448	70943,343



$$\frac{RT}{M} = 70961 \text{ (Pa g}^{-1} \text{ L)} \quad M = \frac{8,314 \text{ N m } 273,15 \text{ K m}^2}{\text{mol K } 70961 \text{ N g}^{-1} 10^{-3} \text{ m}^3} = 32,003 \text{ g/mol}$$

$$M = 32,0 \text{ g/mol}$$

(b) Naklon premice je enak: $\frac{RT}{M} B(T) = -0,0007 \text{ g}^{-1} \text{ L}$

$$70961 \text{ Pa g}^{-1} \text{ L} \cdot B(T) = -0,0007 \text{ g}^{-1} \text{ L}$$

$$B(T) = -9,865 \cdot 10^{-9} \text{ Pa}^{-1}$$

$$B(T) = \frac{B(T)}{RT}$$

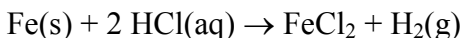
$$B(T) = B(T) RT = -9,865 \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{N}} 8,314 \text{ N m mol}^{-1} \text{ K}^{-1} 273,15 \text{ K} = -22403,11 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3 / \text{mol}$$

$$B(T) = -22,4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

2. Prvi zakon termodinamike

2.1) Izračunajte opravljeno volumsko delo pri reakciji 50 g železa s solno kislino v (a) zaprti posodi s stalno prostornino in (b) v odprti posodi pri 25 °C.

Rešitev:



(a) $w = 0$ ker je $\Delta V = 0$

(b) 1 mol $\text{H}_2(\text{g})$ nastane pri reakciji iz 1 mola Fe;

$$n(\text{Fe}) = \frac{50 \text{ g}}{55,85 \text{ g mol}^{-1}} = 0,895 \text{ mol} \Rightarrow n(\text{H}_2) = 0,895 \text{ mol}$$

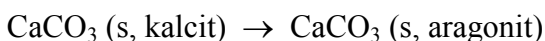
$$w = -p_{\text{ex}} \Delta V = -p_{\text{ex}} \frac{n(\text{H}_2) R T}{p_{\text{ex}}} = -0,895 \text{ mol} \times (8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (298 \text{ K}) \approx -2,2 \text{ kJ}$$

$$w = -2,2 \text{ kJ}$$

Sistem (reakcijska mešanica) opravi 2,2 kJ dela, ko izrine atmosfero.

2.2) Sprememba notranje energije pri pretvorbi 1,0 mola CaCO_3 v obliki kalcita v CaCO_3 v obliki aragonita je +0,21 kJ. Izračunajte razliko med spremembo entalpije in spremembo notranje energije pri tlaku 1,0 bar, če je gostota kalcita $2,71 \text{ g cm}^{-3}$ in aragonita $2,93 \text{ g cm}^{-3}$.

Rešitev:



Pri pretvorbi je:

$$\Delta H = H(\text{aragonita}) - H(\text{kalcita}) = \{U(\text{arag.}) + pV(\text{arag.})\} - \{U(\text{kalc.}) + pV(\text{kalc.})\} = \Delta U + p\{V(\text{arag.}) - V(\text{kalc.})\} = \Delta U + p\Delta V$$

$$M(\text{CaCO}_3) = 100 \text{ g mol}^{-1}$$

$$V(\text{arag.}) = \frac{100 \text{ g mol}^{-1}}{2,93 \text{ g cm}^{-3}} = 34,13 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \quad V(\text{kalc.}) = \frac{100 \text{ g mol}^{-1}}{2,71 \text{ g cm}^{-3}} = 36,90 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$p\Delta V = (1,0 \times 10^5 \text{ Pa}) \times (34,13 - 36,90) \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} = -0,277 \text{ J} = -0,3 \text{ J}$$

$$\Delta H - \Delta U = -0,3 \text{ J}$$

Razlika je: $\Delta H - \Delta U = -0,3 \text{ J}$, kar je samo 0,1 odstotek vrednosti ΔU . Vidimo, da je v večini primerov za kondenzirane sisteme (trdno, tekoče) razlika zanemarljiva, le pri visokih tlakih moramo upoštevati $p\Delta V$.

2.3) Kemijska reakcija poteka v posodi v obliki valja, katere presek je 100 cm^2 . Bat se premakne za 10 cm, kot posledica reakcije v posodi. Zunanji tlak je 101,3 kPa. Izračunajte delo, ki ga opravi sistem!

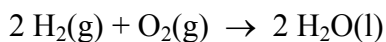
Rešitev:

$$w = -p_{\text{ex}} \Delta V = -101,3 \cdot 10^3 \text{ N m}^{-2} \cdot 1000 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 = -101,3 \text{ J}$$

$$w = -101,3 \text{ J}$$

2.4) Izračunajte razliko med ΔH in ΔU pri nastanku 2 molov tekoče vode iz plinastega vodika in plinastega kisika pri 298 K!

Rešitev:



$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V$$

$$\Delta V = \Delta V_{\text{g}} \quad \text{ker } V_{\text{g}} \gg V_{\text{l}} \quad \text{in} \quad p\Delta V = \Delta n_{\text{g}} RT$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_{\text{g}} RT \quad \Delta H - \Delta U = \Delta n_{\text{g}} RT$$

Δn_g je sprememba množine plinastih snovi pri reakciji.

$$\Delta n_g = 0 - (2 + 1) \text{ mol} = -3 \text{ mol}$$

$$\Delta H - \Delta U = -3 \text{ mol } RT = -7,4 \text{ kJ}$$

$$\Delta H - \Delta U = -7,4 \text{ kJ}$$

2.5) Vodo segrevamo, da vre pri tlaku 101,3 kPa. Pri prehodu toka 0,50 A iz 12 V baterije v času 300 s skozi upor, ki je v termičnem stiku z vodo, je izparelo 0,798 g vode. Izračunajte spremembo notranje energije in entalpije 1 mola vode pri temperaturi vrelišča!

Rešitev:

$$q_p = 0,50 \text{ A} \cdot 12 \text{ V} \cdot 300 \text{ s} = 1800 \text{ J} \quad \text{za} \quad n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{0,798 \text{ g}}{18 \text{ g mol}^{-1}} = 0,0443 \text{ mol}$$

$$\text{Za 1 mol vode:} \quad q_p = \frac{1800 \text{ J}}{0,0443 \text{ mol}} = 40632 \text{ J mol}^{-1}$$

$$q_p = \Delta H = 40632 \text{ J mol}^{-1}$$



$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT$$

$$\Delta U = \Delta H - \Delta n_g RT \quad \text{in} \quad \Delta n_g = 1 \text{ mol}$$

$$\Delta U = 40632 \text{ J mol}^{-1} - 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 373,15 \text{ K}$$

$$\Delta U = 37529 \text{ J mol}^{-1}$$

2.6) Idealnemu plinu se vrednost toplotne kapacitete pri stalnem tlaku spreminja s temperaturo po enačbi: $c_{p,m} / (\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) = 20,17 + 0,3665 \cdot \left(\frac{T}{\text{K}}\right)$. Izračunajte q , w , ΔU in

ΔH , če se 1 molu plina zviša temperatura iz 25 °C na 200 °C (a) pri stalnem tlaku, (b) pri stalni prostornini.

Rešitev:

(a) $\Delta H = q$ ker je tlak stalen.

$$dH = c_{p,m} dT \quad \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} (20,17 + 0,3665 T) dT$$

$$\Delta H / (\text{J mol}^{-1}) = 20,17(T_2 - T_1) + 0,3665 \cdot \frac{1}{2}(T_2^2 - T_1^2)$$

$$\Delta H / (\text{J mol}^{-1}) = 20,17(473 - 298) + 0,3665 \cdot \frac{1}{2}(473^2 - 298^2) = 28255$$

$$\Delta H = 28,3 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = 28,3 \text{ kJ} = q$$

$$w = -p_{ex} \Delta V = -\Delta(pV) \quad \text{idealni plin: } \Delta(pV) = \Delta(nRT) \Rightarrow \Delta(pV) = nR\Delta T$$

$$w = -nR\Delta T = 1 \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 175 \text{ K} = -1,45 \text{ kJ}$$

$$w = -1,45 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = q + w = 28,3 \text{ kJ} - 1,45 \text{ kJ} = 26,8 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = 26,8 \text{ kJ}$$

(b) $\Delta U = q$; prostornina je stalna in je $w = 0$

$$\Delta U = 26,8 \text{ kJ}$$

$$q = 26,8 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = 28,3 \text{ kJ}$$

2.7) Imamo 3,0 mole idealnega plina pri 200 K in 202,6 kPa, ki ga stisnemo adiabatno reverzibilno dokler temperatura ne doseže 250 K. Molska toplotna kapaciteta pri stalni prostornini znaša za plin 27,5 J mol⁻¹ K⁻¹. Izračunajte q , w , ΔU , ΔH ter končni tlak in prostornino!

Rešitev:

$q=0$ za adiabatni proces

$\Delta U = n c_{v,m} \Delta T$ za idealen plin

$$\Delta U = 3,0 \text{ mol} \cdot 27,5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 50 \text{ K} = 4,1 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = 4,1 \text{ kJ}$$

$$w = \Delta U - q = \Delta U = 4,1 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + n R \Delta T = 4100 \text{ J} + 3 \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 50 \text{ K} = 5,4 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = 5,4 \text{ kJ}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\frac{R}{c_v}} \quad V_2 = V_1 \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^{\frac{c_v}{R}}$$

$$V_1 = \frac{n R T_1}{p_1} = \frac{3 \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 200 \text{ K}}{202,6 \cdot 10^3 \text{ N m}^{-2}} = 0,0246 \text{ m}^3$$

$$V_2 = 0,0246 \text{ m}^3 \left(\frac{200 \text{ K}}{250 \text{ K}} \right)^{3,31} = 0,0118 \text{ m}^3$$

$$V_2 = 0,0118 \text{ m}^3$$

$$p_2 = \frac{n R T_2}{V_2} = \frac{3 \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 250 \text{ K}}{0,0118 \text{ m}^3} = 528,43 \text{ kPa}$$

$$p_2 = 528,43 \text{ kPa}$$

2.8) V posodi se nahaja 65,0 g ksenona pri 202,6 kPa in 298 K. Plin nato ekspandira

(a) adiabatno reverzibilno do 101,3 kPa, (b) adiabatno proti stalnemu tlaku 101,3 kPa. Za oba primera izračunajte končno temperaturo!

Rešitev:

$$(a) \quad n = \frac{65 \text{ g}}{131,29 \text{ g mol}^{-1}} = 0,495 \text{ mol}$$

$$V_1 = \frac{n R T_1}{p_1} = \frac{0,495 \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ Nm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{202,6 \cdot 10^3 \text{ Nm}^{-2}} = 6,05 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$q=0 \quad \Delta U = w$$

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma \quad V_2^\gamma = \frac{p_1 V_1^\gamma}{p_2} = \frac{202,6 \cdot 10^3 \text{ Nm}^{-2} (6,05 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3)^\gamma}{101,3 \cdot 10^3 \text{ Nm}^{-2}}$$

$$\gamma = \frac{c_{p,m}}{c_{v,m}} = \frac{20,786 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}{20,786 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} - 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} = 1,67$$

$$V_2 = 9,15 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$T_2 = \frac{p_2 V_2}{n R} = \frac{101,3 \cdot 10^3 \text{ Nm}^{-2} \cdot 9,15 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{0,495 \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ Nm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} = 225,22 \text{ K}$$

$$T_2 = 225,22 \text{ K}$$

$$(b) \quad n = \frac{65 \text{ g}}{131,29 \text{ g mol}^{-1}} = 0,495 \text{ mol}$$

$$V_1 = \frac{n R T_1}{p_1} = \frac{0,495 \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ Nm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{202,6 \cdot 10^3 \text{ Nm}^{-2}} = 6,05 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$q=0 \quad \Delta U = w$$

$$-p_{\text{ex}} \Delta V = n c_{v,m} \Delta T$$

$$-p_2 (V_2 - V_1) = n c_{v,m} (T_2 - T_1)$$

$$-p_2 (V_2 - V_1) = n c_{v,m} \left(\frac{p_2 V_2}{n R} - T_1 \right)$$

$$-p_2 V_2 + p_2 V_1 = \left(\frac{n c_{v,m} p_2 V_2}{n R} - n c_{v,m} T_1 \right)$$

$$V_2 = \frac{p_2 V_1 + n c_{V,m} T_1}{\frac{n c_{V,m} p_2}{n R} + p_2} = \frac{101,3 \cdot 10^3 \text{ N m}^{-2} \cdot 6,05 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 + 0,495 \text{ mol} \cdot 12,472 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{\frac{0,495 \text{ mol} \cdot 12,472 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 101,3 \cdot 10^3 \text{ N m}^{-2}}{0,495 \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} + 101,3 \cdot 10^3 \text{ N m}^{-2}}$$

$$V_2 = 9,68 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$T_2 = \frac{p_2 V_2}{n R} = \frac{101,3 \cdot 10^3 \text{ N m}^{-2} \cdot 9,68 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{0,495 \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ N m mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} = 238,3 \text{ K}$$

$$T_2 = 238,3 \text{ K}$$

2.9) 4,50 g metana zavzema 12,7 L pri 310 K. (a) Izračunajte opravljeno delo, če plin ekspandiramo izotermno proti stalnemu zunanjemu tlaku 26,66 kPa dokler se njegova prostornina ne poveča za 3,3 L. (b) Izračunajte opravljeno delo, če bi ekspanzijo izvedli reverzibilno. Koliko toplote se izmenja v posameznem primeru, kakšni sta ΔU in ΔH ?

Rešitev:

$$(a) \quad w = -p_{ex} \Delta V = -26,66 \cdot 10^3 \text{ N m}^{-2} (3,3 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3) = -88 \text{ J}$$

$$w = -88 \text{ J}$$

$$T = \text{konst.} \Rightarrow dT = 0; \quad \Delta U = n c_{V,m} \Delta T = 0$$

$$\Delta U = q + w \quad q = -w = 88 \text{ J} \quad q = 88 \text{ J}$$

$$T = \text{konst.} \Rightarrow dT = 0; \quad \Delta H = n c_{p,m} \Delta T = 0 \quad \Delta H = 0$$

$$(b) \quad w = -n R T \ln \frac{V_2}{V_1} = -\frac{4,50 \text{ g}}{16,0 \text{ g mol}^{-1}} \cdot 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 310 \text{ K} \ln \frac{16,0 \text{ L}}{12,7 \text{ L}} = -167 \text{ J}$$

$$w = -167 \text{ J}$$

$$T = \text{konst.} \Rightarrow dT = 0; \quad \Delta U = n c_{V,m} \Delta T = 0$$

$$\Delta U = q + w \quad q = -w = 167 \text{ J} \quad q = 167 \text{ J}$$

$$T = \text{konst.} \Rightarrow dT = 0; \quad \Delta H = n c_{p,m} \Delta T = 0 \quad \Delta H = 0$$

3. Prvi zakon: uporaba

3.1) Izračunajte notranji tlak π_T (a) za idealen plin in (b) za van der Wallsov plin!

Rešitev:

$$(a) \quad \pi_T = T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \qquad pV = nRT$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{nR}{V}$$

$$\pi_T = T \frac{nR}{V} - p = p - p = 0$$

$$\pi_T = 0$$

$$(b) \quad \pi_T = T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \qquad p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{n \cdot R}{V - nb}$$

$$\pi_T = T \cdot \frac{n \cdot R}{V - nb} - \frac{nRT}{V - nb} + \frac{n^2 a}{V^2}$$

$$\pi_T = \frac{n^2 a}{V^2}$$

3.2) Izračunajte spremembo entalpije 50 g CO₂ pri izotermnem stiskanju (25 °C) iz 101,3 kPa na 1013 kPa. Joule-Thomsonov koeficient je 1,070 °C bar⁻¹ in toplotna kapaciteta pri stalnem tlaku je 36,61 J mol⁻¹ K⁻¹.

Rešitev:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT = \mu_T dp + c_p dT$$

$$\mu_T = - \mu c_p$$

$$T = \text{konst.} \Rightarrow dT = 0 \Rightarrow dH = -\mu c_p dp$$

$$\Delta H = -1,070 K \frac{1}{10^5 \text{ Nm}^{-2}} 36,61 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} (1013 - 101,3) \cdot 10^3 \text{ Nm}^{-2} = -357,14 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta H = -357,14 \text{ J mol}^{-1}$$

3.3) Pri 20 °C in 101,3 kPa je izotermična stisljivost vode $4,88 \cdot 10^{-6} \text{ bar}^{-1}$. Kakšna je sprememba prostornine, če 50 cm³ vode izpostavimo povečanju tlaka za 1000 barov pri konstantni temperaturi?

Rešitev:

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

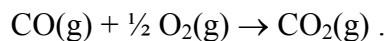
$$\int_{V_1}^{V_2} dV = - \int_{p_1}^{p_2} V \kappa_T dp$$

$$\Delta V = -V \kappa_T \Delta p = -50 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 4,88 \cdot 10^{-6} \text{ bar}^{-1} 1000 \text{ bar} = -0,244 \text{ cm}^3$$

$$\Delta V = -0,244 \text{ cm}^3$$

4. Drugi zakon termodinamike

4.1) Izračunajte standardno reakcijsko Gibbsovo energijo za reakcijo



Pri 298 K so podane:

	$\Delta_f G^0 / (\text{kJ mol}^{-1})$
CO ₂ (g)	-394,4
CO(g)	-137,2
O ₂ (g)	0,0

Rešitev:

$$\Delta_r G^0 = \Delta_f G^0(\text{CO}_2, \text{g}) - (\Delta_f G^0(\text{CO}, \text{g}) + \Delta_f G^0(\text{O}_2, \text{g}))$$

$$\Delta_r G^0 = (-394,4 - (-137,2 + 0,0)) \text{ kJ mol}^{-1} = -257,2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

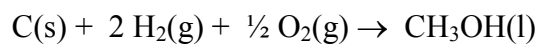
$$\Delta_r G^0 = -257,2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

4.2) Izračunajte standardno reakcijsko Gibbsovo energijo za sežig CH₄(g) pri 298 K.

(**Rešitev:** -818 kJ mol⁻¹)

4.3) Izračunajte standardno tvorbeno Helmholtzovo energijo za CH₃OH(l) pri 298 K iz standardne tvorbene Gibbsove energije in predpostavke, da sta H₂ in O₂ idealna plina.

Rešitev:



$$\Delta_t A^0 = \Delta_t U^0 - T \Delta_r S^0$$

$$\Delta_t G^0 = \Delta_t H^0 - T \Delta_r S^0 = \Delta_t U^0 + \Delta n(\text{g}) RT - T \Delta_r S^0 = \Delta_t A^0 + \Delta n(\text{g}) RT$$

$$\Delta_t A^0 = \Delta_t G^0 - \Delta n(\text{g}) RT = -166270 \text{ J/mol} - (-2,5 \cdot 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K})$$

$$\Delta_t A^0 = -160,076 \text{ kJ/mol}$$

4.5) Standardna molska entropija $\text{NH}_3(\text{g})$ je $192,45 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ pri 298 K in

$$c_{p,m}(\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) = 29,75 + 25,1 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1} \cdot T - 1,55 \cdot 10^5 \text{ K}^2 \cdot T^{-2}.$$

Izračunajte standardno molsko entropijo pri (a) $100 \text{ }^\circ\text{C}$ in (b) $500 \text{ }^\circ\text{C}$.

Rešitev:

$$S_m^0(T) = S_m^0(298 \text{ K}) + \Delta S$$

$$(a) \quad \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} c_{p,m} \frac{dT}{T} = \int_{T_1}^{T_2} (29,75 + 25,1 \cdot 10^{-3} T - 1,55 \cdot 10^5 T^{-2}) \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S = \left(29,75 \ln \frac{T_2}{T_1} + 25,1 \cdot 10^{-3} (T_2 - T_1) + \frac{1}{2} \cdot 1,55 \cdot 10^5 \left(\frac{1}{T_2^2} - \frac{1}{T_1^2} \right) \right) = 8,245 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$S_m^0(373 \text{ K}) = (192,45 + 8,24) \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 200,7 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$S_m^0(373 \text{ K}) = 200,7 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$(b) \quad S_m^0(773 \text{ K}) = 232,0 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

4.6) Pri $27 \text{ }^\circ\text{C}$ in $101,3 \text{ kPa}$ imamo 1 mol enoatomnega idealnega plina. Plin ekspanziramo adiabatno proti stalnemu zunanjemu tlaku $50,65 \text{ kPa}$. Določite q , w , ΔU ,

ΔH , ΔS , $\Delta S_{\text{ok.}}$, $\Delta S_{\text{cel.}}$. Uporabite za $c_{V,m} = \frac{3}{2} R$.

Rešitev:

$$q = 0 \quad \text{in} \quad \Delta U = q + w \quad \Rightarrow \quad \Delta U = w$$

$$-p_{\text{ex}} \Delta V = n c_{V,m} \Delta T$$

$$-p_{\text{ex}} (V_2 - V_1) = n c_{V,m} (T_2 - T_1)$$

$$-p_2 \left(\frac{n R T_2}{p_2} - \frac{n R T_1}{p_1} \right) = n c_{V,m} (T_2 - T_1)$$

$$-\left(nRT_2 - \frac{p_2 nRT_1}{p_1}\right) = n c_{v,m} (T_2 - T_1)$$

$$T_2 = \frac{\frac{p_2 nRT_1}{p_1} + n c_v T_1}{n c_v + n R}$$

$$T_2 = \frac{\frac{50,65 \text{ kPa} \cdot 1 \text{ mol} \cdot R \cdot 300 \text{ K}}{101,3 \text{ kPa}} + 1 \text{ mol} \cdot \frac{3}{2} R \cdot 300 \text{ K}}{1 \text{ mol} \cdot \frac{3}{2} R + n R}$$

$$T_2 = 240 \text{ K}$$

$$\Delta U = n c_{v,m} (T_2 - T_1) = 1 \text{ mol} \cdot \frac{3}{2} R (240 - 300) \text{ K} = -750 \text{ J}$$

$$\Delta U = -750 \text{ J}$$

$$\Delta H = n c_{p,m} (T_2 - T_1) = 1 \text{ mol} \cdot \frac{5}{2} R (240 - 300) \text{ K} = -1200 \text{ J}$$

$$\Delta H = -1200 \text{ J}$$

$$\Delta S = n c_p \ln \frac{T_2}{T_1} + n R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S = n c_p \ln \frac{T_2}{T_1} + n R \ln \frac{p_1}{p_2} = 1 \text{ mol} \cdot \frac{5}{2} R \ln \frac{240 \text{ K}}{300 \text{ K}} + 1 \text{ mol} \cdot R \ln \frac{101,3 \text{ kPa}}{50,65 \text{ kPa}} = 1,12 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta S = 1,12 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta S_{ok} = 0, \text{ proces je adibaten.}$$

$$\Delta S_{cel} = \Delta S_{ok} + \Delta S = 1,12 \text{ J K}^{-1}$$

$\Delta S > 0$ ker je proces ireverzibilen oziroma spontan.

5. Drugi zakon termodinamike – uporaba

5.1) Izračunajte spremembo v molski Gibbsovi energiji, (a) tekoče vode in (b) vodne pare, ki jo obravnavamo kot idealen plin,

če se tlak poveča izotermno iz 100 kPa na 200 kPa pri 298K! ($M(\text{H}_2\text{O})=18\text{g/mol}$)

Rešitev:

$$(a) \Delta G_m = V_m \cdot \Delta p = 18 \times 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \cdot 1 \times 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} = 1,8 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

$$\Delta G_m = 1,8 \text{ J mol}^{-1}$$

$$(b) \Delta G_m = RT \ln \frac{p_2}{p_1} = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \cdot 298 \text{ K} \cdot \ln \frac{2 \text{ bar}}{1 \text{ bar}} = 1717 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

$$\Delta G_m = 1717 \text{ J mol}^{-1}$$

5.2) Pri 200K je podan faktor stisljivosti kisika v odvisnosti od tlaka,:

p / bar	1,00	4,00	7,00	10,00	40,00	70,00	100,00
z	0,9971	0,98796	0,97880	0,96956	0,8734	0,7764	0,6871

Izračunajte fugativnost kisika pri tej temperaturi in tlaku 100 barov!

Rešitev:

Odvisnost z od tlaka je linearna, enačba premice je:

$$k = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} = \frac{0,8734 - 0,9971}{(40 - 1) \text{ bar}} = -0,00317 \text{ bar}^{-1}$$

$$0,8734 = -0,00317 \text{ bar}^{-1} \cdot 40 \text{ bar} + c \quad c = 1,000$$

$$z = -0,00317 \cdot p + 1,000$$

$$\ln \phi = \int_0^p (z-1) \frac{dp}{p}$$

$$\ln \phi = \int_0^p (-0,00317 \cdot p^{-1} - 1) \frac{dp}{p}$$

$$\ln \phi = -0,00317 \cdot p = -0,00317 \cdot 100$$

$$\phi = 0,728$$

$$f = \Phi p$$

$$f = 0,728 \cdot 100 \text{ bar} = 72,8 \text{ bar}$$

5.3) 3,0 mmole N₂(g), ki se nahajajo v začetku v prostornini 36 cm³ pri 300 K, razpnemo na 60 cm³. Izračunajte ΔG procesa.

Rešitev:

$$\Delta G = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} = nRT \ln \frac{V_1}{V_2} = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 300 \text{ K} \ln \frac{36 \text{ cm}^3}{60 \text{ cm}^3} = -3,82 \text{ J}$$

$$\Delta G = -3,82 \text{ J}$$

5.4) Izračunajte spremembo Gibbsove energije, če 35 g etanola (gostota etanola je 0,789 g/cm³) povečamo tlak iz 101,3 kPa na 3,039 · 10⁸ Pa.

Rešitev:

$$\Delta G = V(p_2 - p_1) = \frac{35 \text{ g} \cdot 10^{-6} \text{ m}^3}{0,789 \text{ g}} (3,039 \cdot 10^8 - 1,013 \cdot 10^5) \frac{\text{N}}{\text{m}^2} = 13,47 \text{ kJ}$$

$$\Delta G = 13,47 \text{ kJ}$$

5.5) Pri 298 K je standardna sežigna entalpija saharoze -5797 kJ/mol in standardna Gibbsova energija reakcije -6333 kJ/mol. Ocenite, koliko dela (brez volumskega) lahko dobimo, če povišamo temperaturo na temperaturo krvi, 37 °C.

Rešitev: $w_{eks,max} = \Delta_r G$

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{\Delta G}{T} \right)_p = -\frac{\Delta H}{T^2} \quad d\left(\frac{\Delta G}{T} \right)_p = -\frac{\Delta H}{T^2} dT$$

$$\frac{\Delta G(T_2)}{T_2} - \frac{\Delta G(T_1)}{T_1} = \Delta H \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

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

$$\Delta G(310 K) = 310 K \frac{-6333000 Jmol^{-1}}{298 K} - 5797000 Jmol^{-1} \left(\frac{1}{310} - \frac{1}{298} \right) 310$$

$$\Delta G(310 K) = -6588020,13 Jmol^{-1} + 233436,24 Jmol^{-1} = -6354,58 kJ mol^{-1}$$

Razlika je : $\Delta(\Delta G) = w_{eks,max} \Rightarrow$

$$\Delta G(310 K) - \Delta G(298 K) = -6354,58 kJ mol^{-1} + 6333 kJ mol^{-1} = -21,6 kJ mol^{-1}$$

$$w_{eks,max} = -21,6 kJ mol^{-1}$$

5.6) Izpeljite enačbo za fugativnostni koeficient van der Waalsovega plina, če prevladujejo privlačne interakcije in ja tlak dovolj nizek, da lahko zapišemo $\frac{4ap}{(RT)^2} \ll 1$.

Določite fugativnost amoniaka pri 1013 kPa in 298,15 K.

Rešitev:

Če zanemarimo b , je van der Waalsova enačba: $p = \frac{RT}{V_m} - \frac{a}{V_m^2}$

Iz enačbe izrazimo V_m in upoštevamo, da je $\frac{4ap}{(RT)^2} \ll 1$, oziroma $(RT)^2 \gg 4ap$.

$$p = \frac{RT}{V_m} - \frac{a}{V_m^2}$$

$$pV_m^2 = RTV_m - a$$

$$V_m^2 - \frac{RT}{p}V_m + \frac{a}{p} = 0$$

$$V_m = \frac{1}{2} \left(\frac{RT}{p} \pm \sqrt{\left(\frac{RT}{p}\right)^2 - \frac{4a}{p}} \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{RT}{p} \pm \frac{1}{p} \sqrt{(RT)^2 - 4ap} \right)$$

$$V_m = \frac{1}{2} \left(\frac{RT}{p} \pm \frac{RT}{p} \right)$$

$$V_m = \frac{1}{2} \left(\frac{RT}{p} + \frac{RT}{p} \right) = \frac{RT}{p}$$

Faktor stisljivosti je : $z = 1 - \frac{a}{RTV_m}$ in vstavimo za $V_m = \frac{RT}{p}$.

$$\ln \Phi = \int_0^p (z-1) \frac{dp}{p} = \int_0^p -\frac{a}{RTV_m} \frac{dp}{p} = \int_0^p -\frac{ap}{RT(RT)} \frac{dp}{p} = \int_0^p -\frac{a}{(RT)^2} dp = -\frac{ap}{(RT)^2}$$

$$\ln \Phi = -\frac{4,223 \cdot 10^5 \text{ Pa L}^2 \text{ mol}^{-2} \cdot 1013 \cdot 10^3 \text{ Pa}}{(8,314 \text{ Nm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} 298,15 \text{ K})^2} = -0,06962$$

$$\Phi = 0,9327 = \frac{f}{p} \quad f = \Phi p = 0,9327 \cdot 1013 \text{ kPa} = 944,8 \text{ kPa}$$

$$f = 944,8 \text{ kPa}$$

5.7) Predpostavimo, da je entropija funkcija tlaka in temperature. (a) Pokažite, da velja $T dS = c_p dT - \alpha TV dp$. (b) Pokažite še, da je prenešana energija v obliki toplote enaka $-\alpha TV \Delta p$, če se tlak na nestisljivo tekočino ali trdno snov poveča za Δp . (c) Izračunajte q , če se tlak, ki deluje na 100 cm^3 živega srebra pri 0°C , poveča za 1 kbar.

$$(\alpha = 1,82 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1})$$

Rešitev:

$$(a) \quad dS = \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT$$

$$T dS = T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp + T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT$$

$$\text{Ker je: } \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_p \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{T} \cdot c_p \quad \text{in} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \Rightarrow$$

$$T dS = c_p dT - \alpha T V dp$$

(b) Za reverzibilno izotermno kompresijo je: $T dS = dq_{rev}$ in $dT = 0$

$$dq_{rev} = -\alpha T V dp$$

$$q_{rev} = -\alpha T V \int_{p_1}^{p_2} dp$$

$$q_{rev} = -\alpha T V \Delta p$$

(c) $q_{rev} = -1,82 \cdot 10^{-4} K^{-1} 273 K 100 \cdot 10^{-6} m^3 1000 \cdot 10^5 N m^{-2} = -0,50 kJ$

$$q_{rev} = -0,50 kJ$$

6. Ravnotežje faz: čista snov

6.1) Kakšna je temperatura vrelišča vode pri tlaku 50 kPa? $\Delta_{izp}H(\text{H}_2\text{O}) = 40,66 \text{ kJ/mol}$ pri vrelišču vode.

Rešitev:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta_{izp}H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$-\frac{R \cdot \ln \frac{p_2}{p_1}}{\Delta_{izp}H} + \frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2}$$

$$-\frac{8,314 \text{ J/molK} \cdot \ln \frac{0,5}{1,013}}{40,66 \cdot 10^3 \text{ J/mol}} + \frac{1}{373,15 \text{ K}} = \frac{1}{T_2}$$

$$T_2 = 354,1 \text{ K} = 80,9 \text{ }^\circ\text{C}$$

6.2) Izračunajte tališče ledu pri tlaku 5 MPa. Gostota ledu pri teh pogojih je približno $0,92 \text{ g/cm}^3$ in vode 1 g/cm^3 . Talilna entalpija je $6,008 \text{ kJ/mol}$.

Rešitev:

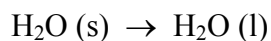
$$\Delta_{tal}H^0(\text{H}_2\text{O}) = 6,008 \text{ kJ/mol}$$

$$p_2 = 5 \text{ MPa}$$

$$\rho(\text{H}_2\text{O}, l) = 1 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho(\text{H}_2\text{O}, s) = 0,92 \text{ g/cm}^3$$

$$T_{tal} \text{ pri tlaku } 5 \text{ MPa} = ?$$



$$\Delta V_m = V_{m,tek} - V_{m,trd}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{tal}H^0}{T \cdot \Delta V_m}$$

$$\Delta V_m = \frac{18 \text{ g/mol}}{1 \text{ g/cm}^3} - \frac{18 \text{ g/mol}}{0,92 \text{ g/cm}^3} \qquad \Delta V_m = -1,565 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

$$\int_{p_1}^{p_2} dp = \frac{\Delta_{\text{tal}} H^0}{\Delta V_m} \cdot \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T}$$

$$p_2 - p_1 = \frac{\Delta_{\text{tal}} H^0}{\Delta V_m} \cdot \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{-1,565 \times 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}}{6008 \frac{\text{J}}{\text{mol}}} (50 - 1,013 \times 10^5) \frac{\text{N}}{\text{m}^2} = -0,00128$$

$$\frac{T_2}{T_1} = 0,9987$$

in pri $1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$ je $T_{\text{tal}} = 0^\circ\text{C} = 273,15 \text{ K} \Rightarrow$

$$T_2 = 0,9987 \cdot T_1 = 0,9987 \cdot 273,15 \text{ K} = 272,8 \text{ K} = -0,35^\circ\text{C}$$

$$T_2 = -0,35^\circ\text{C}$$

6.3) Temperaturna odvisnost parnega tlaka trdnega oziroma tekočega SO_2 je podana z enačbama:

$$\ln(p / \text{Pa}) = 29,280 - (4308 \cdot \text{K}) / T, \quad \text{za trden } \text{SO}_2$$

$$\ln(p / \text{Pa}) = 24,046 - (3283 \cdot \text{K}) / T, \quad \text{za tekoč } \text{SO}_2.$$

Izračunajte temperaturo in tlak v trojni točki ter talilno entalpijo in talilno entropijo SO_2 v trojni točki!

Rešitev:

Tlak in temperatura sta v trojni točki v vseh fazah enaka, torej sta tudi :

$$\ln(p(\text{SO}_2, \text{trden}) = \ln(p(\text{SO}_2, \text{tekoč}))$$

$$29,280 - 4308 / T = 24,046 - 3283 / T$$

$$1025 / T = 5,23$$

$$T = 195,83 \text{ K}$$

$$\ln(p / \text{Pa}) = 29,280 - 4308 / T = 29,280 - 4308 / 195,83 \Rightarrow p = 1453 \text{ Pa}$$

$$\text{Za tekoč SO}_2 \text{ je: } \frac{d(\ln p)}{dT} = -\frac{\Delta_{izp}H}{R}$$

$$\text{Za trden SO}_2 \text{ je: } \frac{d(\ln p)}{dT} = -\frac{\Delta_{sub}H}{R}$$

$$-\frac{\Delta_{izp}H}{R} = -3283 \text{ K} \Rightarrow \Delta H_{izp} = 27295 \text{ J mol}^{-1}$$

$$-\frac{\Delta_{sub}H}{R} = -4308 \text{ K} \Rightarrow \Delta H_{sub} = 35817 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{sub} = \Delta H_{tal} + \Delta H_{izp} \quad \Delta H_{tal} = \Delta H_{sub} - \Delta H_{izp} = 35817 \text{ J mol}^{-1} - 27295 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{tal} = 8522 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{tal} = \frac{\Delta H_{tal}}{T_{tal}} = \frac{8522 \text{ J mol}^{-1}}{195,83 \text{ K}} = 43,52 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta S_{tal} = 43,52 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

6.4) Izračunajte razliko v spremembi kemijskega potenciala zaradi spremembe tlaka na obeh straneh (a) zmrzišča vode in (b) vrelišča vode. Gostota ledu pri 0 °C je 0,917 g cm⁻³ in vode je 1,000 g cm⁻³. Pri 100 °C je gostota vodne pare 0,598 g L⁻¹ in vode 0,958 g cm⁻³. Za koliko je kemijski potencial vodne pare večji od kemijskega potenciala vode pri tlaku 121,6 kPa in 100 °C?

Rešitev:

$$(a) \quad \left(\frac{\partial \mu(l)}{\partial p} \right)_T - \left(\frac{\partial \mu(s)}{\partial p} \right)_T = V_m(l) - V_m(s)$$

$$\left(\frac{\partial\mu(l)}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial\mu(s)}{\partial p}\right)_T = \frac{18,02 \text{ g mol}^{-1}}{1,00 \text{ g cm}^{-3}} - \frac{18,02 \text{ g mol}^{-1}}{0,917 \text{ g cm}^{-3}} = -1,63 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$\left(\frac{\partial\mu(l)}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial\mu(s)}{\partial p}\right)_T = -1,63 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$(b) \quad \left(\frac{\partial\mu(g)}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial\mu(l)}{\partial p}\right)_T = V_m(g) - V_m(l)$$

$$\left(\frac{\partial\mu(g)}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial\mu(l)}{\partial p}\right)_T = \frac{18,02 \text{ g mol}^{-1}}{0,598 \text{ g} \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-3}} - \frac{18,02 \text{ g mol}^{-1}}{0,958 \text{ g cm}^{-3}} = 30115 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$\left(\frac{\partial\mu(g)}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial\mu(l)}{\partial p}\right)_T = 30115 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$(c) \quad \left(\frac{\partial\mu(g)}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial\mu(l)}{\partial p}\right)_T = V_m(g) - V_m(l)$$

Pri 100 °C in tlaku 101,3 kPa je $\mu(g) = \mu(l) \Rightarrow$

$$\Delta\mu = (V_m(g) - V_m(l))\Delta p = 30115 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \cdot 20,3 \cdot 10^3 \text{ N m}^{-2} = 611 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta\mu = 611 \text{ J mol}^{-1}$$

6.5) Parni tlak ledu je 610,6 Pa pri 0 °C in je 259,4 Pa pri -10 °C. Pri kateri temperaturi led sublimira, če je pri tlaku 101,3 kPa v zraku množinski delež vode 0,004?

Rešitev:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta H_{sub}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\frac{\Delta H_{sub}}{R} = \frac{-\ln \frac{p_2}{p_1}}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)} = \frac{-\ln \frac{259,4 \text{ Pa}}{610,6 \text{ Pa}}}{\left(\frac{1}{263 \text{ K}} - \frac{1}{273 \text{ K}} \right)} = 6146,7 \text{ K}$$

$$\Delta H_{sub} = 51103,8 \text{ J mol}^{-1}$$

Parni tlak vode v zraku: $p_{H_2O} = 0,004 \cdot 101,3 \text{ kPa} = 0,405 \text{ kPa} \Rightarrow p_2$

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta H_{sub}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{-\ln \frac{p_2}{p_1}}{\frac{\Delta H_{sub}}{R}} + \frac{1}{T_1} = \frac{-\ln \frac{0,405 \text{ kPa}}{0,611 \text{ kPa}}}{\frac{51104}{R}} + \frac{1}{273 \text{ K}} = 0,00373 \text{ K}^{-1}$$

$$T_2 = 268,1 \text{ K} = -4,9 \text{ } ^\circ\text{C}$$

7. Enostavne mešanice

7.1) Osmozni tlak raztopine polivinil klorida (PVC) in cikloheksana je podan pri 298K. Osmozni tlak je izražen v obliki višine stolpca raztopine (gostota je $0,980 \text{ g/cm}^3$). Določite molsko maso polimera.

$c / (\text{g L}^{-1})$	1,00	2,00	4,00	7,00	9,00
h / cm	0,28	0,71	2,01	5,10	8,00

Rešitev:

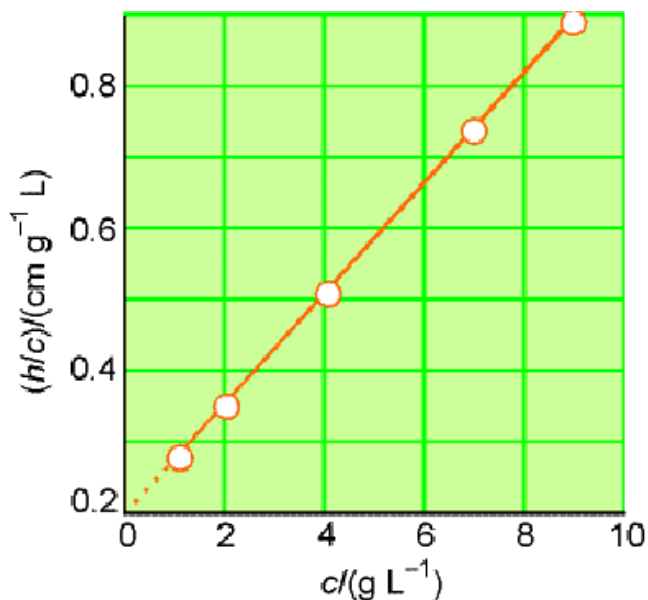
Van't Hoffovo enačbo zapišemo v virialni obliki:

$$\pi = cRT(1 + Bc + \dots), \text{ enota } c \text{ v enačbi je mol/L.} \quad \pi = \rho g h$$

$$\rho g h = cRT(1 + Bc + \dots) \quad \text{in} \quad \frac{h}{c} = \frac{RT}{\rho g M} \left(1 + \frac{Bc}{M} + \dots \right)$$

Tukaj je c izražen v g/L.

Narišete graf h/c v odvisnosti od c (enota g/L) in premico ekstrapolirate na koncentracijo 0 g/L.



Odsek na ordinati je enak $\frac{RT}{\rho g M} = 0,21$ in izračunate M (PVC).

Ta znaša $M = 120 \text{ kg/mol}$.

7.2) Izračunajte zmrzišče kozarca vode s prostornino 250 cm^3 , ki je sladkana s $7,5 \text{ g}$ saharoze ($M = 342 \text{ g/mol}$). Krioskopska konstanta za vodo je $1,86 \text{ K kg mol}^{-1}$.

Rešitev: $\Delta T = K_b b = 1,86 \text{ K kg mol}^{-1} \frac{7,5 \text{ g}}{342 \text{ g mol}^{-1} 0,250 \text{ kg}} = 0,16 \text{ K}$ $\Delta T = T^* - T$

$$T = T^* - \Delta T = 273,15 \text{ K} - 0,16 \text{ K} = 272,99 \text{ K} = -0,16 \text{ }^\circ\text{C}.$$

$$T = -0,16 \text{ }^\circ\text{C}.$$

7.3) Osmozni tlak vodne raztopine je $99,0 \text{ kPa}$ pri 288 K . Izračunajte zmrzišče raztopine. Krioskopska konstanta za vodo je $1,86 \text{ K kg mol}^{-1}$.

(Rešitev: $-0,077 \text{ }^\circ\text{C}$)

7.4) Gostote vodnih raztopin bakrovega(II) sulfata so izmerili pri $20 \text{ }^\circ\text{C}$ in so podane v tabeli, kjer je $m(\text{CuSO}_4)$ masa CuSO_4 raztopljena v 100 g raztopine.

$m(\text{CuSO}_4) / \text{g}$	5	10	15	20
$\rho / (\text{g cm}^3)$	1,051	1,107	1,167	1,230

Določite in narišite parcialni molski prostornini CuSO_4 in H_2O v območju izmerjenih vrednosti. $M(\text{CuSO}_4) = 159,55 \text{ g/mol}$.

Rešitev:

$$m(\text{CuSO}_4) = 5 \text{ g} \quad \text{in} \quad m(\text{H}_2\text{O}) = 95 \text{ g}$$

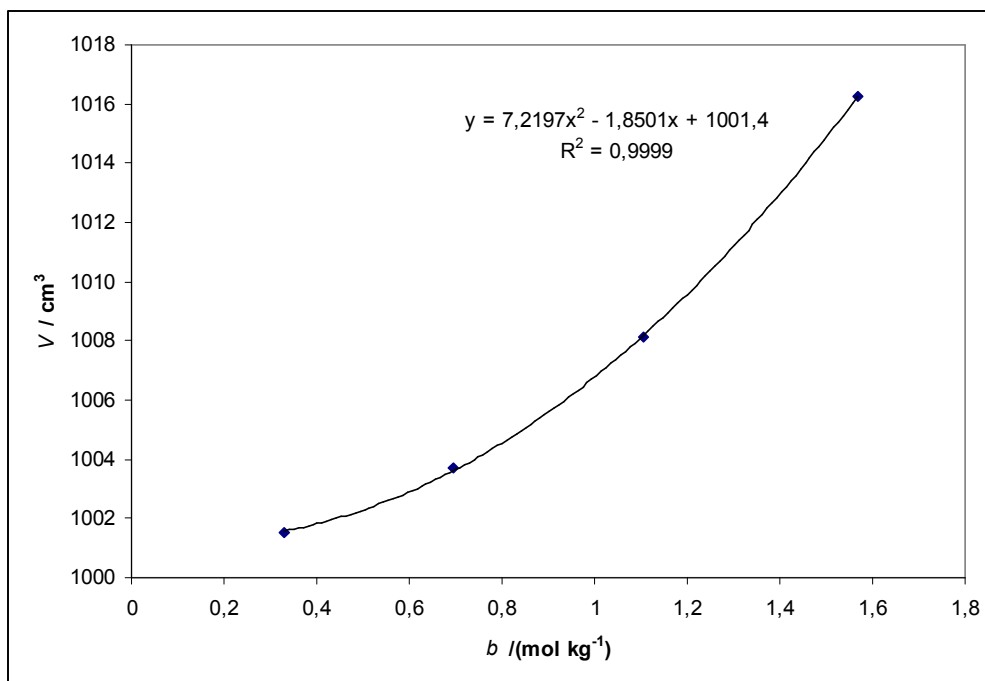
$$m(\text{CuSO}_4) / (1000 \text{ g H}_2\text{O}) = \frac{5 \text{ g}}{95 \text{ g}} \cdot 1000 \text{ g} = 52,63 \text{ g}$$

$$m(\text{CuSO}_4) = 52,63 \text{ g} \quad \text{in} \quad m(\text{H}_2\text{O}) = 1000 \text{ g} \Rightarrow m(\text{razt.}) = 1052,63 \text{ g}$$

$$V / \text{cm}^3 = \frac{1052,63 \text{ g}}{1,051 \text{ g/cm}^3} = 1001,551 \text{ cm}^3$$

$$n(\text{CuSO}_4) = \frac{52,63 \text{ g}}{159,55 \text{ g mol}^{-1}} = 0,3299 \text{ mol} \Rightarrow b = 0,3299 \text{ mol kg}^{-1}$$

$m(\text{CuSO}_4) / \text{g}$	5	10	15	20
$m(\text{CuSO}_4) / (1000 \text{ g H}_2\text{O})$	52,63 g	111,11 g	176,47 g	250 g
V / cm^3	1001,551	1003,713	1008,115	1016,260
$b / (\text{mol/kg})$	0,3299	0,6964	1,1061	1,5669



$$V / \text{cm}^3 = 7,2197b^2 - 1,8501b + 1001,4 \quad \text{in} \quad \text{kjer je } b \text{ števična vrednost molalnosti.}$$

$$V_2 / (\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}) = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{p,T,n_1} = 14,439b - 1,8501$$

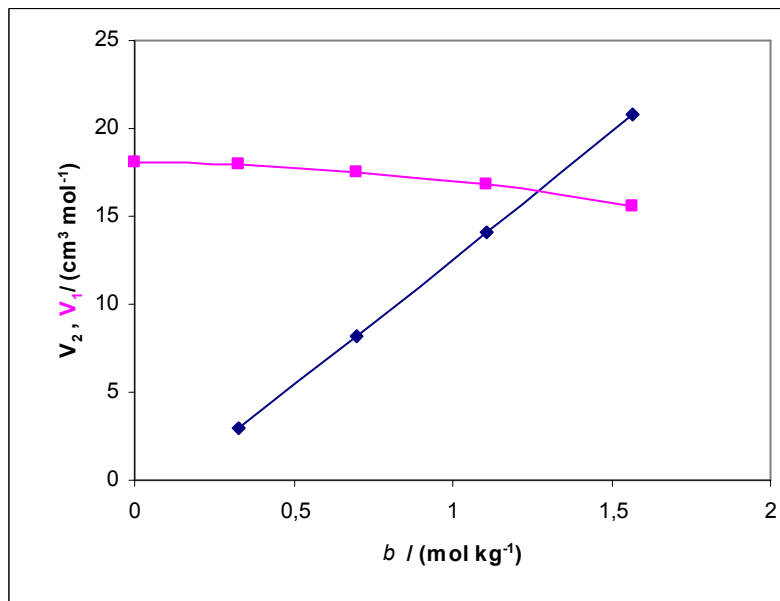
$V_2 / (\text{cm}^3/\text{mol})$	2,9133	8,205	14,121	20,774
$b / (\text{mol/kg})$	0,3299	0,6964	1,1061	1,5669

$$V_1 = \frac{V - n_2 V_2}{n_1} = \frac{1001,4 + 7,2197b^2 - 1,8501b - b(14,439b - 1,8501)}{55,55}$$

$$V_1 / (\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}) = 18,02 - 0,1299b^2$$

$$V_1 / (\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}) = 18,02 - 0,1299b^2$$

$V_1 / (\text{cm}^3/\text{mol})$	17,911	17,535	16,796	15,565
$b / (\text{mol/kg})$	0,3299	0,6964	1,1061	1,5669



7.5) Eksperimentalno določena vrednost parcialne molske prostornine K_2SO_4 pri 298K

je podana z enačbo: $\bar{V}_{\text{K}_2\text{SO}_4} / (\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}) = 32,280 + 18,216 \cdot b^{\frac{1}{2}}$,

kjer je b številčna vrednost molalnosti K_2SO_4 . Uporabite Gibbs – Duhemovo enačbo in izpeljite izraz za parcialno molsko prostornino vode v raztopini. Molska prostornina čiste vode pri 298 K je $V_m(H_2O) = 18,079 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

Rešitev:

$$b = \frac{n_B}{n_A \cdot M_A} \quad \text{in} \quad \frac{n_B}{n_A} = b \cdot M_A ; \quad M_A = 18 \times 10^{-3} \text{ g/mol}$$

$$d\bar{V}_{H_2O} = -\frac{n_B}{n_A} \cdot d\bar{V}_{K_2SO_4}$$

$$d\bar{V}_{K_2SO_4} = \frac{1}{2} \cdot 18,216 \cdot b^{-1/2} \cdot db$$

$$d\bar{V}_{H_2O} = -b \cdot M_A \cdot \frac{1}{2} \cdot 18,216 \cdot b^{-1/2} \cdot db$$

$$\int_{V_m(H_2O)}^{\bar{V}_{H_2O}} d\bar{V}_{H_2O} = -9,108 \cdot M_A \int_0^b b^{1/2} \cdot db$$

$$\bar{V}_{H_2O} - V_m(H_2O) = -\frac{2}{3} \cdot 9,108 \cdot M_A \cdot b^{3/2}$$

$$\bar{V}_{H_2O} / (\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}) = 18,079 - 0,1094 \cdot b^{3/2}$$

7.6) Ponovite izračun, kot je prikazan v nalogi 7.5, za sol A za katero je podana parcialna molska prostornina:

$$\bar{V}_A / (\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}) = 6,218 + 5,146 \cdot b - 7,147 \cdot b^2$$

(Rešitev: $\bar{V}_B / (\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}) = 18,079 - 0,0464 \cdot b^2 + 0,0859 \cdot b^3$)

7.7) Pri 298 K izračunajte spremembo Gibbsove energije, entropije in entalpije, nastale pri mešanju 1 mola heksana z 1 molom heptana. Raztopina je idealna.

Rešitev:

$$\Delta_{meš} G = nRT (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) = 2 \text{ mol } 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} 298 \text{ K} (0,5 \ln 0,5 + 0,5 \ln 0,5) = -3,435 \text{ kJ}$$

$$\Delta_{meš} G = -3,435 \text{ kJ}$$

$$\Delta_{meš} S = -nR (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) = -2 \text{ mol } 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} (0,5 \ln 0,5 + 0,5 \ln 0,5) = 11,526 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta_{meš} S = 11,526 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta_{meš} H = \Delta_{meš} G + T \Delta_{meš} S = -3435 \text{ J} + 298 \text{ K } 11,526 \text{ J K}^{-1} = 0$$

$$\Delta_{meš} H = 0$$

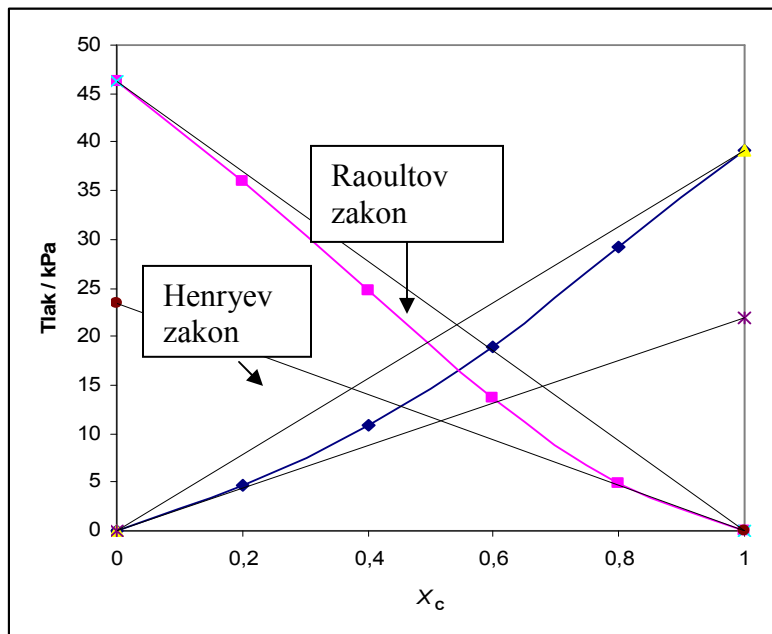
7.8) Parna tlaka komponent v mešanici propanona (acetona = A) in triklorometana (kloroform = C) so izmerili pri 35 °C. Rezultati so sledeči:

X_C	0,00	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00
p_C / kPa	0,000	4,665	10,929	18,927	29,190	39,054
p_A / kPa	46,251	35,988	24,658	13,596	4,932	0,000

Potrdite, da v mešanici tista komponenta, ki je v velikem prebitku, sledi Raoultovem zakonu in tista, ki je v manjšini sledi Henryevem zakonu! Določite Henryevi konstanti!

Rešitev:

narišemo graf in odčitamo vrednosti za Henryevi konstanti.



Henryevi konstanti sta : $K_A = 23,326 \text{ kPa}$; $K_C = 21,993 \text{ kPa}$.

Vidimo, da v mešanici tista komponenta, ki je v velikem prebitku, sledi Raoultovemu zakonu (eksperimentalne vrednosti sovpadajo z izračunanimi po Raoultovemu zakonu) in tista, ki je v manjšini sledi Henryevemu zakonu; v drugih območjih koncentracije pa tlaki odstopajo.

7.9) Ocenite topnost kisika v vodi (v molih kisika na liter vode) pri 25°C na morski gladini. Zračni tlak je $101,3 \text{ kPa}$ in v zraku je $21 \text{ vol.}\%$ kisika. Henryeva konstanta za topnost kisika v vodi je 43985 bara .

Rešitev:

$$x_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{n_{O_2} + n_{H_2O}} \cong \frac{n_{O_2}}{n_{H_2O}},$$

$$n_{O_2} = x_{O_2} \cdot n_{H_2O} = \frac{p_{O_2} \cdot n_{H_2O}}{K_{O_2}} = \frac{21,273 \text{ kPa} \cdot 55,56 \text{ mol}}{4398500 \text{ kPa}} = 2,687 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n_{O_2} = 0,27 \text{ mmol} / L \text{ H}_2\text{O}$$

7.10) Ocenite topnost dušika v vodi (v molih dušika na liter vode) pri 25°C na morski gladini. Henryeva konstanta za topnost dušika v vodi je $K_{N_2} = 8,68 \cdot 10^4 \text{ bar}$.

(Rešitev: $n_{N_2} = 0,51 \text{ mmol} / L \text{ H}_2\text{O}$)

7.11) V zraku na morski gladini je množinski delež dušika približno 0,78 in kisika 0,21. Izračunajte molalnost raztopine, ki nastane v odprti steklenici vode, pri 25 °C.

(Rešitev: $N_2: 0,51 \text{ mmol} / \text{kg}; O_2: 0,27 \text{ mmol} / \text{kg}$)

7.12) Izračunajte aktivnost in aktivnostni koeficient acetona in kloroforma pri 25°C tako, da eno komponento upoštevate najprej kot topilo in potem kot topljenec. Parni tlak kloroforma (C) in acetona (A) v odvisnosti od množinskega deleža kloroforma je podan v tabeli; podani ste še: $K_A = 23,326 \text{ kPa}$; $K_C = 21,993 \text{ kPa}$.

X_C	0,00	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00
p_C / kPa	0,000	4,665	10,929	18,927	29,190	39,054
p_A / kPa	46,251	35,988	24,658	13,596	4,932	0,000

Rešitev:

(a) Kloroform je topilo, uporabimo modificiran Raoultov zakon za izračun aktivnosti:

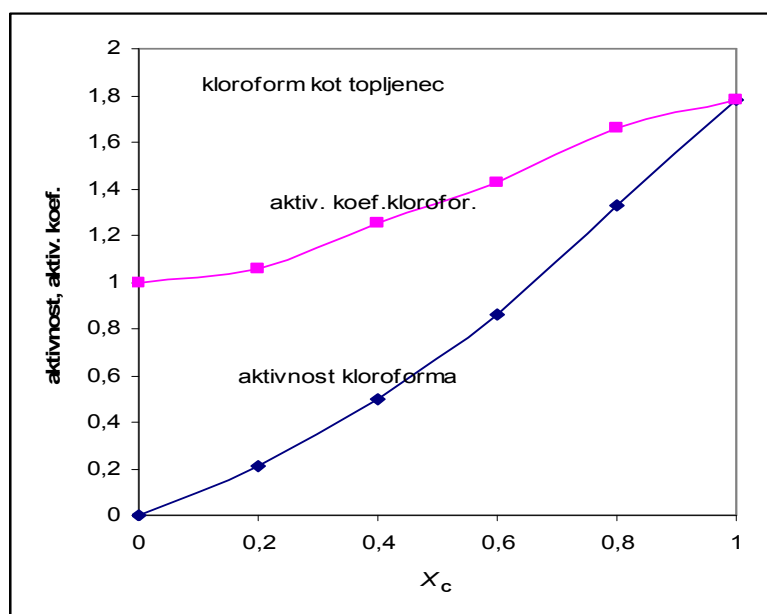
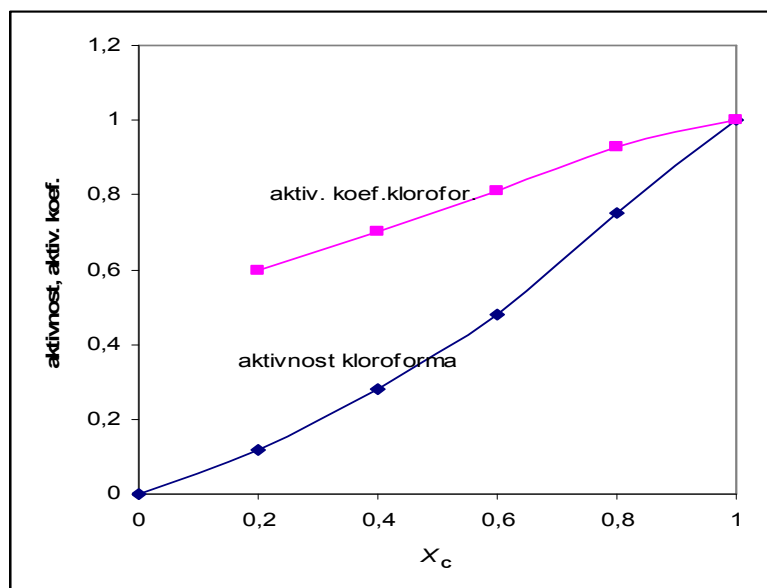
$$a_C = \frac{p_C}{p_C^*} = \frac{4,665 \text{ kPa}}{39,054 \text{ kPa}} = 0,119 \quad \text{in} \quad \gamma_C = \frac{a_C}{X_C} = \frac{0,12}{0,20} = 0,60$$

x_C	0	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00
a_C	0	0,12	0,28	0,48	0,75	1,00
γ_C		0,60	0,70	0,81	0,93	1,00

(b) Kloroform je topljenec, uporabimo modificiran Henryev zakon za izračun aktivnosti:

$$a_C = \frac{p_C}{K_C} = \frac{4,665 \text{ kPa}}{21,993 \text{ kPa}} = 0,212 \quad \text{in} \quad \gamma_C = \frac{a_C}{X_C} = \frac{0,212}{0,20} = 1,06$$

x_C	0	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00
a_C	0	0,21	0,50	0,86	1,33	1,78
γ_C	1	1,06	1,25	1,43	1,66	1,78



(c) Aceton je topilo:

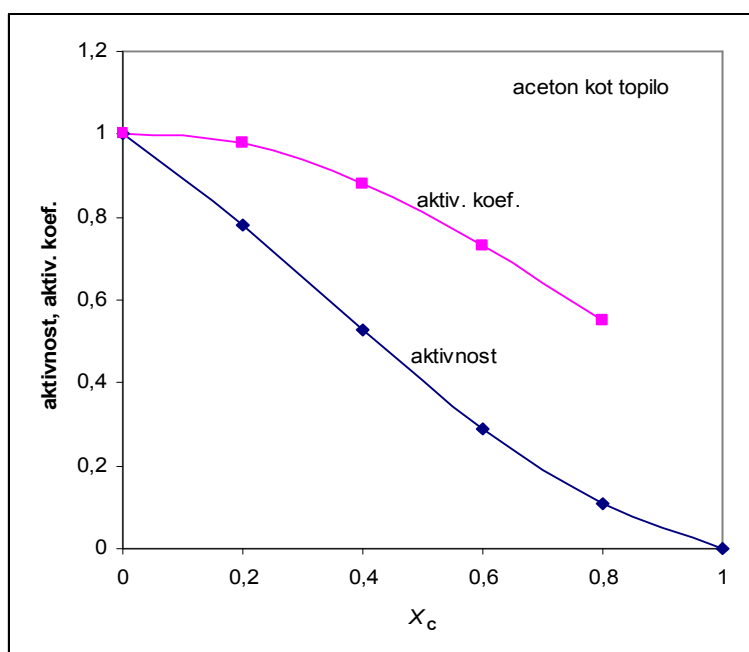
$$a_A = \frac{p_A}{p_A^*} = \frac{35,988 \text{ kPa}}{46,251 \text{ kPa}} = 0,778 \quad \text{in} \quad \gamma_A = \frac{a_A}{X_A} = \frac{0,78}{0,80} = 0,98$$

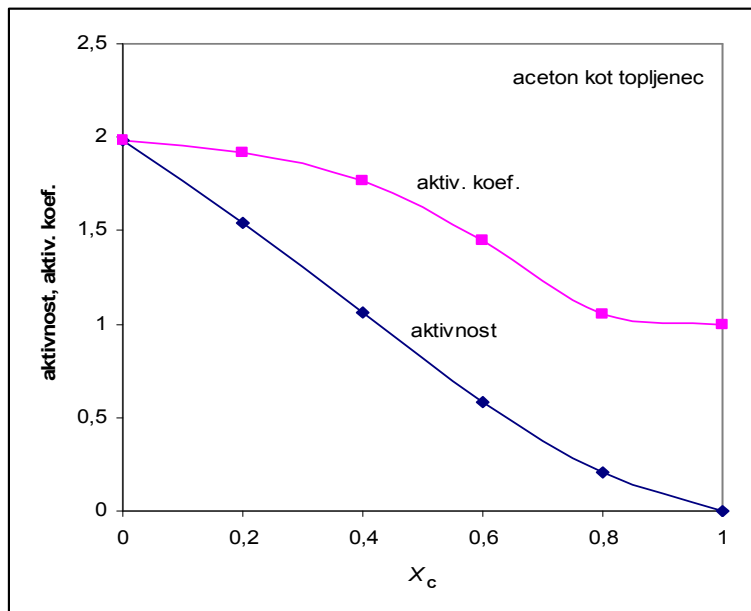
x_C	0	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00
a_A	1	0,78	0,53	0,29	0,11	0
γ_A	1	0,98	0,88	0,73	0,55	

(d) Aceton je topljenec:

$$a_A = \frac{p_A}{K_A} = \frac{46,251 \text{ kPa}}{23,326 \text{ kPa}} = 1,98 \quad \gamma_A = \frac{a_A}{X_A} = \frac{1,98}{1,00} = 1,98$$

x_C	0	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00
a_A	1,98	1,54	1,06	0,58	0,21	0
γ_A	1,98	1,92	1,77	1,45	1,05	1,00





7.13) Pri 310 K je parcialni parni tlak snovi B, ki je raztopljena v tekočem A, sledeč:

x_B	0,010	0,015	0,020
p_B / kPa	82,0	122,0	166,1

Pokažite, da topljenec sledi Henryevemu zakonu v tem območju koncentracij in določite Henryevo konstanto pri 310 K!

(Rešitev: 8200 kPa)

7.14) Parni tlak 0,500 M $\text{KNO}_3(\text{aq})$ je 0,9993 bara pri 100 °C. Pri tej temperaturi izračunajte aktivnost vode v raztopini.

Rešitev:

Parni tlak čiste vode pri 100 °C je 1,013 bara.

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = a_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^* \quad a_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{0,9993 \text{ bar}}{1,013 \text{ bar}} = 0,9865$$

$$a_{\text{H}_2\text{O}} = 0,9865$$

7.15) Osmozni tlak raztopine neke snovi v benzenu je 99 kPa pri temperaturi 288 K. Izračunajte zmrzišče raztopine! $K_K(\text{benzena}) = 5,12 \text{ K kg /mol}$, temperatura zmrzišča benzena je 278,61 K.

Rešitev:

$$\Delta T = K_K \cdot b$$

$$\pi = c R T$$

$$c = \frac{99 \cdot 10^3 \frac{\cancel{N}}{m^2}}{8,314 \frac{\cancel{J}}{\text{mol K}} \cdot 288 \cancel{K}} = 41,35 \frac{\text{mol}}{m^3} = 0,0413 \frac{\text{mol}}{L}$$

za razredčene raztopine je $c \approx b$

$$\Delta T = 5,12 \text{ K kg /mol} \cdot 0,0413 \text{ mol / L}$$

$$\Delta T = 0,21 \text{ K}$$

$$\Delta T = T^* - T$$

$$T = T^* - \Delta T = 278,61 \text{ K} - 0,21 \text{ K} = 278,40 \text{ K}$$

$$T = 278,40 \text{ K}$$

7.16) Parni tlak 2-propanola je 50,00 kPa pri 338,8 °C in se zmanjša na 49,62 kPa, ko v 250 g 2-propanola raztopimo 8,69 g nehlapne organske spojine. Izračunajte molsko maso spojine.

Rešitev:

$$x_1 = \frac{p_1}{p_1^*} = \frac{49,62 \text{ kPa}}{50,00 \text{ kPa}} = 0,9924$$

$$x_2 = 1 - x_1 = 1 - 0,9924 = 0,0076$$

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad n_2 = x_2 n_1 = 0,0076 \frac{250 \text{ g}}{60 \text{ g mol}^{-1}} = 0,0317 \text{ mol}$$

$$n_2 = \frac{m_2}{M_2} \quad M_2 = \frac{m_2}{n_2} = \frac{8,69 \text{ g}}{0,0317 \text{ mol}} = 274 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M_2 = 274 \text{ g mol}^{-1}$$

7.17) V raztopini z množinskim deležem A je 0,3713 je parcialna molska prostornina komponente A je $188,2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ in komponente B je $176,14 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Molekulska masa A je $241,1 \text{ g mol}^{-1}$ in B je $198,2 \text{ g mol}^{-1}$. Kakšna je prostornina 1000 g raztopine?

Rešitev:

$$V = n_A \bar{V}_A + n_B \bar{V}_B$$

$$\frac{V}{n} = \frac{n_A}{n} \bar{V}_A + \frac{n_B}{n} \bar{V}_B = 0,3713 \cdot 188,2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} + 0,6287 \cdot 176,14 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} = 180,62 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad 0,3713(1 \text{ mol} + n_B) = 1 \text{ mol} \quad \Rightarrow \quad n_B = 1,693 \text{ mol}$$

$$m_A = n_A M_A = 241,1 \text{ g} \quad m_B = n_B M_B = 335,55 \text{ g}$$

$$m_r = 576,65 \text{ g} \quad \text{za } n = 1 \text{ mol} + 1,693 \text{ mol} = 2,693 \text{ mol}$$

$$\rho_r = \frac{m_r}{V} = \frac{576,65 \text{ g}}{180,62 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \cdot 2,693 \text{ mol}} = 1,1855 \text{ g cm}^{-3}$$

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{1000 \text{ g}}{1,1855 \text{ g cm}^{-3}} = 843,52 \text{ cm}^3$$

$$V = 843,52 \text{ mL}$$

7.18) Presežna prostornina pri mešanju propionske kisline z oxanom je podana z enačbo (izmerila F. Comelli and R. Francesconi, J. Chem. Eng. Data 41,101 (1996)):

$V^E = x_1 x_2 (a_0 + a_1(x_1 - x_2))$, kjer je x_1 množinski delež propionske kisline, $a_0 = -2,4697 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ in $a_1 = 0,0608 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Gostota propionske kisline pri tej temperaturi je $0,97174 \text{ g cm}^{-3}$ in oxana $0,86398 \text{ g cm}^{-3}$. (a) Izpeljite enačbo za parcialno molsko prostornino vsake komponente, (b) izračunajte parcialno molsko prostornino obeh komponent v ekvimolarni mešanici.

Rešitev:

$$(a) \quad V_{id} = n_1 V_{m,1} + n_2 V_{m,2} \qquad V^E = V - V_{id}$$

Presežna prostornina je izražena z množinskimi deleži. Za izračun parcialnih molskih

prostornin potrebujemo V^E izražen z množinami: $(n_1 + n_2)V_m^E = V^E$

$$V^E = \frac{n_1 n_2}{(n_1 + n_2)} \left(a_0 + a_1 \frac{(n_1 - n_2)}{n_1 + n_2} \right)$$

$$V = V^E + V_{id} = \frac{n_1 n_2}{(n_1 + n_2)} \left(a_0 + a_1 \frac{(n_1 - n_2)}{n_1 + n_2} \right) + (n_1 V_{m,1} + n_2 V_{m,2})$$

$$\bar{V}_1 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{p,T} = V_{m,1} + a_0 \frac{n_2^2}{(n_1 + n_2)^2} + a_1 \frac{(3n_1 - n_2)n_2^2}{(n_1 + n_2)^3}$$

$$\bar{V}_1 = V_{m,1} + a_0 x_2^2 + a_1 (3x_1 - x_2)x_2^2$$

$$\bar{V}_2 = V_{m,2} + a_0 x_1^2 + a_1 (x_1 - 3x_2)x_1^2$$

$$(b) \quad V_{m,1} = \frac{M_1}{\rho_1} = \frac{74,08 \text{ g mol}^{-1}}{0,97174 \text{ g cm}^{-3}} = 76,23 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$V_{m,2} = \frac{M_2}{\rho_2} = \frac{86,13 \text{ g mol}^{-1}}{0,86398 \text{ g cm}^{-3}} = 99,69 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$\bar{V}_1 = 76,23 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} - 2,4697 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \cdot 0,5^2 + 0,0608 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} (3 \cdot 0,5 - 0,5)0,5^2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$\bar{V}_1 = 75,63 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$\bar{V}_2 = 99,69 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} - 2,4697 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \cdot 0,5^2 + 0,0608 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} (0,5 - 3 \cdot 0,5)0,5^2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$\bar{V}_2 = 99,06 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

8. Fazni diagrami

8.1) Pri 90 °C je parni tlak 1,2-dimetilbenzena 20 kPa in 1,3- dimetilbenzena 18 kPa. Kakšna je sestava raztopine, ki vre pri 90 °C pri tlaku 19 kPa? Kakšna je sestava nastale pare?

Rešitev:

1,2-dimetilbenzena je komponenta 1 in 1,3-dimetilbenzena je komponenta 2:

$$p = x_1 p_1^* + (1 - x_1) p_2^* = x_1 p_1^* + p_2^* - x_1 p_2^* = p_2^* + x_1 (p_1^* - p_2^*)$$

$$x_1 = \frac{p - p_2^*}{p_1^* - p_2^*} = \frac{19 \text{ kPa} - 18 \text{ kPa}}{20 \text{ kPa} - 18 \text{ kPa}} = 0,5$$

$$x_1 = 0,5$$

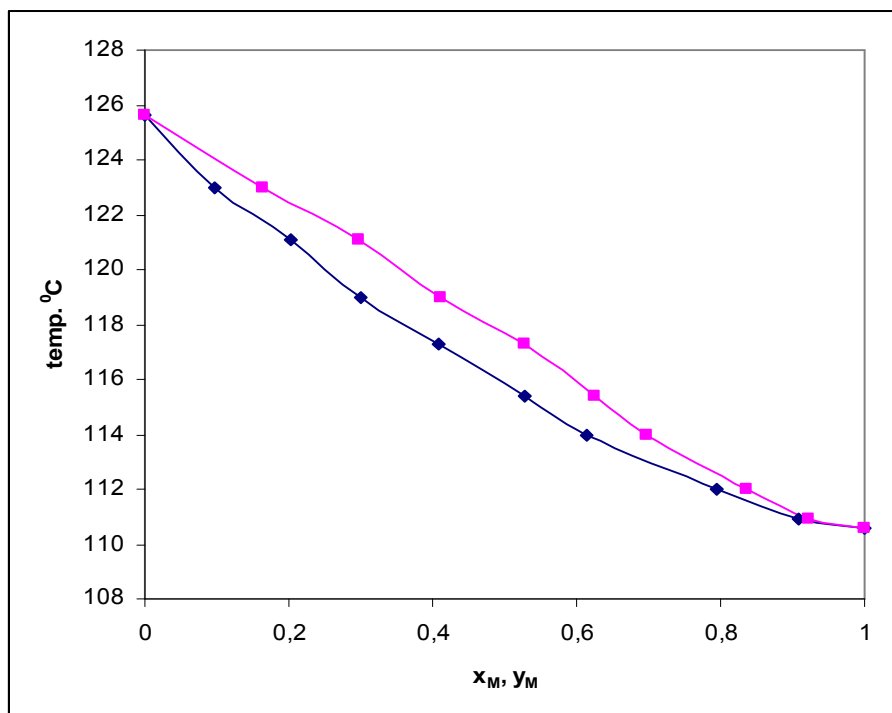
$$y_1 p = x_1 p_1^* \quad y_1 = \frac{x_1 p_1^*}{p} = \frac{0,5 \cdot 20 \text{ kPa}}{19 \text{ kPa}} = 0,53 \quad y_1 = 0,53$$

8.2) Za raztopino octana (O) v metilbenzenu (M) pri 101,3 kPa je podano (kjer je x_M množinski delež v tekočini in y_M množinski delež v pari, θ temperatura vrelišča):

$\theta / ^\circ\text{C}$	110,9	112,0	114,0	115,4	117,3	119,0	121,1	123,0
x_M	0,908	0,795	0,615	0,527	0,408	0,300	0,203	0,097
y_M	0,923	0,836	0,698	0,624	0,527	0,410	0,297	0,164

Vrelišče metilbenzena je 110,6 °C in oktana 125,6 °C. Narišite vrelni diagram. Kakšna je sestava pare, ki je v ravnotežju z raztopino s sestavo (a) $x_M = 0,250$ in (b) $x_O = 0,250$?

Rešitev:

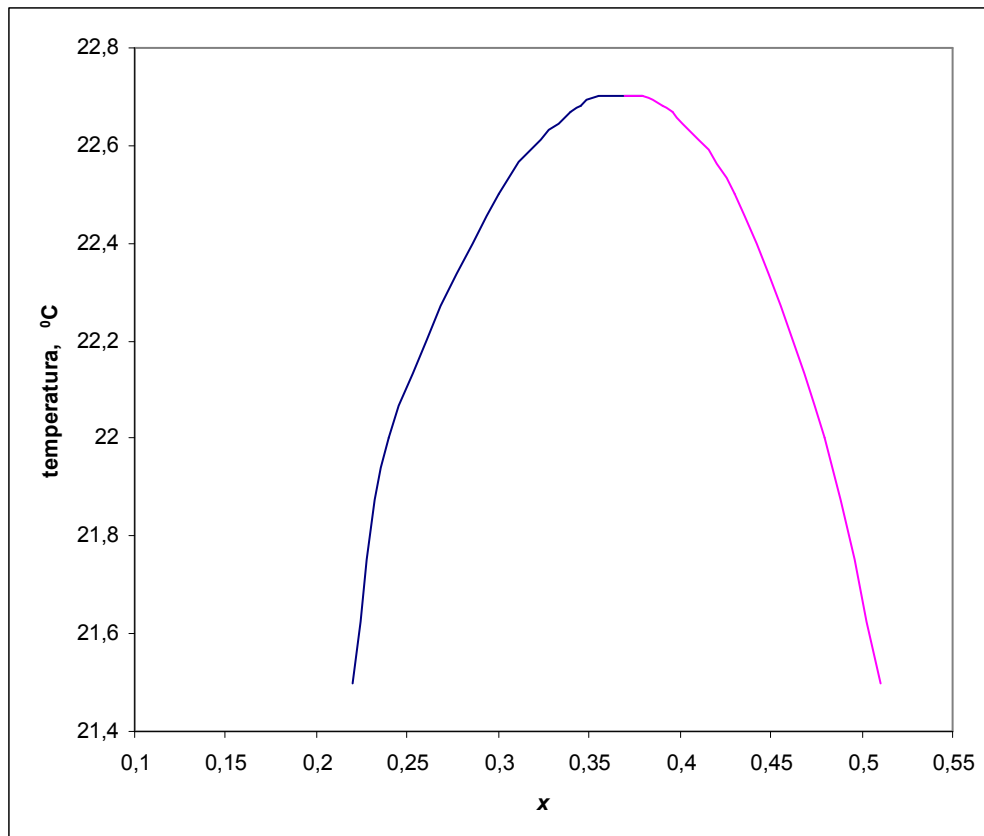


(a) odčitamo iz grafa: pri $x_M=0,25$ je $y_M=0,36$

(b) odčitamo iz grafa: pri $x_M=0,75$ je $y_M=0,82$

8.3) Heksan in C_6F_{14} se delno mešata pod $22,70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Kritična koncentracija pri zgornji kritični temperaturi je $x = 0,355$, kjer je x množinski delež C_6F_{14} . Pri $22,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ je sestava dveh raztopin v ravnotežju $x = 0,24$ in $x = 0,48$ ter pri $21,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ sta množinska deleža $0,22$ in $0,51$. Skicirajte fazni diagram. Opišite spremembe ob dodatkih C_6F_{14} k stalni množini heksana pri (a) $23\text{ }^{\circ}\text{C}$, (b) $22\text{ }^{\circ}\text{C}$?

Rešitev:



(a) Odčitamo iz grafa: pri vseh sestavah je homogena raztopina.

(b) Odčitamo iz grafa: pri $x(\text{C}_6\text{F}_{14}) = 0,24$ sta dve tekoči fazi v ravnotežju, s sestavo $x = 0,24$ in $x = 0,48$. Ko $x > 0,48$ je samo ena tekoča faza.

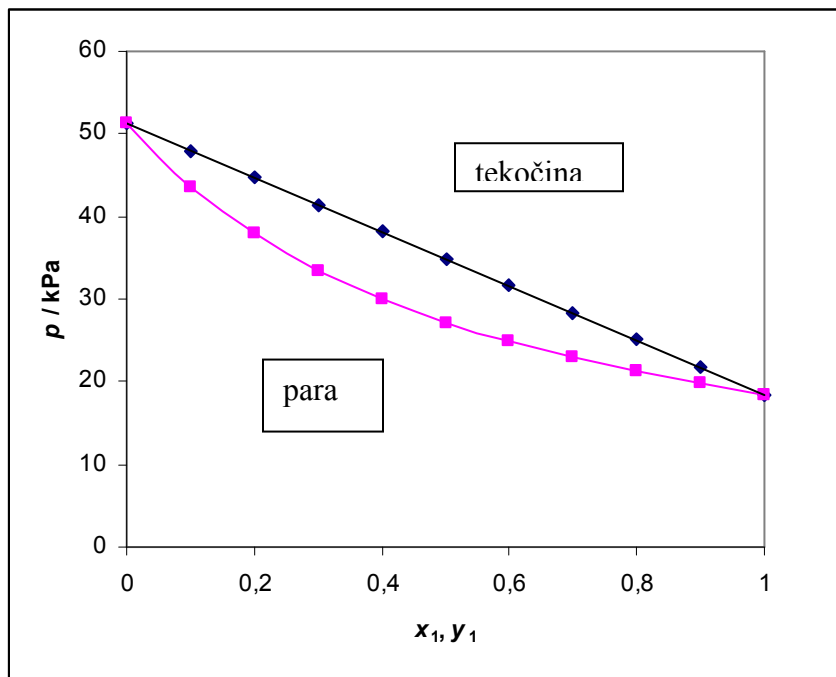
8.4) Pri 60°C je parni tlak čistega benzena $51,3\text{ kPa}$ in čistega toluena $18,5\text{ kPa}$. Napišite enačbo za celotni parni tlak v odvisnosti od sestave tekoče faze (vrelna krivulja) in v odvisnosti od sestave pare (kondenzacijska krivulja). Narišite diagram parnih tlakov (p - x diagram). Kakšna sta parcialna tlaka benzena in toluena ter njuna množinska deleža v pari, če imamo v raztopini množinski delež toluena $0,60$?

Rešitev:

$$p = p_1 + p_2 = x_1 p_1^* + x_2 p_2^* = x_1 p_1^* + (1 - x_1) p_2^* \quad \text{benzen je komponenta 1, toluen je 2}$$

$$p = p_2^* + x_1 (p_1^* - p_2^*)$$

$$p = \frac{p_1^* p_2^*}{p_1^* + (p_2^* - p_1^*) y_1}$$



Pri $x_1 = 0,60$ je $p_1 = 0,60 \cdot 18,5 \text{ kPa} = 11,1 \text{ kPa}$

$$p_2 = 0,40 \cdot 51,3 \text{ kPa} = 20,5 \text{ kPa}$$

$$p = p_1 + p_2 = 31,6 \text{ kPa}$$

$$y_1 p = p_1$$

$$y_1 = \frac{11,1 \text{ kPa}}{31,6 \text{ kPa}} = 0,351$$

$$y_2 = \frac{20,5 \text{ kPa}}{31,6 \text{ kPa}} = 0,649$$

9. Kemijsko ravnotežje

9.1) Izračunajte in izrazite ravnotežno konstanto za reakcijo sinteze amoniaka



Rešitev:

$$\Delta_r G^0 = 2 \cdot \Delta_f G^0(NH_3, pl) - 1 \cdot \underbrace{\Delta_f G^0(N_2, pl)}_0 - 3 \cdot \underbrace{\Delta_f G^0(H_2, pl)}_0$$

$$\Delta_r G^0 = 2 \cdot \Delta_f G^0(NH_3, pl) = 2 \cdot (-16,5 kJ/mol) = -33 kJ/mol$$

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K$$

$$\ln K = -\frac{\Delta_r G^0}{RT} = \frac{-(-33000 \frac{J}{mol})}{8,314 \frac{J}{mol \cdot K} \cdot 298 K} = 13,32$$

$$K = 6,09 \times 10^5$$

$$K = \frac{a_{NH_3}^2}{a_{N_2} \cdot a_{H_2}^3} = 6,09 \times 10^{-5}$$

$$K = 6,09 \cdot 10^{-5}$$

$$K = \frac{\left(\frac{f_{NH_3}}{p^0}\right)^2}{\left(\frac{f_{N_2}}{p^0}\right) \left(\frac{f_{H_2}}{p^0}\right)^3}$$

Pri nizkem tlaku so plini idealni:

$$K = \frac{\left(\frac{p_{NH_3}}{p^0}\right)^2}{\frac{p_{N_2}}{p^0} \cdot \left(\frac{p_{H_2}}{p^0}\right)^3}$$

9.2) Standardna Gibbsova reakcijska energija za razgradnjo vode je $118,08 \text{ kJ mol}^{-1}$ pri temperaturi 2300 K : $\text{H}_2\text{O}(g) \rightleftharpoons \text{H}_2(g) + \frac{1}{2}\text{O}_2(g)$. Kakšna je stopnja disociacije vode pri 2300 K in tlaku 1 bar ?

Rešitev:

$$\ln K = -\frac{\Delta_r G^0}{RT} = \frac{-118080 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{molK}} \cdot 2300 \text{K}}$$

$$K = 2,08 \times 10^{-3}$$

	H_2O	H_2	O_2
Začetna množina	n	0	0
Sprememba do ravnotežja	$-n \cdot \alpha$	$n \cdot \alpha$	$+\frac{n\alpha}{2}$
Množina v ravnotežju	$(n - n \cdot \alpha)$	$n \cdot \alpha$	$+\frac{n\alpha}{2}$
Parcialni tlak	$\left(\frac{1-\alpha}{\left(1+\frac{\alpha}{2}\right)} \right) \cdot p$	$\left(\frac{\alpha}{\left(1+\frac{\alpha}{2}\right)} \right) \cdot p$	$\left(\frac{\frac{\alpha}{2}}{\left(1+\frac{\alpha}{2}\right)} \right) \cdot p$

$$p_A = x_A \cdot p$$

$$x_A = \frac{n_A}{\sum n_i}$$

$$\sum n_i = (n - n\alpha) + n\alpha + \frac{n\alpha}{2}$$

$$\sum n_i = n \left(1 + \frac{\alpha}{2} \right)$$

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n(1-\alpha)}{n \left(1 + \frac{\alpha}{2} \right)}$$

$$K = \frac{a_{\text{H}_2} a_{\text{O}_2}^{1/2}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p^0} \right) \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p^0} \right)^{1/2}}{\left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p^0} \right)} = \frac{\alpha^{3/2} \left(\frac{p}{p^0} \right)^{1/2}}{(1-\alpha)(2+\alpha)^{1/2}}$$

$$\text{Ker je } \alpha \ll 1 \Rightarrow K = \frac{\alpha^{3/2} \left(\frac{p}{p^0} \right)^{1/2}}{(2)^{1/2}}$$

$$\alpha = (2^{1/2} K)^{2/3} = (2^{1/2} 2,08 \cdot 10^{-3})^{2/3} = 0,0205$$

$$\alpha = 0,0205$$

Približno 2,05 % vode se bo razgradilo.

9.3) Za reakcijo $H_2O(g) \rightleftharpoons H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$ je $\Delta_r G^0(2000K) = 135,2 kJ/mol$. Skozi cevni reaktor pri tej temperaturi prehaja vodna para pri tlaku 200 kPa. Izračunajte množinski delež kisika, ki je prisoten pri izhajajočem plinu!

(**Rešitev:** $X(O_2) = 0,00221$)

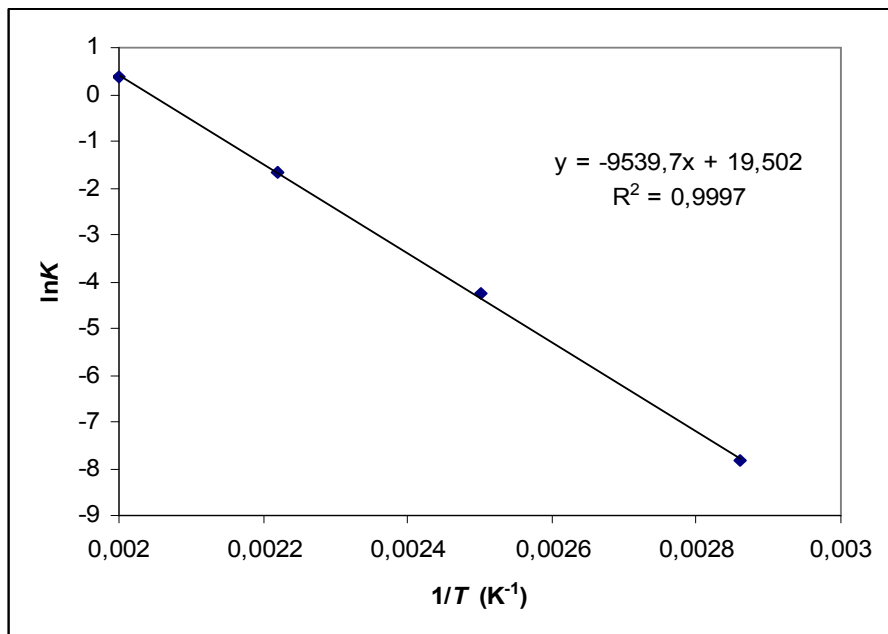
9.4) Imamo reakcijo $Ag_2CO_3(s) \rightleftharpoons Ag_2O(s) + CO_2(g)$. Zanja so podane konstante ravnotežja pri različnih temperaturah:

T / K	350	400	450	500
K	$3,98 \times 10^{-4}$	$1,41 \times 10^{-2}$	$1,86 \times 10^{-1}$	1,48

Izračunajte standardno reakcijsko entalpijo za ta razpad!

Rešitev:

$\ln K$	-7,829	-4,262	-1,682	0,392
$\frac{1}{T} / K^{-1}$	0,00286	0,00250	0,00222	0,00200



$$\operatorname{tg} \alpha = -\frac{\Delta_r H^0}{R} = -9539,7 \text{ K}$$

$$\Delta_r H^0 = 79,31 \text{ kJ mol}^{-1}$$

9.5) Za reakcijo $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$ je vrednost ravnotežne konstante 0,15 pri temperaturi 298 K. Izračunajte vrednost K pri 100°C! Podane so še: $\Delta_f H^0(\text{NO}_2, \text{g}) = 33,18 \text{ kJ/mol}$ in $\Delta_f H^0(\text{N}_2\text{O}_4, \text{g}) = 9,16 \text{ kJ/mol}$.

Rešitev:

$$\Delta_r H^0 = 2 \Delta_f H^0(\text{NO}_2, \text{g}) - \Delta_f H^0(\text{N}_2\text{O}_4, \text{g}) = (2 \cdot 33,18 - 9,16) \text{ kJ/mol} = 57,20 \text{ kJ/mol}$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta_r H^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = -\frac{57200 \text{ J/mol}}{8,314 \text{ J/mol K}} \left(\frac{1}{373 \text{ K}} - \frac{1}{298 \text{ K}} \right) = 4,642$$

$$\frac{K_2}{K_1} = 103,75 \quad K_2 = 15,56$$

$$K_2 = 15,56$$

9.6) Pri temperaturi 600 K je za reakcijo $\text{CO(g)} + 2 \text{H}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH(g)}$ ravnotežna konstanta $K=1,0 \cdot 10^{-4}$. Kolikšna je K_x za reakcijo pri enaki temperaturi in ravnotežnem tlaku 10 MPa?

Rešitev:

$$K = \frac{a_{\text{CH}_3\text{OH}}}{a_{\text{CO}} a_{\text{H}_2}^2} = \frac{\frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}}}{p^0}}{\frac{p_{\text{CO}}}{p^0} \left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p^0}\right)^2} = \frac{x_{\text{CH}_3\text{OH}} \frac{p}{p^0}}{x_{\text{CO}} \frac{p}{p^0} \left(x_{\text{H}_2} \frac{p}{p^0}\right)^2} = K_x \left(\frac{p}{p^0}\right)^{-2}$$

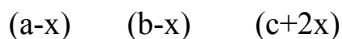
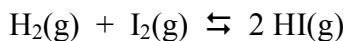
$$K_x = K \left(\frac{p}{p^0}\right)^2 = K \left(\frac{10 \cdot 10^6 \text{ Pa}}{10^5 \text{ Pa}}\right)^2 = 1,0$$

$$K_x = 1,0$$

9.7) Pri normalnih pogojih zmešamo 22,13 cm³ H₂ s 16,18 cm³ I₂ in imamo v ravnotežju 25,72 cm³ HI. Za reakcijo $\text{H}_2\text{(g)} + \text{I}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2 \text{HI(g)}$ določite konstanto ravnotežja!

Rešitev:

$$K = \frac{a_{\text{HI}}^2}{a_{\text{H}_2} a_{\text{I}_2}} = \frac{\left(\frac{p_{\text{HI}}}{p^0}\right)^2}{\left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p^0}\right) \left(\frac{p_{\text{I}_2}}{p^0}\right)}$$



$$p_{\text{HI}} = x_{\text{HI}} p \quad \sum n_i = a - x + b - x + c + 2x = a + b + c$$

$$K = K_x \left(\frac{p}{p^0} \right)^{\sum \nu_i} = \frac{\left(\frac{2x+c}{a+b+c} \right)^2 \left(\frac{p}{p^0} \right)^0}{\left(\frac{a-x}{a+b+c} \right) \left(\frac{b-x}{a+b+c} \right)} = \frac{4x^2 + 4xc + c^2}{(a-x)(b-x)}$$

Začetne množine snovi:

$$n_{H_2} = \frac{pV}{RT} = \frac{22,18 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot 1,013 \cdot 10^5 \text{ Nm}^{-2}}{8,314 \text{ Nm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 273,15 \text{ K}} = 9,88 \cdot 10^{-4} \text{ mol} = a$$

$$n_{I_2} = 7,22 \cdot 10^{-4} \text{ mol} = b$$

V ravnotežju:

$$n_{HI} = 1,148 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = c + 2x; \quad c = 0 \quad \Rightarrow \quad x = 5,74 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Konstanta ravnotežja:

$$K = \frac{4x^2 + 4xc + c^2}{(a-x)(b-x)}$$

$$K = \frac{4(5,74 \cdot 10^{-4} \text{ mol})^2}{(9,88 \cdot 10^{-4} - 5,74 \cdot 10^{-4}) \text{ mol} (7,22 \cdot 10^{-4} - 5,74 \cdot 10^{-4}) \text{ mol}} = \frac{1,317 \cdot 10^{-6}}{6,127 \cdot 10^{-8}} = 21,49$$

$$K = 21,49$$

9.8) Za reakcijo $2\text{HI}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$ znaša konstanta ravnotežja $K_c = 3,8 \times 10^{-2}$ pri 901 K. V posodo s prostornino 1 dm^3 damo 31,975 g HI, 0,5 g H_2 in 63,450 g I_2 in pustimo, da se vzpostavi ravnotežje. Kolikšno množino H_2 moramo odvzeti iz ravnotežne zmesi, da bi ravnotežna koncentracija I_2 znašala $0,120 \text{ mol dm}^{-3}$?

Rešitev:

Začetne koncentracije snovi:

$$c(\text{HI}) = \frac{n(\text{HI})}{V} = \frac{m(\text{HI})}{M(\text{HI}) \times V} = \frac{31,975 \text{ g mol}}{127,9 \text{ g} \times 1 \text{ dm}^3} = 0,25 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

$$c(\text{H}_2) = \frac{n(\text{H}_2)}{V} = \frac{m(\text{H}_2)}{M(\text{H}_2) \times V} = \frac{0,5 \text{ g mol}}{2 \text{ g} \times 1 \text{ dm}^3} = 0,25 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

$$c(\text{I}_2) = \frac{n(\text{I}_2)}{V} = \frac{m(\text{I}_2)}{M(\text{I}_2) \times V} = \frac{63,45 \text{ g mol}}{253,8 \text{ g} \times 1 \text{ dm}^3} = 0,25 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$



$$Q_c = \frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2} = \frac{0,25 \times 0,25}{0,25^2} = 1 > K_c = 3,8 \times 10^{-2} \Rightarrow \text{ravnotežje se vzpostavi z}$$

nastajanjem HI.

	HI	H ₂	I ₂
začetne koncentracije	0,25	0,25	0,25
ravnotežne koncentracije	0,25 + 2x	0,25 - x	0,25 - x

$$K_c = \frac{([\text{H}_2]/c^0)([\text{I}_2]/c^0)}{([\text{HI}]/c^0)^2}, \text{ kjer je } c^0 = 1 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$K_c = \frac{(0,25 - x) \cdot (0,25 - x)}{(0,25 + 2x)^2} = 3,8 \cdot 10^{-2}$$

$$\frac{(0,25 - x)}{(0,25 + 2x)} = 0,195$$

$$0,25 - x = 0,049 + 0,39x$$

$$1,39x = 0,201$$

$$x = \frac{0,201}{1,39} = 0,145$$

Ravnotežna zmes:

$$c(\text{HI}) = 0,25 + 2x = 0,25 + 2 \cdot 0,145 = 0,54 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

$$c(\text{H}_2) = 0,25 - x = 0,25 - 0,145 = 0,105 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

$$c(\text{I}_2) = 0,25 - x = 0,25 - 0,145 = 0,105 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

Vzpostavi se novo ravnotežje po Le Chatelierovem principu, ko iz ravnotežne zmesi odvzamemo vodik:

	HI	H ₂	I ₂
ravnotežne koncentracije	0,54	0,105	0,105
nove ravnotežne koncentracije	0,54 - 2 × 0,015 = 0,51	0,120 - y	0,120

$$3,8 \cdot 10^{-2} = \frac{(0,120 - y) \cdot 0,120}{0,51^2}$$

$$0,038 \cdot 0,51^2 = 0,120 \cdot (0,120 - y)$$

$$y = 0,120 - \frac{0,038 \cdot 0,51^2}{0,120} = 0,038$$

Iz ravnotežne zmesi moramo odvzeti 0,038 mol H₂.

9.9) Izračunajte sestavo pri 1000 K za ravnotežje $\text{C(s)} + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{CO}(\text{g})$.
Ravnotežni tlak je 50 kPa in konstanta ravnotežja $K = 1,73$.

Rešitev:

$$K = \frac{a_{\text{CO}}^2}{a_{\text{C}} \cdot a_{\text{CO}_2}} = \frac{\left(\frac{p_{\text{CO}}}{p^0}\right)^2}{\left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p^0}\right)} \quad p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2} = p \quad p_{\text{CO}} = 50 \text{ kPa} - p_{\text{CO}_2}$$

$$K = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2} \cdot p^0} = \frac{(50 \text{ kPa} - p_{\text{CO}_2})^2}{p_{\text{CO}_2} \cdot p^0}$$

$$1,73 p_{\text{CO}_2} \cdot 100 = 2500 - 100 p_{\text{CO}_2} + p_{\text{CO}_2}^2$$

$$p_{CO_2}^2 - 273 p_{CO_2} + 2500 = 0$$

$$p_{CO_2} = 9,5 \text{ kPa}$$

$$p_{CO} = 40,5 \text{ kPa}$$

$$p_{CO_2} = x_{CO_2} p \quad x_{CO_2} = \frac{9,5 \text{ kPa}}{50 \text{ kPa}} = 0,19 ; \quad 19 \text{ vol.\% CO}_2 \quad \text{in} \quad 81 \text{ vol.\% CO}$$